

Title	Ortho Effects in Acid Ionization and Ester Hydrolysis in the Benzoic Acid System( Abstract_要旨 )
Author(s)	Utaka, Masanori
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	1970-03-23
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2433/213325">http://hdl.handle.net/2433/213325</a>
Right	
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	none

氏名	宇 高 正 徳 う たか まさ のり
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 191 号
学位授与の日付	昭 和 45 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 合 成 化 学 専 攻
学位論文題目	<b>Ortho Effects in Acid Ionization and Ester Hydrolysis in the Benzoic Acid System</b>

(安息香酸類の酸化イオン化およびエステル加水分解における  
オルト効果)

論文調査委員 (主査)  
教授 吉田善一 教授 小田良平 教授 古川淳二

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は安息香酸類の酸イオン化およびエステル加水分解におけるオルト効果について研究したもので、全6章よりなっている。

第1章は本研究の意義および概要について述べたものである。

第2章は置換安息香酸のイオン化平衡におけるオルト効果の溶媒依存性を各種のアルキルおよび極性置換基について研究したものである。その結果、水と有機溶媒の混合溶媒比を順次変えるに従って、オルト効果は一般に極小値を経由することを見出し、この現象が置換基による共鳴阻害、有機溶媒による脱溶媒和ならびに直接場効果により説明しうることを示している。

第3章は  $\text{CH}_3\text{S}$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\overset{\ddagger}{\text{S}}$  などの含イオウ置換基のオルト効果について研究することによりこれらの置換基のオルト効果を明らかにするとともに、前章で得た結論に対する検証を試みている。とくに  $\text{CH}_3\text{SO}$  基のオルト効果は双極子置換基による直接場効果の重要性を端的に示すケースであり、また  $(\text{CH}_3)_2\overset{\ddagger}{\text{S}}$  基のオルト効果は異常に小さいことを見出している。

第4章は  $(\text{CH}_3)_2\overset{\ddagger}{\text{S}}$  基の安息香酸のイオン化平衡における置換基効果を検討したものである。その結果、従来用いられてきた本置換基のハメット置換基定数は誤っていることを示すと共に、 $(\text{CH}_3)_2\overset{\ddagger}{\text{S}}$  の置換基定数は溶媒のいかんにかかわらず、 $(\text{CH}_3)_3\overset{\ddagger}{\text{N}}$  の置換基定数とある定数値の和で示されることを見出し、スペクトル的研究から本定数値は  $(\text{CH}_3)_2\overset{\ddagger}{\text{S}}$  の共役効果を示すことを明らかにしている。

第5章はジメチルスルホキシド (DMSO) 一水混合溶媒中における各種置換安息香酸のイオン化平衡の熱力学的研究を内容としたものである。従来この種のデータは水中でのデータが殆んどであり、混合溶媒中のものは皆無であったが、本研究結果混合溶媒中ではイオン化平衡の  $\Delta G^\circ$  はほぼ  $\Delta H^\circ$  により決定され、 $-T\Delta S^\circ$  の寄与は小さく、とくに95% (容量) DMSO 中ではその傾向が著るしいこと、オルト置換体についても同様の現象がみられることなどから、水中と混合溶媒中との相異は酸アニオンに対する溶媒和力の差異に基づくものであり、これにより熱力学的データを統一的に理解しうることを示している。ま

た、DMSO—水中での熱力学的諸関数がジオキサン—水中でのそれと極めて対照的であることを見出し、これからイオンに対する溶媒和のメカニズムを推定しうることを指摘している。

第6章はオルト置換安息香エチルのアルカリ加水分解におけるオルト効果の溶媒依存性を研究したものである。その結果、95% (容量) DMSO—水中ではメチル基のオルト効果は見かけ上消失し、イソプロピル基のそれも含水率の多い溶媒中に比し半減することを見出している。この知見はイオン化平衡におけると同様、速度過程においても溶媒効果の重要なことを示すものである。しかし、両者における溶媒効果は全く様相を異にしており、例えば前者においてみられたような脱溶媒和効果は後者においてはみられず、この様な多様性がオルト効果の統一かつ定量的取扱いを妨げている一因であることを指摘している。

