

有機求核置換反応における溶媒効果

—ラウリルクロライドと水硫化ナトリウムの反応を中心として—

Solvent Effects on Organic Nucleophilic Substitution Reactions
—based on the Reaction of Lauryl Chloride with Sodium Hydrogensulfide—

浅原 照三*・妹尾 学*・新井 健*

Teruzo ASAHARA, Manabu SENŌ and Takeshi ARAI

ラウリルクロライドと水硫化ナトリウムとの反応でラウリルメルカプタンが生成するが副反応でチオエーテルも生成する。それぞれの生成反応は溶媒によって著しく変化する。そこで反応型との関連において反応におよぼす溶媒効果について考察した。

1. 緒 言

アルキルメルカプタンの合成法には数例があるが、収率および操作の点から表題の方法によるのが最も有利と考えられる。従来この方法による場合溶媒としてエタノール、ブタノールなどのアルコール類が用いられ、副反応生成物であるジアルキルスルフィド（チオエーテル）が多量に生成するため、反応系に硫化水素を吹き込むなどして副反応をおさえる方法がとられてきた。著者ら¹⁾はラウリルクロライドと水硫化ナトリウムの反応において数種の水に可溶性溶媒の効果を検討して、その結果ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルスルホキシド (DMSO) を溶媒に用いると副反応が著しく抑制できることを見いだした。

ラウリルクロライド (RX) と水硫化ナトリウム (NaSH) との反応は二分子求核置換反応 (S_N2 反応) と考えられる。一般に極性非プロトン溶媒中における S_N2 反応の速度は、プロトン溶媒中で行なった場合の約 10⁶ 倍大きい²⁾。これは求核試薬であるアニオンが極性非プロトン溶媒中ではプロトン溶媒中ほど強く溶媒和されていないため、アニオンの求核性が大きいことによるのである。すなわち、S_N2 反応では分極した基質 R^{δ+}-X^{δ-} の電子密度の小さい R^{δ+} へのアニオン HS⁻ の攻撃が律速段階であるから、攻撃する側の HS⁻ が溶媒和されていない方が、溶媒和されているときよりも脱溶媒和エネルギーだけ活性化エネルギーが小さくてすむわけである。このように S_N2 反応を有利に進めるための主要な支配因子は攻撃するアニオンが溶媒和されず活性であることであるが、そのほかに基質 RX の分極を大きくすること、遷移状態への溶媒和による活性化エネルギーの低下、脱離基 X への溶媒和なども速度に影響する。また本反応において生成したメルカプタンが酸化されてチオエーテルを生成するような副反応を抑制することを考慮した上で、目的とするメルカプタンを選択的に合成しようとするためには、副反応におよぼす溶媒の効果にも注目しなければならない。そこで実験結果を解釈するのに必要なデータを集めて表題の反応について考察し、有機反応に

おける溶媒効果を考える一助にしたいと思う。

2. 溶媒の種類とメルカプタン収率

表 1 からメルカプタン収率は溶媒の種類によって著しく異なることが明らかである。反応中の溶液の状態はアセトニトリル (AcCN)、エチレングリコール (EG)、ジ

表 1 実験条件^{a)} と結果

溶 媒	溶媒の特性					RSH 収率 (%) ^{b)}	RSR 収率 (g)
	双極子能率 (D) ^{a)}	誘電率 (ε) ^{a)}	E _T 値 (kcal/mol) ^{a)}	NaSH 溶解性	RCI 溶解性		
DMSO	3.9	48.9	45.0	○	少々分散	91.2	8.5
AcCN	3.93	38.8	46.0	×	×	35.3	19.6
EG	2.20	38.7	56.3	○	×	~2	~2
DMF	3.82	36.7	43.8	○	かなり安定分散	96.8	4.5
MeOH	1.706	31.8	55.5	○	少々分散	33.5	19.1
EtOH	1.69	25.8	51.9	○	○	78.0	28.1
1,4-DOX	0.0	2.3	36.0	×	○	~0	~0

a) 溶媒 300 ml, NaSH 40% 水溶液 1 mol (ただし DMSO の場合 0.75 mol), ラウリルクロライド 0.5 mol, 温度 75~83°C, 反応時間 4 時間。b) 対理論収率 (EtOH, DMF, DMSO 以外は留出物は Beilstein 反応陽性で未反応クロライドが存在する)。

オキサン (DOX)、無溶媒の場合は 2 層であり、他の場合は乳化状態である。未反応ラウリルクロライドの回収されたこと、塩化ナトリウムの析出が認められなかったことから、EG, DOX, 無溶媒のときは反応はほとんど進行しないと思われる。表 1 の結果から極性非プロトン溶媒である DMSO, DMF はメルカプタン生成反応を促進し、プロトン溶媒のうち EG はほとんど促進効果がなく、メタノール (MeOH) はかなりのプロトン供与性をもつことが知られている³⁾ AcCN と同程度であるが、特に注目しなければならないのはプロトン溶媒であるエタノール (EtOH) のメルカプタン収率がかなりよく、ラウリルクロライドの変化率も DMSO の場合より大きいことである (図 1)。またチオエーテルの生成はプロトン溶媒で促進されることが明らかである。

本反応のように水が存在する系では、極性非プロトン溶媒がプロトン溶媒にくらべて著しく反応速度を大きくするとはいえず、一方プロトン溶媒では副反応をとまなうとはいえ、メルカプタンの生成が副反応にくらべな

