

[Chem. Pharm. Bull., 31, 1357 (1983)]

Simultaneous Determination of Acid Dissociation Constants and True Partition Coefficients by Analysis of the Apparent Partition Coefficients. III. The Application of the Hammett Acid Function

JIRO HANAMURA, KEIKO KOBAYASHI, KENJI KANO,
TANEKAZU KUBOTA

**見掛の分配係数の解析による酸解離定数と真の分配係数の同時測定法 III
Hammett 酸度函数の応用**

花村治朗, 小林恵子, 加納健司, 窪田種一

定量的構造活性相関 (QSAR) の研究で重要な説明変数としてオクタノール-水系の真の分配係数 (P) と酸解離定数 (pK_a) がある。この両者を同時に測定できれば非常に有用である。我々は先に正の pH を示す系について見掛の分配係数 (P_a) の pH 依存性を解析する理論式を導いた。同様な取扱を負の pH 領域について行いこの論文を報告した。負の pH 領域における酸度指数として Hammett 酸度函数 H_0 , 及び H_- を応用した。プロトン濃度 h_0 及び h_- は $h_0=10^{-H_0}$ 及び $h_-=10^{-H_-}$ と表現された。 P_a は従って $P_a^{-1}=P^{-1}+(P \cdot K_a^B)^{-1} \cdot h_0$ 及び $P_a^{-1}=P^{-1}+(K_a^A/P) \cdot h_-$ と導かれた。 K_a^B は非常に弱い塩基の, K_a^A は非常に弱い酸の酸解離定数である。実験は K_a^B については 4-位に NO_2 , CN 基を置換したピリジン N-オキシド及びキノリン N-オキシド類について適度の濃度の H_2SO_4 中で測定し満足な結果を得ることができた。一方 K_a^A の測定は濃厚アルカリ中で行ったが, 使用した試料の分解が分配実験中に見られ測定としては完全に成功することはできなかった。

[J. Am. Chem. Soc., 105, 2172 (1983)]

**Intramolecular Orbital Interactions in Triptycene Studied
by Photoelectron Spectroscopy**

TSUNETOSHI KOBAYASHI*, TANEKAZU KUBOTA, KIYOSHI EZUMI**

Triptycene の分子内軌道相互作用の光電子スペクトルによる研究

小林常利*, 窪田種一, 江角清志**

Triptycene (9, 10-dihydro-9, 10 [1', 2'] benzenoanthracene) は barrelene (bicyclo [2.2.2] octa-2, 5, 7-triene) の 3 つの 2 重結合がベンゼン環に変わった高度の対称性 (D^{3h}) を持った化合物である。分子中の 3 つのベンゼン環は直接には共役していないので, 分子内分子軌道相互作用の面から, barrelene と共に基本的に重要な化合物である。この論文で注目しているのは, 互いに離れている 3 つのベンゼン内 π 電子間の相互作用として through-space (空間を通しての相互作用) 及び through-bond (結合を通してのもの) の 2 種が考えられるが, このどちらが支配的かと言うことである。この問題は光電子分光スペクトルの解析を分子軌道理論と結びつけることにより明瞭になる。得られた原子価電子のスペクトルは半経験モデルにより導出された LCBO through-space interaction 計算によりベンゼン環の e_{1g} like MO の空間を通しての相互作用として殆んど定量的に理解することができた。逆に結合を通しての相互作用は barrelene の場合より少ないと考えられる。一方, 光電子スペクトルによく適合すると言われる CNDO/S 計算の結果は, 特に第 2 バンド群について良い結果を与えなかった。これは through-bond 相互作用が強調されたためと思われる。

* 東京大学物性研究所, 理化学研究所, ** 塩野義製薬株式会社研究所