

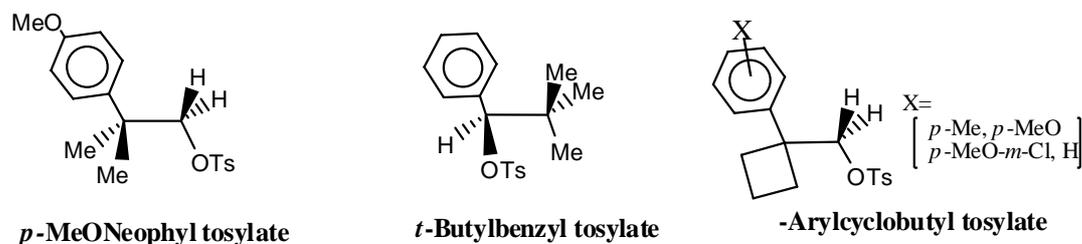
ソルボリシス反応の溶媒効果解析における溶媒系分散と電荷の非局在化との関係

(高知大理¹・九大先導研²) 藤山 亮治¹・藤尾 瑞枝²

¹高知大学理学部物質科学科(〒780-8520 高知市曙町2丁目5-1)

²九州大学先導物質化学研究所(〒812-8581 福岡市東区箱崎6-10-1)

【緒言】 有機反応機構研究における遷移状態の構造や挙動の情報は非常に大切で欠くことのできない情報である。我々は、隣接基関与の基質のソルボリシス反応における溶媒効果の解析から隣接基関与による電荷の非局在化について、Winstein-Grunwald 式の拡張式である都野・藤尾式 ($\log(k/k_{80E})=m_c Y_{OTs}+m Y$) から求められる基質の電荷の非局在化の程度を表すと提案されている M 値と *ab initio* 分子軌道計算から計算される電荷との関係を β -ケイ素化合物のソルボリシス反応を対象に研究し報告してきた。これまでの β -ケイ素化合物の結果では、分子軌道計算による電荷は基質構造の脱離基(3,5-dinitrobenzoate)を OH で代用し、さらに脱離基とケイ素基部分が 180° の位置にある *anti* 型、脱離基とケイ素基部分が隣り合った *gauche* 型の最適化構造との加重平均した電荷を用いて、中間体のカチオンの最適化構造との電荷の差によって計算したケイ素基部分の電荷変化量がソルボリシス反応速度定数の溶媒効果解析から求められた M 値と種々のケイ素化合物に対してよい 1 つの相関線を与えた。さらにこの電荷の非局在化に関する議論を広げるため、図の 電子関与の β -アリアルアルキル化合物に対する研究を行い、隣接基関与が異なる β -ケイ素化合物(電子関与)と β -アリアルアルキル化合物(電子関与)における関与基の電荷変化量とソルボリシス反応速度定数の溶媒効果解析から求められた M 値の相関関係について調べたので報告する。



【方法】及び【結果】 ソルボリシス反応基質の構造は脱離基部分を OH 基に変えて gaussian プログラムを用いて B3LYP/6-31G*レベルでのそれぞれの配座での最適化構造を、また原子の電荷は CHelpG 法を用いて計算した。

β -ケイ素化合物では陽電荷がケイ素基部分へ流れるのに対し、 β -アリアルアルキル化合物では直接 Ar 基に流れることが電荷の非局在化に関与している。このため上述の C-C 回転に加え、Ar 基の回転を考慮して電荷の非局在化を検討した。C-C 回転に加えて Ar 基の配座を考慮した計算を行い得られた電荷の加重平均から Ar 基部分の電荷量の変化量とソルボリシス反応の溶媒効果解析から求められた M 値の相関は Ar 基の回転を考慮したことにより改善し、さらに β -ケイ素化合物も含めた全体の相関も向上した。この結果から、少なくとも 電子関与の β -ケイ素化合物と 電子関与の β -アリアルアルキル化合物に関して、 M 値は電荷の安定化機構や関与基の構造に依存していない電荷の非局在化を表していると推定される。