

氏名	大 西 一 郎 おおにし いちろう
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	論 理 博 第 415 号
学位授与の日付	昭 和 48 年 1 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	<b>The Effect of Pressure on the Rate of the Benzidine Rearrangement</b> (ベンジジン転位反応速度に対する圧力効果)
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

ベンジジン転位反応は芳香族ヒドラゾ化合物が酸触媒の存在のもとで、 $-HN-NH-$ 結合がはなれてベンジジン、ジフェニリン、セミジンなどに転位する反応の総称である。

この反応の機構の研究としては1950年代に分子内転位であることが明らかとなり、 $\pi$ -Complex theory (Dewar), Polar transition state theory (Ingold) などが提出されてきている。また反応次数に関しても初め考えられたように単純な一次反応ではなく、1962年になって一次と二次との反応が併発し得ることが明らかにされてきた。

申請者はこのベンジジン転位反応をはじめて高圧下で研究し、次数の異なる反応を分離して、それぞれの反応速度の活性化パラメーターを決定して、これに基づいてこの転位反応の機構を論じている。

主論文第1部は、参考論文になっている一連のオルト置換ヒドラゾ化合物につづいて行なわれた 2-メトキシ-2'-メチルヒドラゾベンゼンの転位に関する研究である。この化合物を合成して、塩酸を触媒として85%エタノール水溶液中で1500気圧までの高圧下で転位反応速度の測定を行なっている。反応速度を温度を変え、圧力を変化させて測定することによって得られた一次の活性化パラメーターは  $\Delta E=15.1$  kcal/mole,  $\Delta S^\ddagger=-9.4$ e.u.,  $\Delta V^\ddagger=-8.5$ cm<sup>3</sup>/mole であって、反応機構に含まれる H<sup>+</sup> 付加の平衡を考慮すると、律速過程の遷移状態は極性の強いひきしまった状態であると考えられ、Ingold の説を申請者は支持している。さらに 2, 2'-置換ヒドラゾベンゼンへの H<sup>+</sup> 付加に関して、対応するオルト置換アニリンへの H<sup>+</sup> 付加の平衡を考えて、その平衡定数を用い、立体効果の補正などを行なうことによってこの反応の速度定数の対数との間に直線自由エネルギー関係の成立することを明らかにしている。

主論文第2部においては自ら研究した種々なオルト置換のヒドラゾベンゼンに関する一連の研究を総括して電子供給性ならびに吸引力の置換基による反応次数、速度定数、活性化体積などの変化を吟味している。

それによると圧力効果すなわち活性化体積の置換基による変化は one proton mechanism (一次) の

場合は電子供給性の 2-メトキシ基, および電子吸引性の 2-ブロムの場合大きな負になる。これは1つのベンゼン環 (a) に  $H^+$  が付加してのち他の環 (b) より電子が移動することによって非対称的開裂がおこるのであるが, a 環はその塩基性の小さい程  $H^+$  付加による正電荷の分散がおこりにくく, したがって a 環の  $NH_2^+$  の局在電荷による 溶媒和は大きくなると考えられるし, また b 環の塩基性の大きい程 b より a への電子の移動は促進されて b における正電荷に対する溶媒和は強くなると考えている。このような置換基の電子供給性, 吸引力を考慮することによって妥当な説明を与えている。

このように Polar transition state theory を支持する立場をとっているけれどもこの transition state を経たのち, 両環の自由廻転を可能にするような何らかの中間体が考え得ることも推論している。

参考論文は 6 編あり, いずれも主論文の前駆となり, 基礎となったベンジジン転位反応に関するものである。

### 論文審査の結果の要旨

ベンジジン転位反応は芳香族ヒドラゾ化合物の N-N 結合がはなれると同時に新たな位置に結合を生じてベンジジン, ジフェニリン, セミジンを生ずる分子内反応を総称しているが, 申請者は生成物としてベンジジンのみを生ずるオルト置換のヒドラゾ化合物について, その反応速度を圧力, 温度の条件を変化させて測定している。

この転位反応は古くから研究されているが, no mechanism の反応として分類されることもあるように, その機構は単純ではないが, 近年になって実験事実も確立されて有機化学的な反応機構が提出されるようになってきた。

