

研究タイトル： 脂肪族炭化水素の求核置換反応における機構の解明



氏名： 辻 豊 / TSUJI Yutaka E-mail: tsuji@kurume-nct.ac.jp

職名： 教授 学位： 博士（理学）

所属学会・協会： 日本化学会

キーワード： 有機化学, 反応機構, 有機合成

技術相談 有機化学, 反応機構, 有機合成

提供可能技術：

研究内容： 脂肪族炭化水素の求核置換反応における機構の解明

1. 研究の背景

脂肪族炭化水素に結合した塩素や臭素などは別の原子団に置き換えることができます。

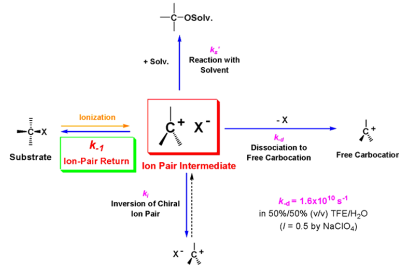
この反応は求核置換反応と呼ばれ、有機合成上重要な反応の一つとされています。

反応が進行していく過程において、電荷を持った中間体が生成する場合があります。

初めにできる中間体はイオン対中間体と呼ばれ、下の図に示すような 1) 生成物生成, 2) フリーイオンへの解離, 3) イオン対が位置を変換する反応, 4) もとの気質に戻る反応, を起こすと考えられます。

この炭素陽イオンがどのような反応を行うのかについて研究しています。

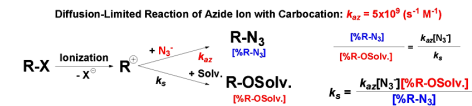
Reaction of Ion Pair Intermediate



2. 研究課題

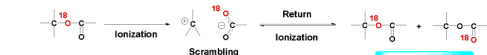
代表的な方法として、特にイオン化の起こりやすい溶媒 (50:50(v/v)2,2,2-トリフルオロエタノール/水 ($l = 0.5$ by NaClO_4)) を選択し、その中にアジドイオンを共存させ、生成物を解析することにより、炭素陽イオンと溶媒との速度を求める方法 (アジドクロック) や、2) カルボキシラートやスルフォナートなどの酸素を有する脱離基を用い、脱離基内の特定酸素を同位体で標識し、その交換反応を追跡したり (18O-スクランプリング法)、3) 光学活性な基質のラセミ化を追跡したりすることにより、定量的に議論しています。

Determination for Rate Constants of Carbocation with Solvent (Azid Clock)

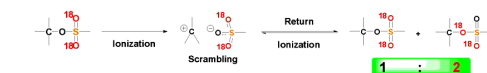


Detection Method for Ion-Pair Return

¹⁸O-Scrambling in Carboxylate



¹⁸O-Scrambling in Sulfonate



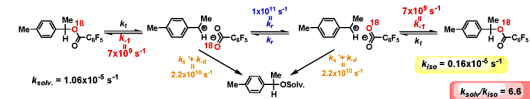
上の図には、アジドクロックと 18O-スクランプリング法を示しています。

3. これまでの研究成果

安定な炭素陽イオンを生成する基質として 1-(4-Methylphenyl)ethylPentafuorobenzate を選択し、解析を行ったところ、下の図に示すように、イオン対中間体からもとの基質に戻る速度と、イオン対において、炭素陽イオンと脱離基の陰イオンが位置を返る反応の速度を求めることに成功しました。

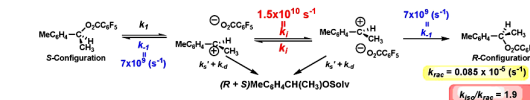
Result of 1-(4-Methylphenyl)ethyl Pentafuorobenzate

Isomerization of Alkoxy¹⁸O Labeled Pentafuorobenzate



Tsuji, Y.; Mori, T.; Richard, J. P.; Amyes, T. L.; Fujio, M.; Tsuno, Y.; *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1237-1240.

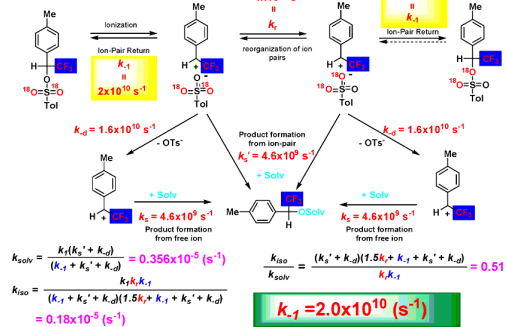
Isomerization of Pentafuorobenzate with S-Configuration



Tsuji, Y.; Mori, T.; Toteva, M. M.; Richard, J. *Phys. Org. Chem.* **2003**, *16*, 484-490.

不安定な炭素陽イオンを生成する基質として、1-(4-Methylphenyl)-2,2,2-trifluoroethyl Tosylate を選択し、解析を行ったところ、下の図に示す結果が得られました。

Rate Constant for Ion Pair Return



4. 参考文献

REACTION OF ION-PAIR INTERMEDIATES OF SOLVOLYSIS. The Chemical Record, Vol. 5, 94-106 (2005).

提供可能な設備・機器：

名称・型番（メーカー）