* 東京大学生産技術研究所第 4 部

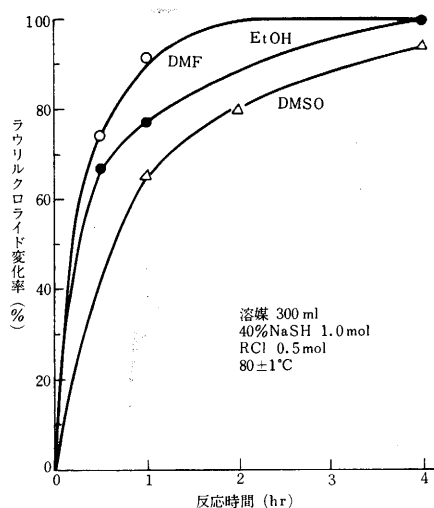


図 1 ラウリルクロライドの変化率

お優先している。

3. 溶媒の性質と収率

多くの反応で誘電率など溶媒の特性値と反応速度との間に理論的な相関関係が得られている⁶⁾が、表 1 からメルカプタン収率と溶媒の誘電率、双極子能率、イオン化能力とは関係してないことが明らかである。さて誘電率の大きい溶媒は極性が大きいということができ、(D-1)/(2D+1) と logk とは EtOH-水、アセトン-水といった混合溶媒では相関関係が成立つ⁷⁾が、一般には構造および誘電率の異なる溶媒間では直線関係は成立しないのである⁸⁾。通常は溶媒和力の強い成分の性質が優先的に現われ⁹⁾、これは溶液中における一成分の選択的溶媒和(selective solvation)あるいは特殊溶媒和(specific solvation)の結果である¹⁰⁾¹¹⁾。そして溶媒の化学構造によって選択的溶媒和がさまざまに現われ¹¹⁾、極端な場合には C≡N 基と DMSO が 1 対 1 の specific solvated complex を形成する¹²⁾。このように選択的溶媒和が溶媒によって異なるために、溶媒のもつ誘電率(bulk dielectric constant)と、反応速度や平衡¹³⁾¹⁴⁾に見合う実効的な誘電率(micro dielectric constant)とを区別して考えなければならぬ¹⁵⁾。

また、イオン化能力の大きい溶媒の場合には誘電率は溶媒の極性を表わす尺度とならない⁷⁾。そこで溶媒のイオン化能力を実際の姿に近い状態でランクする方法が提案され、たとえば Y 値¹⁶⁾、logk_{ion}¹⁷⁾、X 値¹⁸⁾、Ω 値¹⁹⁾、S 値²⁰⁾、E_T 値²¹⁾、Z 値⁷⁾、χ 値²²⁾などが溶媒の極性パラメータ(solvent polarity parameters)と呼ばれている。これらの値の間には互いに相関関係が見いだされているが、反応機構や律速段階への溶媒の関与の仕方の違い、溶媒や溶質の構造の違いなどによってこれらの値と反応速度との間に比例関係の存在しない場合も多い。表 1 の結果もこのようなことを反映している。したがって表 1

の結果を解釈するには反応機構や選択的溶媒和を考慮しなければならない。

以下において、おもに DMSO, DMF, EtOH の結果についての溶媒の作用の様子を概観してみる。

4. 反応型と溶媒和

基質 RX が溶媒の作用でイオンに解離したとき、溶媒が主としてカチオン R⁺ かアニオン X⁻ のいずれに働きかけるかによって溶媒を分類すると表 2 のようになる⁸⁾²³⁾²⁴⁾。当然のことながら RX のイオン化と解離の程度によって溶媒和数、溶媒和の強さなども異なってくるし、溶媒によっては S_N1 と S_N2 反応が同時におこったりあるいはその中間状態が存在する²⁵⁾場合があるので、この分類は定性的なものではあるが、溶媒和の概念を十分に表わしていて便利である。

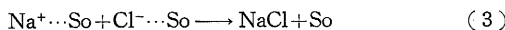
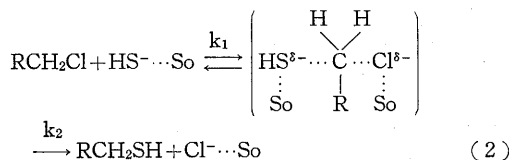
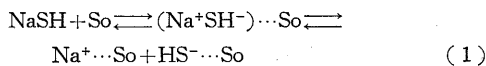
表 2 溶媒和の型と名称

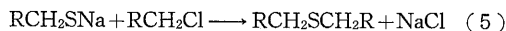
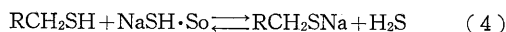
型 式	名 称	溶 媒
(a)RX ⇌ R ⁺ S + X ⁻ S	二元的溶媒和	水, アルコール, カルボン酸
(b)RX ⇌ R ⁺ + X ⁻ S	求電子の溶媒和	SO ₂ , H ₂ SO ₄
(c)RX ⇌ R ⁺ S + X ⁻	求核の溶媒和	アセトン, DMSO, DMF
(d)RX ⇌ R ⁺ + X ⁻	溶媒和なし	炭化水素, 真空

(S: 溶媒分子)

(a)に属する溶媒としてはいわゆる水酸基溶媒(プロトン溶媒)がある。これらは水酸基の水素による水素結合と酸素の非共有電子対によってアニオンとカチオンの両方に溶媒和して基質のイオン化を促進するので、反応型でいうと S_N1 反応に用いて有利といえる。(b)には求電子性の強い溶媒である liq. SO₂, H₂SO₄ などが含まれ、カチオンは溶媒和されず反応性ととんだ状態にある。(c)には求核性の大きい溶媒である DMSO, アセトンなどのように双極子能率、誘電率が大きいいわゆる極性非プロトン溶媒がある。これらは 1 で述べたように二分子求核置換反応に用いて有利である。(d)の場合は溶媒和のないときで真空中でのイオン化および非極性溶媒中でのイオン化に相当し、イオン化に大きなエネルギーを必要とする。

