

Title	NMR化学シフトに対するエントロピーの参加とその意義
Author(s)	廉, 貞禄
Citation	大阪大学, 1985, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/34719">https://hdl.handle.net/11094/34719</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）	よひ 廉	ぢよん 貞	ろく 禄
学位の種類	薬	学	博 士
学位記番号	第	6 8 5 3	号
学位授与の日付	昭和 60 年 3 月 25 日		
学位授与の要件	薬学研究科 薬品化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当		
学位論文題目	NMR化学シフトに対するエントロピーの参加とその意義		
論文審査委員	(主査) 教授 佐々木喜男 (副査) 教授 鎌田 皎 教授 富田 研一 教授 枅井雅一郎		

## 論 文 内 容 の 要 旨

### 序 論

化学反応に代表される分子に対する強い相互作用の研究に比べ、分子構造に深刻な変化を与えないような弱い相互作用の本質解明は遅れている。そこで著者は弱い相互作用系に働く力について考察し、その結果を用いて分子内の弱い相互作用系のモデルとしてのNMRの置換基化学シフト及び分子間の一例として溶媒シフトの解析を行った。

### 本 論

#### 第 1 章 分子間力とエントロピー

著者は無極性分子間における分散力の評価にLennard-Jonesポテンシャルの適用を試みた。 $\phi^{LJ} = 4\epsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$ ここに $\epsilon$ は最安定エネルギー、 $\sigma$ は分子有効直径であり、最安定エネルギーに対応する分子間距離 $r_0$ は $\sigma$ と $\sigma = r_0 \left(\frac{1}{2}\right)^{1/6}$ の関係がある。従って分散力による安定化エネルギーは $-2\epsilon$ となる。この種の論議に必要なパラメーター $\epsilon$ 及び $\sigma$ について検討した結果 $\epsilon$ 及び $\sigma$ がいずれも熱力学第3法則エントロピー $S_{298}^0(g)$ と良好な相関々係を示すことを見いだした。この事実は本来エンタルピーとして考慮されるべき分散力に伴う安定化エネルギーがエントロピーに依存していることを示す。そこでこれらのパラメーター間の直線関係より未決定の基本的な有機化合物の $\epsilon/k$ 、 $\sigma$ 又は $\epsilon^\circ/k$ 、 $\sigma^\circ$  ( $k$ はBoltzmann定数)の推算を試みた。次いでこれらの推算値を用いて $CH_4$ 、 $MeCl$ 、 $Me_2C=O$ に対する各種脂肪族化合物との相互作用エネルギー $E_{dis}$ 、 $E_{ind}$ 、 $E_{ori}$ を決定した。これらのデータから $E_{dis}$ が常に大きな寄与をすること、 $E_{ind}$ は常にその寄与が小さいことがわかった。like pairのとき分散力は $S_{298}^0(g)$ と良好な直線関係を示したが $E_{ind}$ 及び $E_{ori}$ は $S_{298}^0(g)$ と電子放出性置換基群と吸引性置換基群の

二種のグループに大別され放物線又は指数関数型の曲線をあたえ統一的な解析が困難である。 $E_{ind}$  と  $E_{ori}$  の間は直線関係が存在し、いずれも  $(\mu/\alpha)^2$  と勝れた直線関係がある。

## 第2章 モノ置換ベンゼン誘導体の $^{13}\text{C}$ 化学シフトに対する置換基効果の評価

モノ置換ベンゼン誘導体及びその同族体を置換基数  $\sigma_i$ ,  $\sigma_\pi$  と弱い相互作用を代表するエントロピー定数  $\sigma_s^\circ$  及び磁気異方性の補正項  $\sigma_{s^\circ MA}$  を用いて重回帰分析すると各環炭素ごとに電子供与性基群と電子吸引性基群の間に有効なパラメーターが必ずしも一致せず、従って両群を区別せず一体として扱うより、分離して評価の方がより妥当かつ適切であることが明らかとなった。置換基数  $\sigma_i$  はモノ置換ベンゼンの *para*-位炭素のSCSをのぞいてモノ置換ベンゼン及びその同族体のすべての環炭素に共通的に重要な役割を占めている。エントロピー項の寄与はモノ置換ベンゼンの *ipso*-位の供与性基群と *meta*-位の吸引性基群に又  $\alpha$ -置換トルエンの *ipso*-位の供与性基群に参加している。置換基が芳香環と直接結合しているモノ置換ベンゼンの *ipso*-位炭素は置換基の変動による影響が最も鋭敏に現われる位置であり、そのSCSの変動量もほかの環炭素よりもっと大きい。置換基と芳香環の結合まわりの自由回転が許容されているのでエントロピーの寄与を考慮する必要があると同時にどこよりも大きい磁気異方性の効果が現われる。一方  $\alpha$ -置換トルエン  $\beta$ -置換エチルベンゼンの場合はSCSの変動が小さく、*ipso*-位のほかに *para*-位も  $\sigma_i$  によって支配されている。

## 第3章 溶媒効果の評価について

Lennard-Jonesポテンシャルによる  $E_{dis}$ ,  $E_{ind}$ ,  $E_{ori}$  はすべて気体分子のBimolecular相互作用を内容とするのに反し、分子集団系を前提としたHildebrandの溶解度パラメーターがNMRの溶媒効果の評価により現実的であると判断し無極性溶質  $\text{CH}_4$ ,  $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{12}$  及び有極性溶質Tetramethoxysilane (TMOS) について検討した結果溶媒和シフトとHildebrandの溶解度パラメーターの分散力による成分とかなり相関関係があることを見いだした。

## 結 論

1. Lennard-Jonesポテンシャルの  $\epsilon/k$  及び  $\sigma$  は  $S_{298}^\circ(g)$  と相関関係があり、その回帰式から未知の  $\epsilon/k$  及び  $\sigma$  の推算が可能である。
2. van der Waals力の分散力による寄与は  $\sigma_s^\circ$  と比例関係がある。
3. van der Waals力の配向力と誘起力による成分はそれぞれ  $(\mu/\alpha)^2$  と直線性を持つ。
4. モノ置換ベンゼン誘導体及びその同族体の $^{13}\text{C}$  SCSはエンタルピーとエントロピーの線形和で表わせる。
5. 溶媒和シフトはほとんど分散力で占められている。また溶媒和シフトの分散力による寄与はHildebrandの溶解度パラメーター  $\delta_d$  と直線性を示す。

## 論文の審査結果の要旨

本論文は簡単な有機化合物を対象としそれらのLennard-Jonesポテンシャルパラメーター  $\epsilon/k$  及び  $\sigma$

が熱力学第三法則エントロピー  $S_{298}^{\circ}(\text{g})$  と高度の相関々係にあることを見出し、各種化合物に対しパラメータの推算を行なったのち、組合せ則を用い相互作用エネルギーを求め、分散力、誘起力、配向力のうち分散力の寄与が常時最大であること並に分散力のエントロピー依存性を認めた。又これらの知見を用いてモノ置換ベンゼン系化合物の $^{13}\text{C}$ 化学シフト、メタン及びシクロヘキサンに対する溶媒効果、テトラメトキシシランに対する芳香族溶媒による溶媒効果を解析し満足すべき成果を得た。以上の研究結果は学位論文として充分価値あるものと判定した。