

Title	置換基効果におけるエントロピーの役割について
Author(s)	徐, 素蘭
Citation	大阪大学, 1984, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/33711">https://hdl.handle.net/11094/33711</a>
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">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏名・(本籍)	ジョ 徐	ソ 素	ラン 蘭
学位の種類	薬	学	博 士
学位記番号	第	6 3 5 1	号
学位授与の日付	昭和 59 年 3 月 14 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	置換基効果におけるエントロピーの役割について		
論文審査委員	(主査) 教授 佐々木喜男		
	(副査) 教授 鎌田 皎	教授 岩田 宙造	教授 栴井雅一郎

### 論 文 内 容 の 要 旨

1937年, Hammettによるmeta-及びpara-置換安息香酸エステルの加水分解反応速度定数の経験的取扱いに始まったいわゆる置換基効果の研究は, その後直線自由エネルギー関係の概念を確立すると共に多岐にわたる領域に波及効果を与え大きな発展をとげた。しかしながらこのものには正統な熱力学的取扱いを欠くという基本的な弱点を持つ一方, 化学反応又は平衡の自由エネルギーに対し重大な影響を持つエントロピーの論議を避けているところに問題点が残っている。著者はこの点に注目し, NMR及びガスクロマトグラフィー (G. C.) の二種類の領域におけるエントロピーの参加について考察を加えた。

NMRから得られる情報のうち化学シフトは最も基本的なもので, このものの成因については非経験的, 半経験的或いは経験的立場から多くの解明が行なわれているが, エントロピーの参加については未解決である。そこで著者は熱力学立場からのNMR化学シフトの取扱いを試みた。NMRが主として分子内相互作用系へのエントロピーの論議であるのに対し, G. C. では分子間相互作用系におけるエントロピーの問題を取扱うことになる。著者は実用面からみて重要な指標であるG. C. の保持値(比)に対する解析を行なった。

著者が解析に使用した極性置換基定数  $\sigma_i$  は沢田らにより提出されたものである。これは  $\sigma_i = 0.74 \sigma_I$  の関係式によって飽和脂肪族系に転用可能である。エントロピーをあらわすパラメータとしては  $\sigma^{\circ} = \log \{S_{298}^{\circ}(R) / S_{298}^{\circ}(H)\}$  と定義されたエントロピー定数を用いた。  $S_{298}^{\circ}$  は熱力学第三法則エントロピーで (R), (H) は被置換体及び基準物質を示す。解析に利用した  $\sigma_i^{\circ}$  はメタン誘導体のものであるが, プロパン系 (n-PrR) 及びブタン系 (n-BuR) 誘導体のそれらはメタン系の値と直線関係を

示す。

NMRにおいて著者が対象とした核種は $^{13}\text{C}$ 及び $^1\text{H}$ であり、試料は $n\text{-PrR}$ の四塩化炭素溶液である。なお溶媒の影響を避けるための気相における測定も行なった。気相実験の測定温度は $^{13}\text{C}$ の場合 $170^\circ\text{C}$ 、 $^1\text{H}$ の場合 $100^\circ\text{C}$ である。G. C. については無極性の固定相液体を用いた時の非環状飽和炭化水素及びアルキルベンゼン誘導体の保持比データの解析を行なった。

NMR化学シフトの解析には、 $\sigma_i$ 、 $\sigma_{s^0}$ 、 $(\sigma_{s^0}^*)$ 、 $\sigma_{\text{SMA}}^0$ をパラメータとして用いて重回帰分析を行ない、その後順次有意性の低いパラメータを除去して回帰式を得た。ここで $\sigma_{s^0}^*$ は電子供与性基の $\sigma_{s^0}$ を示し、 $\sigma_{\text{SMA}}^0$ はCl, Br, I, CNの磁気異方性の補正項である。これまでNMR化学シフトへの磁気異方性の寄与を表現するものとして反磁性の磁気遮蔽の $\sigma$ 及び磁化率 $\chi$ の二種の取扱いがあるが著者は分子集団系を対象とした $x_{\text{avg}}^d = (1/4 c^2) \langle r^2 \rangle$ を用いた。ここに $c$ は光速、 $\langle r \rangle$ は分子半径の平均値である。 $\sigma_{s^0}$ と分子半径との間に直線関係があるため( $\sigma_{s^0}^2$ 項で4種の置換基(ハロゲン及びCN)の磁気異方性を補正した。 $\beta$ -、 $\gamma$ -位の $^{13}\text{C}$ 化学シフト及び $\alpha$ -位の $^1\text{H}$ 化学シフトは共に四種のパラメータに支配され、 $\alpha$ -位の $^{13}\text{C}$ 化学シフトは $\sigma_i$ 、 $\sigma_{s^0}^*$ 、 $\sigma_{\text{SMA}}^0$ の三種のパラメータに支配される。 $\beta$ -、 $\gamma$ -位の $^1\text{H}$ 化学シフトにはエントロピー項の参加がなく、 $\sigma_i$ 及び $\sigma_{\text{SMA}}^0$ に支配される。なお気相と液相との解析結果はよく対応することがわかった。

G. C. における保持比はその物質の移動相—固定相間における分配平衡定数 $K_d$ に依存する。 $K_d$ については $\ln K_d = \ln RT/v_s^0 - \ln r - 2.2 T_b / RT - 17.6$ 、又比保持容量である $V_g$ は $K_d$ と同様に $\ln V_g = \ln 273 R / M_s - \ln r - 2.2 T_b / RT - 17.6$ で与えられる。ここに $r$ は活動度係数、 $V_s$ は固定相液体体積、 $M_s$ はそれの分子量であり、 $\ln K_d$ 及び $\ln V_g$ の $T_b$ 依存性が明確である。沸点 $T_b$ は凝集エネルギー、換言すれば分子間力の尺度とみなすべきものであり、エントロピーの参加は不可避といえる。又溶質、固定相が共に無極性である場合分子間相互作用による安定化エネルギーは分散力( $E_{\text{dis.}}$ )による。さて溶質が脂肪族炭化水素で、固定相、移動相が共に無極性ならば、 $E_{\text{dis.}}$ は $\alpha^2, r^6$ に支配される( $E_{\text{dis.}} \propto \alpha^2 / r^6$ )。但し $\alpha$ は分極率、 $r$ は分子間距離である。 $\alpha^2$ 、 $r^6$ は $[L]^6$ の次元を有し、 $S_{298}^0(g)$ とは高度の相関関係を示す。脂肪族炭化水素の保持比 $1 \log r$ と $S_{298}^0$ の間には高度の直線関係が得られた( $r = 0.992$ ,  $n = 48$ )。

上に述べたようにNMR化学シフトにおける置換基効果はモノ置換 $n\text{-PrR}$ 及び $n\text{-BuR}$ の $^1\text{H}$ 並びに $^{13}\text{C}$ 化学シフトには極性因子のほかエントロピー項の参加すべきことを明らかにした。又G. C. における保持比 $r$ は熱力学第三法則エントロピー $S_{298}^0$ の概算に利用できることがわかった。又自由エネルギー変化にともなうエントロピー項を表現するものとして、熱力学第三法則エントロピー $\sigma_{s^0}$ は適切なものであることがわかった。

## 論文の審査結果の要旨

本論文は熱力学第三法則エントロピーから誘導した置換基エントロピー定数が $^1\text{H}$ 及び $^{13}\text{C}$  NMR化

学シフトに対する置換基効果の評価においてエントロピー項の寄与を表現するのに極めて適切なパラメータであることを明らかにしたものである。ここに得られた成果は置換基効果の研究に新しい知見を加えるものであり、博士論文として十分価値あるものである。