OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	NMRによるフェノール誘導体の置換基効果の研究
Author(s)	藤尾, 瑞枝
Citation	大阪大学, 1972, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30477
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

【37】

氏名・(本籍)	藤尾瑞枝（ふじおみずえ）
学位の種類	理学博士
学位記番号	第2568号
学位授与の日付	昭和47年3月25日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	**NMRによるフェノール誘導体の置換基効果の研究**
論文審査委員	(主査) 教授 湯川 泰秀 (副査) 教授 中川 正澄　教授 三角 荘一　教授 桐山 秀子

論文内容の要旨

湯川、都野のLArSR関係式(1)は、

$$\log(K/Ko)=\sigma(\sigma^{\circ}+r^{+}\triangle\bar{\sigma}_{R}^{-+}+r^{-}\triangle\bar{\sigma}_{R}^{--}) \quad \cdots\cdots(1)$$

データの多い親電子反応に対しては広く適用され、この式の第二項の適用性は十分検討され、確証されたものと言えるが、求核性共鳴反応に適用された例は、まだ数える位しかなく、第三項の一般的な適用性およびその限界の検討は、まだ十分行われていない。この検討の一つとして、本研究では求核的共鳴相互作用の存在する系として置換フェノールを取り挙げ、DMF、DMSOとの水素結合OHのプロトンNMR化学シフト、同条件でのOH付着炭素のC^{13}NMR化学シフト、および水性溶媒中における、置換フェノール、フェノキシドのO-付着炭素のC^{13}NMR化学シフトを測定し、各々の系に(1)式およびその誘導関係式を適用し、これらの関係式の適用性の検討と共に置換基効果の検討と解析を行った。OHプロトンの置換基化学シフトは(1)式によってよい精度で相関されるが、いくつかの特定の置換基、特にNH_2, OHなどのα-酸性水素を持つ基はメタ、パラ共に偏りを示し、置換基溶媒相互作用の重要性を示唆する。これに対し、湯川、都野のLSFE式からの誘導式(2)を用いて、

$$\triangle\sigma p-0.85\triangle\sigma m=C_{M}^{\pm}(\triangle\bar{\sigma}_{R}^{\pm})_{M} \quad \cdots\cdots(2)$$

置換基-溶媒相互作用の評価を行い、アプロチック溶媒（M)における溶媒和変性置換基の$(\triangle\bar{\sigma}_{R}^{\pm})_{M}$ $(\sigma i)_{M}$、および$(\sigma^{\circ})_{M}$パラメーターを求めた。更にフェノールと付加共役の度合の異る系の一つとして置換アセトアニリドのNHプロトンのH^{1}化学シフト測定し、同様の取扱いと、結果の比較を行い、(1)および(2)式の適用性と、上で求めた溶媒和変性置換基パラメーターの一般性を実証した。

OHの付け根の炭素のC^{13}化学シフトは殆ど置換基のπ-電子効果のみによって支配され、σiの寄与は1：0.135しか認められない。DMSO中のデータに対しては$(\triangle\bar{\sigma}_{R}^{\pm})_{DMSO}$, $(\sigma i)_{DMSO}$が基準パラメーターよりもよい相関性を示した。水性溶媒中のフェノールとフェノキシド系の置換基効果

も同様に、σiの効果はわずかに10%程度の寄与しかなく、π－電子効果のみによって支配されるが、(1)式のr^+, r^-値は、フェノール、フェノキシド両系で－R基に対するr^-はフェノキシド系で約1.8倍に増大し、両系における置換基－反応中心の直接共役の寄与をはっきり示している。これはσ^-における＋R基の共役寄与の増大と結びつけられる。又、両系におけるr^+とr^-の独立した変化は、常に$r^+ = r^-$に相当する単一の共鳴寄与パラメータを用いるTaft式に対し、湯川－都野の取扱いの合理性と妥当性を強く支持する。

上の研究に関連して、基準となる置換基パラメーターを必要とするため、フェノール、アニリンの解離定数のデータを検討し、信頼できるσ^-値の決定を行い、同時に求核共鳴反応に対する湯川－都野式の適用性の検討を行った。

又、上で行ったフェノールのH^1, C^{13}両NMR 化学シフト間の相互関係の応用として、置換基のオルト位にメチル基を導入して、置換基の共鳴の立体阻害を起こさせ、OH プロトン、C^{13} 両化学シフトの減少量の関係から、パラ位のC^{13} 化学シフトが大部分π－電子効果によって支配されている事を実証した。

論文の審査結果の要旨

藤尾君は芳香族化合物の反応性における求核共役の効果を明らかにする目的で、まず湯川、都野により提出された自由エネルギー直線関係則の求核共役反応への適用を検討し、フェノール類の解離定数を基準としてこの関係式の成立を立証した。ついで DMF, DMSO 中におけるメタおよびパラ置換フェノールの OH プロトンの NMR 化学シフトの測定を行い、これに上の関係式が精度よく成立することを見い出し、塩基性の強い溶媒との水素結合形成により OH が分極化し、大きい置換基効果を示すことを明らかにした。この場合NH_2, OH などαに活性水素を有する基は電子供給性を増大し、CO, SO_2 を有する基および特に $CONH_2$, SO_2NH_2 はいずれも電子求引性を減少し、塩基性溶媒による置換基の変性を示した。その偏差から DMF, DMSO 中のこれらの置換基定数を求め、同種溶媒中での置換アセトアニリドのプロトン NMR 化学シフトを始め、これらの溶媒を用いた反応への適用を確かめた。

藤尾君はついで DMSO 中における置換フェノールの OH の結合位置炭素－^{13}C の NMR 化学シフトを測定し、これは OH のプロトン化学シフトとは直接関係はないが $(\sigma\pi)_{DMSO}$ とよい相関を示し、σiによる寄与は極めて小さいことを見い出した。このことは、理論的に^{13}C 化学シフトがπ－電子密度のみに支配されると考えられることを実証しており、また逆にいえば、$\sigma\pi$ がπ－電子密度のすぐれた評価であることを示している。

さらに4－置換フェノールの2, 6－ジメチルおよび3, 5－ジメチルの両系について、OH プロトン、OH 結合炭素－^{13}C の NMR を測定し、両者の比較により、ジメチル基による立体的共鳴阻害はπ－電子効果のみに影響をあたえることが結論され、その共鳴阻害度の評価に成功した。

以上、藤尾君の研究は求核共役反応における自由エネルギー直線則の成立とNMR 化学シフトを巧みに用いて、塩基性溶媒により変性された置換基定数の決定、立体共鳴阻害の評価などに成功したもので、物理有機化学に重要な寄与をあたえるものであり、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。