### 論文審査の結果の要旨

構造と反応性の関係を明らかにすることは物理有機化学における最も重要な問題である。芳香族化合物においては、置換基の位置をメタおよびパラ位に限定すると、その反応速度や平衡定数と置換基の極性効果の間にハメット則が成立する場合が多い。しかし、置換基がオルト位にある場合にはハメット則に適用できず、構造と反応性の関係が明確ではなかった。

本研究は平衡および反応に及ぼすオルト置換基の異常な効果、つまりオルト効果を解明するため、非常に多くのオルト置換安息香酸のイオン化平衡、ならびにそのエステルアルカリ加水分解について研究したものであって、得られた主要な成果は次のようである。

(1) 各種のアルキル基あるいは極性基を有する置換安息香酸のイオン化平衡におけるオルト効果の溶媒依存性を水—有機溶媒の混合比を順次変えて研究した結果、オルト効果は水—有機溶媒組成に対し、極小値をもつ曲線になることを見出し、この現象を溶媒組成の変化による脱溶媒和と極性置換基による直接場効果により説明している。

(2) 置換安息香酸のイオン化平衡を水—有機溶媒の混合比を変えて測定することにより  $\text{CH}_3\text{S}$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\overset{\ddagger}{\text{S}}$  といった含イオウ置換基のオルト効果の原因を明らかにしている。とくに、 $\text{CH}_3\text{SO}$  基のオルト効果は双極子置換基による直接場効果の重要なことを端的に示すケースであり、また、 $(\text{CH}_3)_2\overset{\ddagger}{\text{S}}$  基のオルト効果は異常に小さいことを見出している。

(3) 安息香酸のイオン化平衡に及ぼす  $(\text{CH}_3)_2\overset{\ddagger}{\text{S}}$  基の極性効果を注意深く研究した結果、 $(\text{CH}_3)_2\overset{\ddagger}{\text{S}}$  基のハメット置換基定数は  $(\text{CH}_3)_3\overset{\ddagger}{\text{N}}$  基の置換基定数とある定数値の和で示されること、しかも本定数値は  $(\text{CH}_3)_2\overset{\ddagger}{\text{S}}$  基の共役効果を示すものであることをスペクトル的研究から明らかにしている。また、オルト、メタおよびパラ位の  $(\text{CH}_3)_2\overset{\ddagger}{\text{S}}$  基が安息香酸の解離定数に及ぼす効果を理論的に検討し、この理論的予測と実験結果がよく対応することを確かめている。

(4) DMSO—水混合溶媒中において、各種の置換安息香酸のイオン化平衡の熱力学的研究を行なった結果、イオン化平衡の  $\Delta G^\circ$  はほぼ  $\Delta H^\circ$  により決定されることを明らかにしている。とくに95% DMSO 中でこの傾向が著るしく、オルト置換体を含めたすべての置換安息香酸のイオン化平衡の  $\Delta G^\circ$  と  $\Delta H^\circ$  との間に良好な直線関係が成立することを見出している。そして水中では  $\Delta G^\circ$  と  $\Delta H^\circ$  との間に全く相関性が認められないのに反し、DMSO を65% (容量) 以上含む DMSO—水混合溶媒中で上述の関係が認められ

たのは水中と混合溶媒中でのアニオンの溶媒和状態の相異によるものであると推定している。

(5) オルト置換安息香酸エチルのアルカリ加水分解におけるオルト効果の溶媒依存性を研究した結果、95% (容量) ジメチルスルホキシド中ではメチル基のオルト効果はみかけ上消失し、イソプロピル基のオルト効果も含水率が高い混合溶媒中に比し半減することを見出し、この知見から、これらのアルキル基のオルト効果が分子内固有の立体障害に基ずくとする従来の考えが誤りであることを指摘している。

これを要するに、本論文は極性置換基および非極性置換基をもつ多数の置換安息香酸のイオン化平衡ならびにそのエステルアルカリ加水分解におけるオルト効果を混合溶媒比を変化して研究することにより、オルト効果について数多くの重要な知見を得ると共に、ジメチルスルホニウム基の極性効果についても新知見を得たものであって、学術上、工業上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。