さて本反応の反応機構は系に水が存在しない場合には次のように考えられる(S₀ は不定数種の溶媒分子を表わす)。ただし (Na⁺SH⁻)...S₀ が内部イオン対か外部イオン対であるか²⁶⁾ははっきりしていない。





一般にイオン対と遊離イオンでは遊離イオンの方が反応性にとんでいる^{23) 24) 27) 28) 29)}から、反応(2)は遊離イオンである方が有利である。そして、弱く溶媒和された状態にある HS^- は求核性が大きいから表2の(c)に属する溶媒すなわち DMSO, DMF が反応を促進することになり、結果もこのことを支持している。しかし脱離基 Cl^- へ強く溶媒和して HS^- の攻撃を助けるならばさらに反応は促進されるはずである。DMSO などの場合は HS^- に溶媒和しにくく、その求核性を大きくしているが、EtOH では HS^- に溶媒和してその求核性を低下させてはいるが脱離基 Cl^- へも強く溶媒和する結果、DMSO などにくらべて副反応はあるにしてもそんなに悪い収率を示していない。すなわち通常は $k_1 > k_2$ であるが脱離基への溶媒和が速度に影響すると $k_1 < k_2$ となる^{30) 31) 32)}ことから、DMSO などの場合には $k_1 > k_2$, EtOH の場合は k_2 がかなり大きいと考えられる。

副反応(5)は $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応と考えられ³³⁾, Wallace らの結果³⁴⁾ から Na^+ の方に溶媒和して求核性の強い RCH_2S^- を生成することが必要であろう。すなわち極性非プロトン溶媒によってチオエーテルの生成が促進されると推定される。しかし実験結果は逆にプロトン溶媒の場合にチオエーテルの生成が著しい。したがって本反応におけるチオエーテルの生成は反応(4)が律速で、 Na^+ に溶媒和しにくいプロトン溶媒によって促進されていると思われる。

しかし実際には表1は系に水が存在する場合の結果であるから混合溶媒系の反応としてももう少しほりさげて考えてみる必要がある。表3の結果から水の影響は明らかであるが、それほどメルカプタン生成速度に大きな差がない。これは表4および DMSO, DMF は電子供与体として水分子と水素結合を形成する能力がある^{32) 35)}ことから、求核性の低い水和 HS^- に対して DMSO, DMF, MeOH, EtOH などは脱水と作用のあることが推定され、系に少量の水が存在しても HS^- の求核性が著しく低下しているとは思われない。この点についてはさらに次章でふれる。

5. アニオンの求核性

$\text{S}_{\text{N}}2$ 反応において極性非プロトン溶媒が常に反応を促進するわけではない³⁶⁾が、一般には促進効果としてアニオンの溶媒和の小さいことがあげられる。Miller ら³⁰⁾は $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応の速度が極性非プロトン溶媒中でプロトン溶媒中の約 10^5 倍大きい理由としてアニオンに対する溶媒和の大きさ、遷移状態の負荷電が分極しているため溶媒和されやすいことをあげ、図2のようにアニオンの溶媒和エネルギーを考えた。

横軸は反応速度が溶媒の水素結合力の減少につれて増

表3 メルカプタン生成に対する水の影響*

$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Cl}$ (mol)	NaSH (mol)	DMF (ml)	RSH収率 (%)	RSR収量 (g)
0.25	無水物 0.325	150	91.4	3.9
0.50	2水塩 0.75	300	74.5	9.7
0.50	40%水 溶液 1.00	300	82.0	6.0

* 80°C, 1時間反応

表4 溶媒と水の混合熱(室温)

溶 媒	溶媒の温度	混合溶液の温度	混合熱*
DMF	14.2°C	28.5°C	14.3
DMSO	21.5	34.6	13.1
AcCN	13.0	12.2	-0.8
EtOH	13.0	21.7	8.7
MeOH	13.6	23.0	9.4
EG	13.6	21.8	8.2
DOX	14.0	20.0	6.0

(溶媒 5ml を試験管にとり 13.5°C の水 5ml を加えてすばやく上下に5回振とう後に混合溶液の温度を測定した)

* (混合溶液の温度) - (溶媒の温度)

加すること³⁷⁾からアニオンの溶媒和エネルギーの大きさの順であり、これは極性非プロトン溶媒中ではアニオンが大きくなるとその求核性は減少する³⁸⁾ことを反映している。つまり図2から EtOH は HS^- に DMSO などより強く溶媒和する結果、原系における HS^- の自由エネルギーは EtOH 中で小さく、遷移状態から Cl^- の脱離に対しては EtOH がより強く働きかけることが知られる。ところで、 Cl^- は MeOH と強く溶媒和し³⁰⁾, $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応において MeOH は水素結合によって遷移状態と強く相互作用することが知られている^{37) 39)}ことから、小さなアニオン Cl^- を含む遷移状態に対する溶媒和力は DMSO などよりもプロトン溶媒の EtOH の方が大きいであろう。

