

氏 名	藤 井 建 ふじ い たけし
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 492 号
学位授与の日付	昭 和 50 年 5 月 23 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	Kinetic Studies on the Rearrangement of N-Chloroacetanilide under Pressure (圧力下におけるN-クロロアセトアニリドの転位反応の速度論的研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 大 杉 治 郎 教 授 加 治 有 恒 教 授 丸 山 和 博

論 文 内 容 の 要 旨

ハロゲンアミンのハロゲンが側鎖より芳香核に転位するオルトン転位といわれる反応がある。

申請者は N-クロロアセトアニリドについて、これが o- と p-クロロアセトアニリドになる転位反応を速度論的に研究している。反応は自ら開発した 試料採取に簡便な 高圧装置を用い、塩酸を触媒とし、温度15, 25, 35℃で圧力は 2060 atm までの測定を行っている。誘電率はエタノールを水に加えて変化させている。

まず提示されている反応機構が正しいか否かを吟味するために、反応速度を追跡して得られる見掛けの二次速度定数を水素イオンおよび塩素イオンの活動度で除することによって、これが各温度、各圧力においてよき一定値となることを証明している。速度定数の対数を圧力によって微分することによって活性化体積が求められる。この転位反応についての値は 4.0~6.5 ml/mol になって反応は圧力によって抑制される。このことはプロトン付加の前平衡につづく律速過程において電荷が部分的に消滅して水和が減少し $\Delta V^\ddagger$ が正になると解明している。また $\partial \Delta S^\ddagger / \partial P < 0$ であることは活性錯合体の部分電荷による水和が圧力と共に増大しているためであると論じている。

第2の申請者の研究目的は反応に対する圧力効果より活性化体積を求めて機構を論ずるのみではなく、電解質溶液に関する Debye-Hückel の活性度係数および Scatchard による活性錯合体濃度の理論を適用して活性錯合体中のイオン間距離 r を求めていることである。そして次の関係式を得ている。

$$\ln k_o = \ln k_{o1} + \frac{e^2 Z_A Z_B}{k T r} \left(1 - \frac{1}{D} \right)$$

これより距離 r を得るために反応水溶液にエタノールを加えて誘電率を変化させた加圧下の実験を行っている。

結果によると活性錯合体を形成するイオン間の距離 r は圧力が 1 atm から 2000 atm と大きくなれば 2.6 Å から 3.6 Å と増大することを見出している。錯合体は部分電荷をもつ双極子と考えることができ

るから圧力によって極性を増し electrostriction が大きくなるのであると説明している。またこのことより先に提案されたことのある活性錯合体の負の圧縮率の可能性を指摘している。

申請者の第3の論議はオルト・パラ異性体の圧力による生成比の変化に関することである。結果によるとオルト位塩化物に比してパラ位の生成物が増加することを明らかにし、これはオルト位の塩化物の活性錯合体よりもパラ位の錯合体の方がより強く溶媒和されていて、この溶媒和の差が圧力によりパラ位の生成物に有利に働くのであると論じている。

参考論文は3編あるが、その中には高速反応の研究法としてわが国ではじめて試みられた圧力飛躍法ならびに温度飛躍法に関する論文が含まれていて、前者の圧力降下法では 55 atm から 1 atm に圧力変化をさせるのに 5×10^{-4} sec. で飛躍させており、後者では 4 °C の温度上昇を 10^{-4} sec. で達することができている。これらの方法を使って二酸化炭素の水和反応および p-ニトロフェノールの錯体生成反応の解明を行っている。

論文審査の結果の要旨

芳香族化合物のハロゲンアミンのハロゲンが芳香環の水素と置換する転位反応をオルトン転位と呼んでいる。申請者の研究したのは題目に示す通り、塩酸触媒によるN-クロロアセトアニリドが転位してo-クロロアセトアニリドとp-クロロアセトアニリドを生成する反応である。この反応は分子内転位反応と考えられたこともあったが、その後の研究によって反応物と触媒濃度とに比例する2次反応であることが示されている。

申請者はこの反応の機構を確立するために酸濃度を变化させてイオン強度の影響を吟味し、また圧力を变化させ、それらの効果に基いて機構を論じている。すなわちイオン強度 0.1~0.3 の範囲では、測定された k_{obs} を塩酸イオンの活動度で割った速度定数 k' は一定となることを確認し、また速度定数の 2000 atm までの圧力係数より求められる活性化体積は 35°~15° で 6.5~4.0 ml/mol になって圧力によって抑制されることを明らかにした。

これらの結果は Ingold らの提示した反応機構 すなわち反応物にプロトンの付加する前平衡につづいて Cl^- の攻撃する律速過程のある機構の正しいことを立証している。その圧力による抑制効果はイオンの電荷の部分的な消失による水和の解消によるものであることを明示している。

申請者の第2の論点は活性錯合体を形成するイオン間の距離に関する知見である。従来反応速度に対する圧力効果より活性化体積を求め、これより反応機構に関する知見を得て来たが、この活性化体積の解釈はかならずしも一義的でなく、明確さを欠くことが多くあった。申請者は電解質溶液の Debye-Hückel の活性度係数、Scatchard の活性錯合体の濃度などの理論を用いて、錯合体を形成するイオン間の距離 r を求めることを試み、誘電率などの値を適切に決定して r の圧力による変化を求めることに成功した。その結果によると圧力 1~2000 atm において r は 2.6~3.6 Å に変化する、すなわち圧力と共に r は増大するという新しい事実を見出した。

従って圧力によって錯合体中のイオン間距離は増大し electrostriction をまして溶媒和は増し、 $\partial \Delta S^*/\partial P < 0$ となると考えている。このことは活性錯合体の negative compressibility を示すもので、かつて

提唱されたことのある可能性を明確化した新しい提示である。

第3の申請者の論点は圧力と生成物の *o*-塩化物と *p*-塩化物との生成比の問題である。実験結果によると圧力が増大すると *p*-クロロアセトアニリドが *o*- に比して増大する。これは立体障害によって左右されるものではなく、*p*-塩化物の溶媒和の増加によるものと解釈している。

上述のように申請者はオルトン転位の高圧下の速度論的研究において、物理化学的観点に立って詳細なる研究を行い、活性錯合体の新しい知見を得る方法を明確に提示したとすることができる。

参考論文は3編あり、この中にはわが国においてはじめて開発された高速反応の研究法としての圧力飛躍法 (Pressure Jump) および 温度飛躍法 (Temperature Jump) が含まれていて貴重な貢献をしていることが判る。

以上、申請者は化学反応の物理化学的研究の分野の進歩に少なからざる寄与をしている。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。