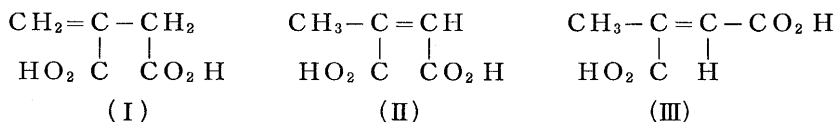


氏 名 酒 井 睦 司
 学位の種類 理 学 博 士
 学位記番号 論 理 博 第 581 号
 学位授与の日付 昭 和 52 年 9 月 24 日
 学位授与の要件 学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
 学位論文題目 **Studies of the Isomerization of Unsaturated Carboxylic Acids**
 (不飽和カルボン酸の異性化に関する研究)

(主査)
 論文調査委員 教 授 岡 信 三 郎 教 授 加 治 有 恒 教 授 丸 山 和 博

論 文 内 容 の 要 旨

炭素数が五つの不飽和ジカルボン酸にはイタコン酸(I)、シトラコン酸(II)、メサコン酸(III)の三種の異性体が存在するが、申請者はこれら三種の不飽和ジカルボン酸およびそれらのエステル熱転位反応について、反応温度、溶媒、酸、アルカリなどの影響を明らかにすると共に、これらの転位反応に対して新しい機構を提出している。



即ち主論文第一部はこれら不飽和ジカルボン酸の水溶液中における熱転位反応に関するものであるが、次に述べる諸点を明らかにしている。

1) イタコン酸、シトラコン酸のいずれを出発物として用いても、反応物中の組成比はほぼ一定であり、イタコン酸とシトラコン酸との間に転位平衡が成り立っている。2) 少量のメサコン酸、シトラマール酸、パラコン酸なども生成するが、これらの水溶液をそれぞれ加熱しても、出発物の殆どがそのまま回収される。従ってこれらの化合物は主たる転位反応に無関係な副生成物である。3) 酸性度を増すにつれて、転位速度は遅くなり、またシトラコン酸、イタコン酸をそれぞれ出発物としたとき、これに対応して、シトラマール酸、パラコン酸の生成量が増加した。2)、3)の結果はカルボニウムイオンを中間体とする転位機構を否定すると共に、副生成物の生成機構を示唆している。

次に分子内水素結合をもった環状のカルボアニオンを中間体とする機構を考えることにより、上記の結果ならびに重水中での重水素交換の結果、アルカリ性での結果も含めて、矛盾なく説明している。

主論文第二部では相当する不飽和エステルのメタノール中での転位反応を扱っているが、カルボン酸の場合と異なり、イタコン酸エステルとメサコン酸エステルとの間に主たる転位平衡が成り立っていることを見出している。また反応系中にヨードを添加するとシトラコン酸エステルとメサコン酸エステル

との間のシーストランス異性化のみが促進されるが、主たる転位は影響を受けないことを明らかにしている。従ってエステルの場合でも第一部で述べたカルボン酸の場合と同様にカルボアニオン中間体を経由して転位が進行すると考えることにより、矛盾なく説明されるが、速度論的研究ならびに重メタノール中で得られた生成物中の重水素分布の結果もこの機構が正しいことを裏付けている。

以上不飽和ジカルボン酸およびそのエステルの転位反応はカルボアニオン機構で起り、酸の場合には分子内水素結合を持ったシス型のカルボアニオンが安定なために、イタコン酸とシトラコン酸との間に主たる転位が起り、エステルの場合にはこのような水素結合による安定化がないために、トランス型のカルボアニオンが安定となり、イタコン酸エステルとメサコン酸エステルとの間に主たる転位が起ると結論している。

参考論文10編は高分子単量体の合成ならびに重合、共重合、有機金属触媒などに関するものであるがその中で第三アミン存在下における二塩化メサコノイルとアルコールとの反応に関する研究は主論文との関係が深いものである。

論文審査の結果の要旨

不飽和脂肪酸の二重結合の転位反応は有機化学の基礎的な重要な反応の一つであるが、これに関する研究は比較的少ない。一方イタコン酸は多官能化合物であり、高分子化学では応用面が広く開発された重要な単量体の一つである。現在イタコン酸は醗酵法により製造されているが、申請者はこれをアセト酢酸エステルを原料として合成することを試みた。この合成の最終段階において、シトラコン酸の水溶液を170°C 付近まで加熱することにより転位を起させ、イタコン酸を得るのであるが、他の異性体であるメサコン酸も含めて、これら三種の不飽和ジカルボン酸およびそれらのエステル間の熱転位反応について詳細な研究を行っている。

即ち主論文第一部ではこれら不飽和ジカルボン酸の水溶液中での転位反応を扱っているが、シトラコン酸からイタコン酸が生成するように、二重結合が末端に移動する例は少なく、興味ある反応であるがその機構については例えばまず、水の付加により、シトラマール酸を生成し、これが脱水してイタコン酸が生成するなど考えられていたが実験事実に基づいたものは全く知られていない。申請者はまず、イタコン酸とシトラコン酸との間に主たる平衡が成立することを明らかにし、次に転位速度および生成物組成に及ぼす酸、アルカリ、溶媒などの影響を詳細に検討し、その結果と重水中での重水素交換の結果に基づいて、まずカルボニウムイオンを中間体として通る機構を否定し、次に分子内水素結合をもった環状のカルボアニオンの中間体として通る機構を否定し、次に分子内水素結合をもった環状のカルボニオンを中間体とする新しい機構を提出することにより、この転位反応を矛盾なく説明している。

主論文第二部は相当する不飽和エステルのメタノール中での転位反応を扱っているが、カルボン酸の場合と異なり、イタコン酸メチルとメサコン酸メチルとの間に主たる転位平衡が成り立つことを見出している。また反応系中にラジカル源としてヨードを少量加えても、主たる転位反応の速度は影響を受けないので、ラジカル機構によるものでないことを指摘している。さらに反応が一次式に従うこと、重メタノール中の反応で得られる生成物中の重水素分布の結果などから考えて、エステルの場合もカルボン

酸の場合と同様にカルボアニオン中間体を經由して転位が進行していることを示している。また少量の第三アミンを触媒として加えると、エステルの場合には低温 (50°C 付近) でもすみやかに転位が起ることを初めて認めているが、この結果はカルボアニオン機構を支持するだけでなく、合成化学的にも注目に値する。

以上申請者は有用な単量体の一つであるイタコン酸の合成研究より出発して、極めて研究例の少ない不飽和ジカルボン酸およびそのエステルの熱転位反応について、多くの新しい事実を見出し、さらにカルボアニオンを中間体として經由する新しい機構を提出することにより、初めて転位反応を矛盾なく統一的に説明しており、これらの成果はこの分野に新しい知見を加えるとともに、その進歩に貢献するところが少なくない。参考論文10編はいずれも興味ある成果をおさめており、申請者が高分子化学、有機化学の分野に優れた研究能力と豊富な知識をもっていることを示している。

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。