さて、アニオンと MeOH との水素結合の大きさはアニオンの原子がかさ高くなると弱くなる⁴⁰⁾。アニオンの大きさ(イオン半径)は $\text{HS}^- (2.0 \text{ \AA}) > \text{Cl}^- (1.81 \text{ \AA})$ である⁴¹⁾。また 80%EtOH 中でのアニオンの求核性は $\text{HS}^- > \text{Cl}^-$ である⁴²⁾。アニオンの分極率と求核性^{43) 44)}からもプロトン溶媒中でのアニオンの求核性は $\text{HS}^- > \text{Cl}^-$ である。したがってプロトン溶媒のアニオンに対する溶媒和エネルギーは Miller らのアニオンの溶媒和の説明³⁰⁾ から $\text{Cl}^- > \text{HS}^-$ であり、極性非プロトン溶媒の場合はこの逆でプロトン溶媒にくらべて溶媒和エネルギーは小さいと考えられる。一方 NaSH は EtOH よりも MeOH によくとけること、 Na^+ への溶媒和は EtOH の方が大きい³⁴⁾ことから MeOH の方が HS^- に溶媒和しやすいといえる。また、Pearson らの酸塩基の硬さやわらかさの考え^{45) 46)}を拡張すれば、分極しにくく電気陰性度の大きい硬い塩基である Cl^- は、より硬い酸である EtOH などプロトン溶媒と、一方分極しやすく電気陰性度の小さいやわらかい塩基である HS^- は、よりやわらかい酸である DMSO など極性非プロトン溶媒とよく溶媒和すること

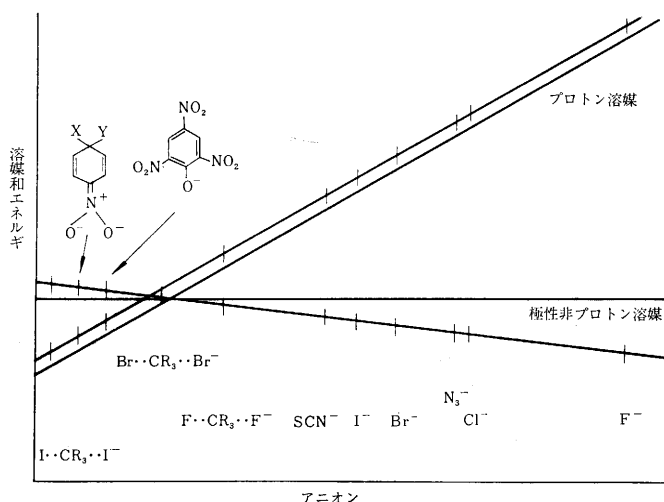


図2 プロトンおよび極性非プロトン溶媒中のアニオンの相対的溶媒和

が考えられる。

さて、表5から明らかなように、反応系に水が 3.04 mol 存在していても DMF 量の増加にもなって反応速度は著しく大きくなった。また表6からも DMF の反

表5 DMF 量と収量の関係

DMF ml(mol)	RSR収量(g)	RSR収量(g)	RSR収率(%)
86(1.24)	13.7	3.7	13.5
186(2.65)	87.5	6.9	86.5
300(3.88)	93.5	6.5	92.4

(NaSH 40%水溶液 91.1 g, ラウリルクロライド 0.5 mol, NaSH/RCl=1.3(mol/mol), 79~81°C, 2時間反応)

表6 EtOH-DMF 混合溶媒と収率の関係

EtOH (mol)	DMF (mol)	RSR収量(g)	RSR収量(g)	RSR収率(%)
5.2	0.0	59.7	34.2	58.9
5.2	0.5	65.1	21.0	64.3
5.2	1.0	73.9	18.6	73.0
5.2	2.0	75.1	15.3	74.3

(NaSH 40% 水溶液 91.1 g, ラウリルクロライド 0.5 mol, NaSH/RCl=1.3(mol/mol), 80~81.3°C, 2時間反応)

応促進効果は明らかであり、DMF はチオエーテルの生成を抑制している。たとえば、アミド系の溶媒は 5% 以下の濃度で触媒的に働くことが知られている⁴⁷⁾⁴⁸⁾が、本反応のように水が存在する場合には水和 HS⁻ からの脱水和に用いられる以上の過剰の溶媒を必要とする。そこで Kingsbury の考え³²⁾から、ROH を水または EtOH とすると、たとえば次の平衡の存在が推定される。

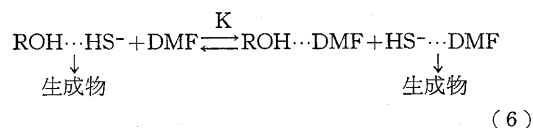


表6において DMF 添加量が 1 mol から 2 mol にな

ってもメルカプタン収率は飽和状態に達している。一方チオエーテルの生成量は DMF 添加量の増大にもなって減少している。このことから添加した DMF は Na⁺ に溶媒和してチオエーテルの副成をおさえてはいるが、メルカプタン収率には著しい影響を与えていないことがわかる。したがって、EtOH と DMF との混合熱がほとんどないことから、(6)における K の値は ROH が水の場合に比して EtOH の場合にはあまり大きくないと思われる。

以上のことは次の事実からも説明されよう。S_N2 反応において溶媒 DMSO に 1~2 M の水を添加してもアニオンの反応性は著しくは減少しないことが知られている⁴⁹⁾。Parker は極性非プロトン溶媒(ジメチルアセトアミド, DMAc)にプロトン溶媒を添加した場合の影響を検討し

表7 CH₃I+Cl⁻→CH₃Cl+I⁻(0°C, DMAc) におけるプロトン供与体(1.0 M)の影響

プロトン供与体	10 ³ k ₂	k ₀ /k ₂ ^{a)}	プロトン供与体	10 ³ k ₂	k ₀ /k ₂ ^{a)}
—	95	1	C ₆ H ₅ CO ₂ H	4.60	19.6
C ₆ H ₆	94	1	C ₆ H ₅ SH	2~3 ^{b)}	40
D ₂ O	24.6	2.8	C ₆ H ₅ OH	1.07	85.7
H ₂ O	23.0	3.1	p-NO ₂ PhOH	0.22	431
C ₆ H ₅ NH ₂	10 ^{b)}	9	CH ₃ OH ^{c)}	1.20	79
CH ₃ OH	4.66	19.2			

a) DMAc 中の k₀=9.5×10⁻⁴/mol.sec. b) プロトン供与体が CH₃I と反応するので正確な値ではない。c) [CH₃OH]=2 M.

