OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	芳香族化合物の構造と反応性の関係についての研究
Author(s)	澤田, 正實
Citation	大阪大学, 1972, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30501
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

【34】

氏名・(本籍)	澤田正實（さわだまさみ）
学位の種類	理学博士
学位記番号	第2565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	**芳香族化合物の構造と反応性の関係についての研究**
論文審査委員	(主査) 教授 湯川 泰秀
	(副査) 教授 中川 正澄　教授 村田 一郎

論文内容の要旨

ベンゼン誘導体の反応性に及ぼすメタ、パラ置換基の効果を定量的に取り扱う基準になる定数として、反応中心と置換ベンゼン環との付加共鳴効果を全く含まない基準置換基定数 σ° を、置換フェニル酢酸エチルエステルの加水分解(Ⅰ)、及び安息香酸の置換ベンジルエステルの加水分解(Ⅱ)の置換基効果から正確に決定した。両者はほぼ完全に一致し、しかも他のσ°-型反応データを統計的に解析して得た平均値ともよく一致した。そこで反応(Ⅰ)から得られたσ°パラ値は、標準の σ° 値として一般に使用できると結論した。メタ、パラ置換基効果を定量的に取り扱うことに成功した湯川—都野式を上記の σ° を標準にするように変形した次式が

$$10g\,k/ko=\rho(\sigma^\circ+\phi)\qquad \phi=r\triangle\sigma_{R,}^{+}\ r\triangle\sigma_{R}^{-}$$

一般式として精度よく成立し、親電子反応や求核反応の見かけの置換基定数は極性効果と付加共鳴効果の和で表現できることが判った。多数の反応に適用した結果、ρ よりも r 値が遷移状態構造を適切に表わしていると云える。

縮合芳香環炭化水素は置換ベンゼン誘導体の一種と見なせるため、上記取扱いを縮合芳香環の構造と反応性との関係則としても有効なように拡張する目的で、安息香酸の縮合環カルビニルエステルの加水分解(Ⅲ)、縮合環カルボン酸エチルエステルの加水分解(Ⅳ)、縮合環メチルケトンの塩基性(Ⅴ)について詳細に検討した。その結果、ペリ位水素の立体効果の寄与を受ける（1－ナフタレン型の）縮合環を別にすれば、2－フルオレニルや2－フェナントリルのような（2－ナフタレン型の）縮合芳香環の反応性はメタ、パラ置換ベンゼン系で得られた ρ, γ値を使って全く同種の式で一般に精度よく表わせると結論した。

$$10g\ k/ko=\rho(\sigma^\circ Aryl+r\triangle\sigma_{R}^{+},\ Aryl)$$

ここで求いた縮合環のパイ電子効果を示す $\triangle\sigma_{R}^{+}$, Aryl 値はHMO 近似から得られる局在化エネル

ギーとすぐれた直線性を示し、純粋に経験的に求めたパラメーターと理論的に導かれるパラメーターとの対応がつき、この種の取り扱いの理論的解析の手がかりを示した。さらに反応(Ⅲ)は立体効果が実際上観測されない系であり、これから得たσ° Aryl値が誘導効果の尺度の$\Sigma\frac{1}{\gamma_{ij}}$と自己分極率とで相関づけられることから、縮合環の$\sigma^\circ$ Aryl値は、電子吸引性のシグマ誘導効果と電子供給性のパイ電子効果にさらに分離される可能性があることが判明した。

論文の審査結果の要旨

ハメット関係則はベンゼン誘導体の反応速度や平衡の自由エネルギー直線関係則として有名であるが、これを置換基が反応中心と直接共役が可能な系へも拡張適用できる関係式が湯川、都野により提出された。

澤田君は、この関係式の提出に当って、直接共役のない基準反応として、置換フェニル酢酸エチルエステルの加水分解および安息香酸の置換ベンジルエステルの加水分解を選び、それぞれについて、種々の置換基24種を有する化合物を合成し、その反応速度を測定して基準置換基定数を決定し、上の関係式が共役度のことなる種々の反応に精度良く成立することを確かめた。さらに、これをフェニル以外の縮合芳香環への拡張を試み、ナフチル、フェナントリル、アントリルを始め11種のアリールカルビニルベンゾアートを合成し、加水分解速度を測定して、縮合芳香環基を置換フェニルと見なした基準置換基定数(σ°)を決定し上式を縮合芳香環にも適用可能とした。ここで求められたσ°はペリ位置水素の立体効果を受けず、Streitwieserの inductive index および自己分極率と極めてよい相関関係があることを見い出した。

$$\sigma^\circ = 0.06\triangle(\Sigma\gamma_{ij}^{-1}) + 1.51\pi rr + 0.60$$

縮合芳香環系と置換フェニル系が同一条件で研究された例は少ないが、澤田君はアリールメチルケトンの塩基性度、アリールカルボン酸エチルエステルの加水分解速度を測定して、いずれも上の関係式で精度よく相関されることを確かめた。

以上の澤田君の研究は置換フェニル系と縮合芳香環系にわたる構造と反応性の定量的相関を見い出したものとして、有機化学反応論に新しい分野を開いたものとして重要な研究であり、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。