



Title	ハメット則の ρ 値への溶媒効果に関する研究
Author(s)	松居, 雄毅
Citation	大阪大学, 1971, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30192
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	まつ 松	い 居	たけ 雄	き 毅
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	2 2 6 4	号	
学位授与の日付	昭和 46 年 3 月 25 日			
学位授与の要件	工学研究科応用化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当			
学位論文題目	ハメット則の ρ 値への溶媒効果に関する研究			
論文審査委員	(主査) 教授	戸倉 仁一郎		
	(副査) 教授	小森三郎	教授新良宏一郎	教授三川 礼
	教授	田村英雄	教授塩川二郎	教授田中敏夫

論文内容の要旨

本研究は有機化学反応の速度定数および平衡定数への反応媒体（溶媒）の役割を、従来とは異なった見地から検討を加えたものである。速度や平衡への置換基の効果に関しては簡単な関係、ハメット則が知られている。そのハメット則の反応パラメーター ρ 値が溶媒によって異なることに注目し、その異なり方から速度定数がなぜ溶媒効果を受けるのかを考察したものである。また一般に速度や平衡に関するパラメーターは外界に依存する項と依存しない項からなっているが、それを分離する試みがなされている。

本論文は緒論および 4 章からなっている。緒論では近年とみに興味のもたれつつある溶媒効果の研究の意義とその基本的なとりあつかい方が概説されている。第 1 章では、 ρ 値の溶媒効果より速度の溶媒効果そのものを考える際の新らしい方法が提案され、最も基本的な平衡過程である安息香酸類の解離平衡への適用結果が述べられている。 ρ 値の溶媒依存性を 2 つの変数すなわち溶媒の変数と置換基の変数間の相互作用項のあらわれと考えるのがこの方法である。

第 2 章では、親核剤が非イオン性のアミンであり反応基質が 1 級のアシルハライドである簡単な S_N2 反応の速度の種々溶媒中での測定結果が述べられ、その結果をもとにして ρ 値の溶媒依存性が考察されている。一般に ρ 値は新しく定義された溶媒変数 ϵ_s と直線関係にあることが認められた。この直線関係をもとにして速度の溶媒依存性を式の形で表示する試みがなされている。活性化錯合体の活量係数が、溶媒のみの関数と置換基のみの関数の積で与えられるという結果がえられた。プロトン溶媒、芳香族溶媒の特異性についても考察されている。

第 3 章では、前章の議論を補足する目的で行なわれた熱力学的活性化パラメーターの測定結果が述べられている。この結果をもとにして、 ρ 値の反応固有の項と溶媒により影響される項への分離法および活性化パラメーター自体についての同様な分離の仕方が述べられている。またこの章では、親核剤がイオンであるような S_N2 反応の速度定数と親核剤の相対的反応性への溶媒効果を、イオンの溶

液中での安定性の相対的な程度を与える等圧法による結果をもとにして解釈しようとする試みが述べられている。

第4章で以上の結果が総括されている。

論文の審査結果の要旨

本論文は、有機化学反応の速度定数および平衡定数への溶媒の役割を、置換基効果に関するハメット則の反応パラメーター ρ 値への溶媒効果を通じて検討したものであって、従来とは異なった新しい見地に立ち、理論有機化学的に重要な意義をもつものである。また反応に関するいくつかのパラメーターを溶媒に依存する項と依存しない項に分離することにより溶媒効果と ρ 値の関係をあきらかにし、溶液反応の解明に多くの示唆を与えている。すなわち溶媒中の有機化学反応の速度は、それぞれの溶媒のもつ固有の変数（溶媒パラメーター、 ϵ_0 ）によって予知できることになる。

化学工業においても液相反応における最適条件を求めるにあたって、用いる溶媒の挙動に対する興味と関心は近年とみに高まりつつある。本論文はその基礎的な理論ならびに資料を提供しており、合成化学および化学工業に貢献するところが大きい。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。