て表7の結果を得た⁵⁰⁾。Cl⁻、プロトン供与体、DMAc との間にさまざまな相互作用が考えられるので、結果を定量的に説明するのは困難である。たとえば、水中でのプロトン供与体の酸性度および非プロトン溶媒中での水素結合の形成能との関係⁵¹⁾を適用できない。DMAc とプロトン供与体は 1対1の specific hydrogen bond を形成するが、Cl⁻ は general hydrogen bond を形成する⁵²⁾などのことも考慮する必要がある。D₂O および H₂O があまり反応速度に影響していないのは、H₂O—DMSO の場合⁵³⁾と同様に、水と DMAc とが強く相互作用して会合している⁵⁴⁾ため、水とアニオンとの水素結合能が低下していることを反映している。

以上のことから、本反応におけるメルカプタン生成のエネルギー図を図3のように想像することができよう。

6. カチオンの溶媒和

カチオン Na⁺ がいかに溶媒和されるかということが NaSH の解離と HS⁻ の反応性に影響する。また、チオエーテルの生成を抑制するには、Na⁺ が溶媒和されて不活性であることが必要である。そこでカチオンの溶媒和²⁾について概観してみよう。

水酸基溶媒中ではカチオンの大きさが増す(分極率が

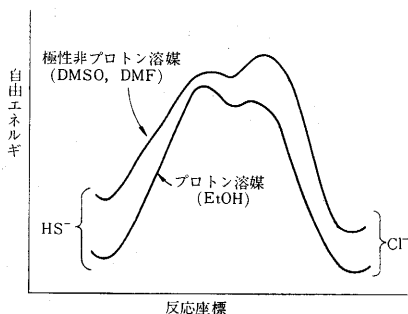


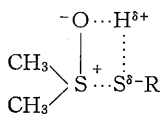
図3 メルカプタン生成反応のエネルギー図

大)と溶媒和されやすくなり, Na^+ への溶媒和の強さの順は $t\text{-BuOH} > \text{EtOH} > \text{MeOH}$ である³⁴⁾. つまり, Na^+ は溶媒の塩基性が増すと溶媒和されやすくなる. DMSO, DMF のように陰荷電が酸素原子に局在し⁵⁵⁾⁵⁶⁾, しかも極性の大きい溶媒は特に分極率の小さい Na^+ とは強く溶媒和する⁵⁷⁾⁵⁸⁾⁵⁹⁾. この際 donor 原子は多くの場合酸素原子である⁶⁰⁾. また, KI は MeOH, 水に NaI ほど溶解しないが, DMSO, DMF には KI の方がよくとけ, これはカチオンの溶媒和の差に依存する²⁾. また, AcCN, 水中でのポーラログラフィによってカチオンが大きくなると溶媒和エネルギーは減少し, 溶媒和エネルギーは $\text{H}_2\text{O} > \text{AcCN}$ である⁶¹⁾. そして, 電子供与性溶媒 (donor solvent) によってカチオンが溶媒和される順序は次のようである⁵⁸⁾⁵⁹⁾⁶¹⁾⁶²⁾⁶³⁾ が, カチオンと溶媒との特殊溶媒和, 特に重金属, 遷移金属イオンと溶媒とが安定なコンプレックスを形成する⁶⁰⁾⁶⁴⁾⁶⁵⁾⁶⁶⁾ 場合には, この順序に従うとは限らない.

DMSO, DMAc $>$ DMF, SO_2 , $\text{H}_2\text{O} >$ アセトン, スルホラン $>$ MeOH \gg AcCN, $\text{CH}_3\text{NO}_2 >$ PhCN, PhNO₂

一方, イオンの水和熱 ($-\Delta H$) は Na^+ : 96.5, Br^- : 81, I^- : 72 kcal/mol である⁶⁷⁾ から, HS^- は Na^+ より水和熱は小さいと考えられ, EtOH は Na^+ に対して HS^- より強く溶媒和していることが推定される. 本反応のように系に水が存在している場合でも溶媒を過剰に用いれば, DMSO, DMF はカチオンと強く溶媒和する. EtOH, MeOH 中では水和 Na^+ からの脱水和作用は弱い, DMSO, DMF 中よりも Na^+ は活性であると考えられ, チョーテルの生成の難易は Na^+ に対する溶媒和の強さに左右されているといえよう.

ところで, DMSO, DMF などの極性非プロトン溶媒は, 生成物であるメルカプタンと次のような付加物をつくると考えられている⁶⁸⁾ が, この種の溶媒和がメルカプタンと NaSH との反応によるチョコーテルの生成が DMSO, DMF で少ないことに寄与している可能性もあろう.



7. 溶媒と水硫化ナトリウムとのコンプレックス形成

米田ら⁵⁵⁾⁶⁹⁾ はハロゲン化アルキルと KSCN との極性非プロトン溶媒 (DMF) 中での反応は, ハロゲン化アルキルと溶媒とがイオン性中間体を形成することが律速段階であるとしている. また Kornblum ら⁷⁰⁾ はハロゲン化アルキルを DMF 中室温で放置すると脱ハロゲン化水素が起こり, イオン性中間体を考えている. このように DMSO や DMF などの極性非プロトン溶媒が反応基質に積極的に作用してイオン性中間体を形成するといった例は多い^{71)~76)}. そして多くの場合, 基質を溶媒にかすと電導性溶液となることから中間体が推定されている.