申請者は反応機構を反応速度の活性化パラメーターより論じようとする立場をとり, 特に圧力効果の測定より得られる活性化体積に注目して反応機構を論じている。

主論文第 1 部は参考論文として提出されている一連のオルト置換ヒドラゾ化合物の転位反応のうち, 2-メトオキシ-2'-メチルヒドラゾベンゼンの転位に関する研究である。この反応物の転位速度は  $[H^+]$  に関して一次の反応 (One proton mechanism) であって, 圧力によって加速されることを見出した。1500  $kg/cm^2$  までの圧力下で求めた活性化体積は  $\Delta V^\ddagger = -8.5 cm^3/mole$  であって, プロトン付加の前段の平衡を考慮すると, 律速過程の遷移状態は  $NH_2^+ \cdots \cdots NH$  の開裂にともなう体積増加をしのぐほど強く溶媒和した極性の強いひきしまった状態をとっていると考えている。このことは Ingold の polar transition state を支持する立場になっている。

さらに一般に芳香族オルト置換化合物には成立しないとされているハメット則に関して検討を進めている。

ヒドラゾ化合物の両環を a, b に分け, それぞれに対応するオルト置換アニリンを考え,  $H^+$  付加の平衡定数を求め, 立体効果にもとづく補正項を導入することによって, 合理的に精度よく直線自由エネルギー関係の成立することを明らかにした。またこの直線関係は高圧下の反応に関しても成立することを示している。

主論文第 2 部においては申請者のベンジジン転位反応速度に関する一連の研究 (参考論文) を基にして,

転位反応の機構を総括的に論じている。

まず転位反応速度と触媒としての酸濃度との関係はオルト置換基が電子供給性の強い 2-CH<sub>3</sub>O の場合と電子吸引性の強い 2-Br, 2-I において one proton mechanism になり, その中間の置換基では one proton と two proton との両機構の併発になることが明らかにされた。このことは2つの因子によって機構が支配されていることを示している。すなわち a 環に第1の H<sup>+</sup> が付加して, b 環の NH から a 環の NH<sub>2</sub><sup>+</sup> へ電子が移動して NH<sub>2</sub><sup>+</sup>…NH 間の開裂が起って one proton mechanism になる。このとき 2-CH<sub>3</sub>O 基では b 環から a 環への電子の押し出しが有効であり, 2-Br 等では a 環の NH<sub>2</sub><sup>+</sup> の正電荷のために電子の引き込みが有力となっていると考えている。

活性化体積とオルト置換基との関係を表に示すと次のようになる。

置換基 a	置換基 b	$\Delta V_1^*$ (cm <sup>3</sup> /mole)	$\Delta V_2^*$ (cm <sup>3</sup> /mole)
2-CH <sub>3</sub> O	2'-CH <sub>3</sub> O	-12	
2-CH <sub>3</sub> O	2'-CH <sub>3</sub>	- 8.5	
2-CH <sub>3</sub>	2'-CH <sub>3</sub>	- 2.5	-7.2
2-Cl	2'-CH <sub>3</sub>	- 6.8	-3.2
2-Br	2'-Br	-10.7	-0.4

one proton mechanism の活性化体積 ( $\Delta V_1^*$ ) は電子供給性の 2-CH<sub>3</sub>O および吸引性の 2-Br で大きな負値となることが特徴的で, このことも上述の機構を考えることによって, CH<sub>3</sub>O では b 環より a 環への電子移動, Br では a 環の NH<sub>2</sub><sup>+</sup> の局在電荷が支配的になって, それぞれの局在電荷によって生ずる溶媒和に起因すると説明している。このように申請者は活性化体積に基づく反応機構の解明という研究課題を前進させている。要するに申請者はベンジジン転位反応速度に関する有機化学的な知見を深めるために, 転位反応を one proton, two proton の2つの機構に分離し, それらの反応速度の活性化パラメータをオルト置換基を変化させて高圧下で求めることによって, この反応の機構に関して新しい知見を加えたことになる。この研究の成果に関して内外の研究者と直接, 間接の議論が行なわれ, 新しい方向の成果として高く評価されている。

このように申請者は主論文の前駆となった参考論文6編と併せて考えると, 有機反応機構の研究の分野に新しい知見を加え, この分野の進歩に寄与するところが少なくなく, また広い学識と研究能力を有することを認めることが出来る。

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。