



Title	不飽和化合物の反応性および基底状態の性質に対する極性置換基の影響
Author(s)	梶本, 興亜
Citation	大阪大学, 1972, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30546
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、 ＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >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)	梶	本	興	亜
学 位 の 種 類	工	学	博	士
学 位 記 番 号	第	2	4	5
学位授与の日付	昭	和	47	年
学位授与の要件	第	5	条	第
学 位 論 文 題 目	不飽和化合物の反応性および基底状態の性質に対する極性置換基の影響			
論 文 審 査 委 員	(主査)			
	教 授	笛	野	高
		之		
	(副査)			
	教 授	寺	西	士
		一	郎	教
	教 授	結	城	平
		明	教	授
			坪	村
			宏	

論 文 内 容 の 要 旨

極性置換基($-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{Cl}$ 等)が有機化合物の反応性および安定性に与える影響は長年にわたって化学者の興味の対照となってきたが、今だに経験則の域を脱し切ったとは云い難い。本論文は、NMRを中心とした置換基効果の伝達と1,2-ジ置換エチレンの相対安定性について、従来の実験結果を整理し、必要な若干の実験を行なった上で、帰納された結論を分子軌道法の助けを借りて検討しようとするものである。

NMR(^1H 、 ^{13}C 、 ^{19}F)化学シフトに対する極性置換基の効果については数多くの測定例が報告されハメット則を用いて整理されているが、その理論的根拠は明白ではない。本論文第1部では、Ramseyの遮蔽定数の式とCNDO MO法を組み合わせ新らたな化学シフトの表式を求め、その根拠を明らかにした。これに基づいて、芳香族側鎖化合物についてのNMR化学シフトの測定結果を整理し、極性置換基効果がエチレン結合の π 電子を交互に分極させながら末端に伝達していくことを示した。この場合、ブタジエン類の α 、 γ 位では従来考えられていたのとは逆方向の置換基効果(電子供与基が電子を減少させる)が予想されるが、 ^{13}C 化学シフトの測定によりこれが実証された。更に、極性置換基の効果が伝達していく経路にd電子を含む原子を介在させた場合、共役分子では著しく伝達能が向上することを実験的に見出し、MO計算によりこれが $p\pi-d\pi-p\pi$ 共役に基づくことを明らかにした。

第2部では極性置換基が酸解離速度に及ぼす影響を温度飛躍法を用いて測定し、ハメット則の根底となる酸解離平衡と酸解離速度の平行性を立証した。

第3部では、極性置換基を含む1,2-ジ置換エチレンの幾何異性体間の相対安定性について、分子内相互作用の立場から実験結果を整理し考察を加えた。その結果、従来知られている立体効果に加えて、置換基およびその構成原子の電気陰性度が相対安定性を決める主要因であることを見出した。CND

O法による分子軌道計算から、立体効果は主として置換基間の静電反撥項に基づき、また、電気陰性度は2原子間の共鳴エネルギー $-\sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B H_{\mu\nu}$ に密接に関係していることが判った。

論文の審査結果の要旨

本論文は、オレフィンとジエンの ^1H および ^{13}C NMR化学シフト、カルボン酸解離反応性、オレフィン幾何異性体の熱化学的安定性に対する極性置換基の効果を系統的に研究したものである。まず、NMRにおける置換基効果の原因を半経験的分子軌道法によって解析し、分子内での効果の伝達形式を解明している。さらに、化学シフトの半定量的算出を可能にさせるとともに、原子価殻d軌道の関与を実験と理論の両面から証明している。第2に、カルボン酸解離の速度においても置換基の電子効果が実在することを、温度飛躍法によって初めて明瞭にとらえている。第3に、1,2-ジ置換エチレン幾何異性体の熱化学的相対安定性を決定する因子を、独自の洞察によって合理的に帰納し、さらに理論計算によってそれら因子の由来を明らかにしている。これらは、有機化学における極性置換基効果の本質的理解を飛躍的に増進させた基礎研究成果として高い価値をもつものであるといつてよい。