しかし本反応の場合, ラウリルクロライドは EtOH, DOX 以外の溶媒にはとけないので, 少なくとも室温ではラウリルクロライドと溶媒からのイオン性中間体の形成はないものと思われる. また NaSH はラウリルクロライドにとけないので, 両者の相互作用もないと思われる. そこで, HS^- の求核性が反応促進の大きな因子であるから, 原系におけるアニオン HS^- の溶媒和の様子を知る目的で, NaSH 溶液の電子スペクトルの測定をおこなった. 結果を表 8 に示す. NaSH は DOX, THF, アセトンに不溶, AcCN に難溶, EtOH, MeOH, EG に

表8 NaSH 溶液の吸収帯の有無(18~23°C)

溶 媒	紫外部 ^{a)} (λ_{max})	可視部 ^{b)} (λ_{max})
DMSO	260m μ	425, 620m μ
AcCN	260	?
EG	<220	^{ca} 400
DMF	267	425, 620
MeOH	<220(^{a)} 293) ^{b)}	(380)
EtOH	<220(^{a)} 293) ^{b)}	(^{ca} 400)
アセトン	×	×
THF	×	×
DOX	×	×
H ₂ O	231(295) ^{b)}	×

a) $[\text{NaSH}] = 3 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, b) $[\text{NaSH}] = 3 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$, かつこ内は屈曲点を示す (島津マルチパーパス自記分光光度計 MPS-50 形, 石英セル 1 cm)

とけ, 特に DMSO, DMF, 水に易溶である. これらのうち, MeOH, EtOH, EG は淡黄色に, DMSO, DMF は時間とともに黄緑色から青緑色に着色した.

さて, HS^- の水溶液中での吸収帯は 227 m μ にあることが知られている⁷⁷⁾. したがって紫外部の各吸収帯は $\text{HS}^- \cdots \text{So}$ によるものと思われ, 各吸収帯の強度は時間とともに増したことから, (1) の平衡が推定される. ただし, MeOH, EtOH, H₂O の屈曲点は $(\text{Na}^+\text{SH}^-) \cdots \text{So}$ によるものであろう. 水の場合, $\text{NaSH} 2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ においては $(\text{Na}^+\text{SH}^-) \cdots \text{H}_2\text{O}$ に帰因すると思われる 295 m μ の屈曲点は消失し, $3.3 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ における 231 m μ の吸収帯の強度は経時変化を示さなかったことから, NaSH は完全に解離していると思われる.

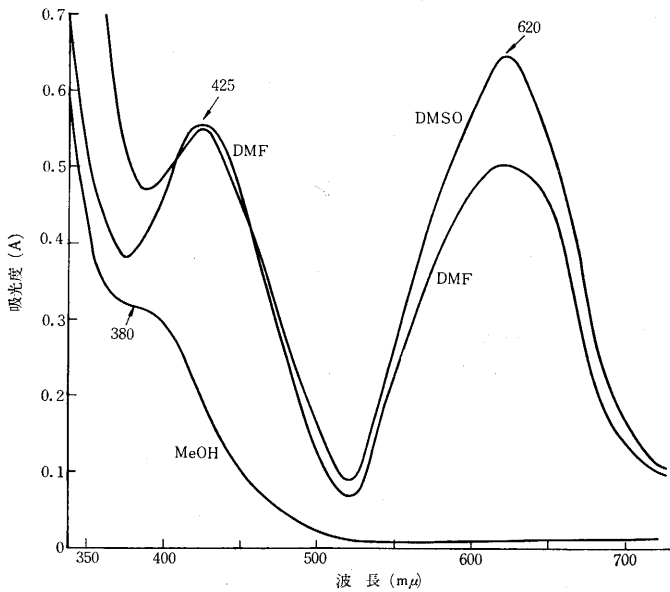


図4 NaSH+溶媒の可視吸収スペクトル
([NaSH]≈3×10⁻¹mol/l)

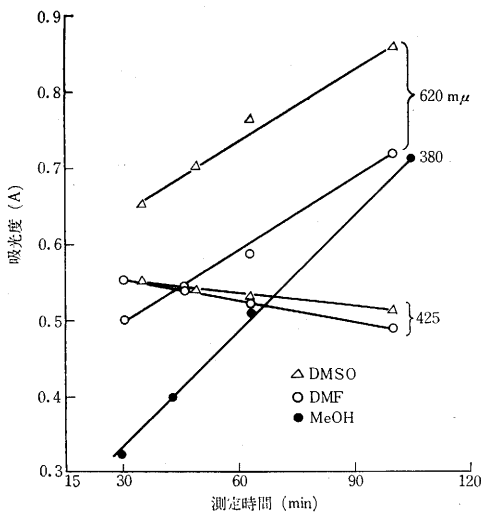


図5 NaSH+溶媒の吸収の経時変化

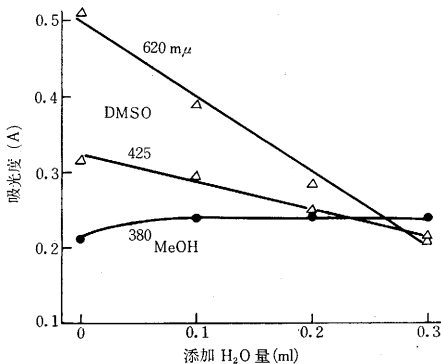


図6 吸収強度に対する H₂O の影響

次に、可視部の吸収帯は図4に示したように、DMSO, DMF の場合は 425 mμ と 620 mμ に二つの吸収帯が、一方 MeOH では 380 mμ に屈曲点が認められた。図5に示したように 425 mμ の吸収帯の強度は時間が経つと減少し、一方 620 mμ の強度は増した。また、MeOH の屈曲点も強度が時間とともに増したことから、DMSO などの 620 mμ の吸収と類似のものであろう。なお、図4の各吸収帯の強度は NaSH の濃度が増すとほぼ直線的に増大した。さて、試料溶液 3 ml に水を添加した場合の吸収強度の変化を図6に示したが (DMF は DMSO と同じ傾向を与えた)、以上のことと合わせて次のようなことが推定される。MeOH の場合水の添加効果は認められないから、水素結合性のコンプレックス HS⁻...HOME であり、一方 DMSO, DMF の場合水の添加効果が明らかであるから、(1)と(6)の平衡が水によって破壊され、特に HS⁻...So に対する水の影響

の方が (Na⁺SH⁻)...So に対するよりも大きいだろうことが考えられ、このことは図6の傾斜の異なることから推定され、425 mμ の吸収は (Na⁺SH⁻)...So に、620 mμ の吸収は HS⁻...So に帰属されよう。なお、(Na⁺SH⁻)...DMSO または DMF の存在は、DMSO が多くの遷移金属などとその酸素原子によって安定な溶媒和分子を形成して可視赤外部に吸収帯の現われることが知られている^{60) 65) 66)} こと、および DMF, PdCl₂, H₂O とから黄褐色の結晶が生成する⁷⁸⁾ ことから推定した。

8. あとがき

以上、ラウリルクロライドと水硫化ナトリウムとの反応を例にとって、その溶媒効果について概説を試みたわけであるが、著者自身の理解の程度が浅いこともあってわかりにくい点が多かったことと思う。溶媒効果は有機反応の数だけあると言っても過言ではない。言いかえれば、ある反応にどの溶媒を用いたらよいかを知るにはその反応機構はもとより、原系、遷移状態および生成系への溶媒の働き方 (溶媒和) が十分にわかっていなければならない。しかしこのような点で完全を期することは不可能に近いのが現状であり、統一的な解釈を与えることは困難である。したがって、溶媒効果といっても多分に定性的な解釈をせざるをえない。しかし、有機電子論がそうであるように、溶媒効果に注目することは合成化学を専門にやられる方にとっては大きな助けとなる。

今後ともこの方面の研究が進められて、合成しようと思う化合物を選択的にしかもすばやく簡単に得るには、こういった溶媒を用いればよいといったことが、もっとはっきりすることを期待したい。それには困難なことか

も知れないが、溶媒の性質や構造と溶媒和との関係についての統一的な解釈の仕方を探求するのが近道であると思われる。

終わりに著者の一人(新井)は懇切なご指導とご援助をいただいた早野助教授ならびに諸研究室の方々に厚く感謝申し上げる。(1967年3月30日受理)

文 献

- 1) 浅原, 早野, 妹尾, 新井, 園田: 日化 20 年会(1967. 4).
- 2) A. J. Parker: Quart. Rev., **16**, 163(1962).
- 3) S. Wawzonek, E. W. Blaha, R. Berkey, M. E. Runner: J. Electrochem. Soc., **102**, 235(1955).
- 4) C. E. Meloan, R. W. Kiser "Problems and Experiments in Instrumental Analysis", Merrill P-H Japan p. 302(1965). その他.
- 5) C. Reichardt: Angew. Chem., **77**, 30(1965).
- 6) E. S. Amis "Solvent Effects on Reaction Rates and Mechanisms", Academic Press (1966).
- 7) E. M. Kosower: J. Am. Chem. Soc., **80**, 3253(1958).
- 8) 戸倉仁一郎: 有合協誌, **21**, 598(1963).
- 9) 戸倉仁一郎: 化学, **17**, 569(1962).
- 10) J. B. Hyne et al.: J. Am. Chem. Soc., **82**, 5129(1960); **84**, 2914(1962); **85**, 3650(1963).
- 11) 戸倉仁一郎: 化学の領域, **21**, 89(1967).
- 12) C. D. Ritchie et al.: J. Am. Chem. Soc., **84**, 4687(1962); J. Phys. Chem., **67**, 2498(1963).
- 13) Y. H. Inami, H. K. Bodenseh, J. B. Ramsey: J. Am. Chem. Soc., **83**, 4745(1961).
- 14) J. B. Hyne: *ibid.*, **85**, 304(1963).
- 15) 戸倉仁一郎: 化学の領域, **20**, 445(1966).
- 16) E. Grunwald, S. Winstein et al.: J. Am. Chem. Soc., **70**, 846(1948); **73**, 2700(1951); **79**, 1597, 1602, 1608, 4146(1957); **78**, 2770(1956).
- 17) S. G. Smith et al.: *ibid.*, **83**, 618(1961).
- 18) M. Gielen, J. Nasielski: J. Organometal. Chem., **1**, 173(1964).
- 19) J. A. Berson, Z. Hamlet, W. A. Mueller: J. Am. Chem. Soc., **84**, 297(1962).
- 20) S. Brownstein: Can. J. Chem., **38**, 1590(1960).
- 21) K. Dimroth et al.: Ann., **661**, 1(1963).
- 22) L. G. S. Brooker, A. C. Craig, D. W. Heseltine, P. W. Jenkins, L. L. Lincoln: J. Am. Chem. Soc., **87**, 2443(1965).
- 23) 戸倉仁一郎: 化学, **17**, 575(1962).
- 24) N. Tokura, Y. Kondo: Bull. Chem. Soc. Japan, **36**, 200(1963).
- 25) 戸倉仁一郎: 化学, **17**, 699(1962).
- 26) S. Winstein, E. Clippinger, A. H. Fainberg: J. Am. Chem. Soc., **78**, 328(1956).
- 27) S. F. Acree et al.: J. Chem. Soc., 2582(1914); J. Am. Chem. Soc., **37**, 1902, 1909(1915).
- 28) 石井義郎: 化学, **18**, 392, 485, 598(1963).
- 29) W. M. Weaver, J. D. Hutchison: J. Am. Chem. Soc., **86**, 261(1964).
- 30) J. Miller, A. J. Parker: *ibid.*, **83**, 117(1961).
- 31) J. Miller: *ibid.*, **85**, 1628(1963).
- 32) C. A. Kingsbury: J. Org. Chem., **29**, 3262(1964); J. Am. Chem. Soc., **87**, 5409(1965).
- 33) J. R. Campbell: J. Org. Chem., **29**, 1830(1964).
- 34) T. J. Wallace, A. Schriesheim: *ibid.*, **27**, 1514(1962).
- 35) O. L. Chapman, R. W. King: J. Am. Chem. Soc., **86**, 1256(1964).
- 36) D. Cook, I. P. Evans, E. C. F. Ko, A. J. Parker: J. Chem. Soc. (B) 404(1966).
- 37) A. J. Parker: *ibid.*, 1328(1961).
- 38) A. J. Parker: *ibid.*, 4398(1961).
- 39) B. O. Coniglio, D. E. Giles, W. R. McDonald, A. J. Parker: *ibid.*, (B) 152(1966).
- 40) A. J. Parker: *ibid.*, (A) 220(1966).
- 41) 日本化学会編"化学便覧"基礎編II(丸善)pp.1264-1265
- 42) J. Hine "Physical Organic Chemistry," 2nd Ed., McGraw-Hill p. 161(1962).
- 43) J. O. Edwards: J. Am. Chem. Soc., **76**, 1540(1954); **78**, 1819(1956).
- 44) J. F. Bunnett, G. T. Davis: *ibid.*, **80**, 4337(1958).
- 45) R. G. Pearson: *ibid.*, **85**, 3533(1963); Chem. Eng. News, May 31, p. 100(1965).
- 46) B. Saville: *ibid.*, May 31, p. 91(1965).
- 47) H. E. Zaugg, B. W. Horrom, S. Borgwardt: J. Am. Chem. Soc., **82**, 2895(1960).
- 48) H. E. Zaugg, D. A. Dunnigan, R. J. Michaels, L. R. Swett, T. S. Wang, A. H. Sommers, R. W. DeNet: J. Org. Chem., **26**, 644(1961).
- 49) D. J. Cram, B. Richborn, C. A. Kingsbury, P. Haverfield: J. Am. Chem. Soc., **83**, 3678(1961).
- 50) A. J. Parker: Austral. J. Chem., **16**, 585(1963).
- 51) E. A. S. Cavell, J. A. Speed: J. Chem. Soc., 226(1961).
- 52) A. J. Parker, D. Brody: *ibid.*, 4061(1963).
- 53) J. J. Lindberg, J. Kenttämää: Suomen Kemi., **B 33**, 104(1960).
- 54) R. C. Peterson: J. Phys. Chem., **64**, 184(1960).
- 55) 米田, 森島, 福井, 吉田: 工化誌, **68**, 1074(1965).
- 56) H. S. Gutowsky, C. H. Holm: J. Chem. Phys., **25**, 1228(1956).
- 57) H. E. Zaugg: J. Am. Chem. Soc., **82**, 2903(1960).
- 58) P. G. Sears, E. D. Wilhoit, L. R. Dawson: J. Phys. Chem., **59**, 373(1955).
- 59) P. G. Sears, G. R. Lester, L. R. Dawson: *ibid.*, **60**, 1433(1956).
- 60) F. A. Cotton, R. Francis: J. Am. Chem. Soc., **82**, 2986(1960).
- 61) I. M. Kolthoff, J. F. Coetzee: *ibid.*, **79**, 870(1957).
- 62) H. V. Looy, L. P. Hammett: *ibid.*, **81**, 3872(1959).
- 63) E. Hirsch, R. M. Fuoss: *ibid.*, **77**, 6115(1955).
- 64) G. S. Hammond, M. F. Hawthorne, J. H. Waters, B. M. Graybill: *ibid.*, **82**, 704(1960).
- 65) H. L. Schläfer, W. Schaffernicht: Angew. Chem., **72**, 618(1960).
- 66) R. S. Drago, D. Meek: J. Phys. Chem., **65**, 1446(1961).
- 67) ref. 41 の p. 806.
- 68) T. J. Wallace, J. J. Mahon: J. Am. Chem. Soc., **86**, 4099(1964); J. Org. Chem., **30**, 1502(1965).
- 69) 米田, 吉田, 森島, 福井: 工化誌, **68**, 1077(1965).
- 70) N. Kornblum, R. K. Blackwood: J. Am. Chem. Soc., **78**, 4037(1956).
- 71) H. Lorenz, R. Wizinger: Helv., **28**, 600(1945).
- 72) H. H. Bosshard et al.: *ibid.*, **42**, 1653(1959).
- 73) V. J. Traynelis et al.: J. Org. Chem., **27**, 2377(1962); **29**, 123(1964).
- 74) H. K. Hall: J. Am. Chem. Soc., **78**, 2717(1956).
- 75) H. R. Nace: *ibid.*, **81**, 5428(1959).
- 76) S. D. Ross, M. M. Labes: *ibid.*, **79**, 4155(1957).
- 77) E. Rabinowitch: Rev. Mod. Phys., **14**, 112(1942).
- 78) 北川宏, 新井健: 未発表.