

氏 名	同 前 保 彦 どう ぜん やす ひこ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論工博第650号
学位授与の日付	昭和48年11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	芳香族ポリカルボン酸類の合成ならびに物性に関する研究

論文調査委員 (主 査)
教 授 新宮春男 教 授 武上善信 教 授 市川克彦

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、芳香族ポリカルボン酸類の合成ならびに物性に関する有機合成化学的ならびに物理有機化学的研究結果をまとめたもので、3編11章からなっている。

序文において、本研究は合成繊維および耐熱性高分子材料として用いられる芳香族ジ、トリ、およびテトラカルボン酸の合成法の検討を主目的として着手され、芳香核へのカルボキシル基の導入法として芳香族カルボン酸アルカリ塩の熱変換反応および芳香族側鎖の酸化法として重クロム酸酸化、ハロゲン酸化、および過マンガン酸カリウム酸化による芳香族ポリカルボン酸類の合成についてそれぞれ研究し反応機構を明かにするとともに、さらにここに合成されたポリカルボン酸の物性と構造との関係について研究したものであることを述べている。

第1編は、直接カルボキシル化による芳香族カルボン酸の合成に関する芳香族カルボン酸アルカリ塩の熱変換反応、いわゆる第2ヘンケル法、の反応機構について研究したものである。

第1章ではベンゾニトリルと炭酸カリウムの熱変換反応によるテレフタル酸の生成経過を検討し、この反応においてまず安息香酸カリウムとシアン酸カリウムが生成するが、これに続いてテレフタル酸が、在来の安息香酸カリウム単独の不均化反応による50%の限界を越えて、70%に達する選択率をもって生成することを見出している。この際、シアン酸カリウムの存在により安息香酸カリウムの不均化によるベンゼンとベンゼンジカルボン酸塩の生成のほかに炭酸カリウムと安息香酸カリウムとの直接カルボキシル化によってベンゼンジカルボン酸塩と水酸化カリウムが生成し、ジカルボン酸塩はさらに不均化により安息香酸塩とベンゼントリカルボン酸塩に、またトリカルボン酸塩は上記の水酸化カリウムによって脱カルボキシル化されベンゼンジカルボン酸塩に変化し、これらの反応のくり返しにより安定なテレフタル酸塩が蓄積されるという反応経路を明かにした。

第2章はこの反応経路を、シアン酸カリウムと安息香酸カリウムと炭酸カリウムの熱変換反応によって確認するとともに、炭酸カリウムを除いた場合にはベンゾニトリルが生成し、第1章の熱変換反応が可逆

的であることを立証している。

第3章ではモノおよびジメチル安息香酸カリウムの熱交換反応を検討し、カルボキシル基に対して *o*-, *m*-, および *p*-配向性の不均化によるジカルボン酸塩が生成し、さらにジカルボン酸塩の脱カルボキシル化により置換安息香酸塩の再生および置換安息香酸塩との交叉不均化により、モノメチル安息香酸塩からは4-および5-メチルフタル酸塩を、ジメチル安息香酸塩からは4,5-ジメチルフタル酸塩を生成する反応経過を明かにしている。なお、この際にメチル基の *o*-位にはカルボキシル基が導入され難く、また逆に、*o*-位にあるカルボキシル基は脱離しやすいことを認めている。

これに対し、ナトリウム塩の場合はカルボキシル基の *o*-位にのみカルボキシル基導入が行われることを明かにしている。

第4章はナフトエ酸アルカリ塩の熱交換反応によるナフタリンジカルボン酸の生成経路を検討したもので、 α -ナフトエ酸カリウムおよびナトリウム塩はともに、まずナフタリンと1,2-および1,3-ジカルボン酸塩とに不均化し、ついでこれらのジカルボン酸塩の不均化およびナフトエ酸との交叉不均化により β -ナフトエ酸を生成すること、および β -ナフトエ酸塩はそれ自身の不均化および、ジカルボン酸塩との交叉不均化により、最終的に、カリウム塩からはナフタリン-2,6-ジカルボン酸塩が、ナトリウム塩を用いた場合は2,3-ジカルボン酸をそれぞれ生成することを確めた。なおシアン酸カリウムの共存効果については前述の安息香酸の場合と全く同じく反応温度を共融により低下させるとともに炭酸カリウムによる芳香族の直接カルボキシル化を促進することを明かにした。

第2編は、芳香族側鎖の酸化による芳香族カルボン酸の合成に関し、重クロム酸酸化、臭素酸化、および過マンガン酸カリウム酸化法について研究したものである。

第1章では、ナフタリンのメチルおよびケトン側鎖ならびにシアノナフタリン類のメチル側鎖の重クロム酸酸化によるナフタリンジカルボン酸10異性体のうち6種、トリカルボン酸14異性体の全部、およびカルボキシル基の2個が互に隣接した位置にあるテトラカルボン酸8異性体のうち4種の合成について述べている。これらの中で、トリカルボン酸7種およびテトラカルボン酸3種は新化合物である。なお、2,3-ジメチル-1-ナフトエ酸、1,2,5-トリメチルナフタリンおよび β -(3-アセトナフトイル)プロピオン酸はナフタリン核が酸化されヘミメリト酸を副生することを認め、また、ナフタリン-1,2,8-トリカルボン酸は β -(3-アセトナフトイル)プロピオン酸の赤血塩酸化によって合成に成功したことを述べている。

第2章は芳香族メチルケトンのアルカリ性および酸性臭素酸化的反応機構に関し速度論的に研究した結果を述べたものである。

メチルケトン類の臭素酸化は一般に酸・塩基接触反応によるエノール化を律速段階として進行することが知られているが、本研究ではこれを確認した上で、アルカリ性および酸性条件でそれぞれアセトフェノンの芳香核置換基の臭素化したがつてエノール化速度に及ぼす影響を系統的に測定した。その結果、アルカリ性では、*m*-および*p*-置換体の臭素化速度が電子供与基により抑制され電子吸引基により促進されるが、この置換基効果がHammett 関係において *m*-と *p*-置換について別個のほぼ平行な直線として表われることを認め、また、*o*-置換体の場合は電子供与あるいは吸引のいずれの置換基によっても促進効果が認められ、かつ、その反応速度は対応する *o*-置換安息香酸の酸解離定数と良好な自由エネルギー直線

関係を成立させることを認めた。これらの結果は、エノール化の反応機構において、カルボニル炭素への塩基（水酸基）の付加体の1,3-プロトン移動を律速段階の遷移と考えることにより、この付加体において置換ベンゼン核とカルボニル基との自由廻転の妨げられることに基ずく遷移状態における立体効果の考察によってはじめて合理的に説明されることを明かにした。

また、酸性条件での臭素酸化については、o, m, pいずれの置換体もその臭素化速度は電子供与基により促進され、電子吸引基により抑制されるが、この置換基効果がHammett関係においてm-とp-置換について互に交叉する別個の直線として表わされ、また、o-置換については前記のアルカリ性条件の場合と同様にo-置換安息香酸の解離定数に関する自由エネルギー直線関係の成立が認められた。これらの結果はエノール化機構においてカルボニル酸素への速かなプロトン付加平衡を前提としてこの付加体（カルボニル炭素陽イオン）への溶媒配位体についてアセチル基のメチル水素のこの溶媒（水）へのプロトン移動を律速段階の遷移と考えることにより、この遷移状態においてベンゼン核とプロトン移動反応中心とを結びC-C結合の自由廻転の妨害に基ずく立体効果を考慮してすべて矛盾なく説明されることを明かにした。

第3章は、芳香族メチル側鎖のアルカリ性過マンガン酸カリウム酸化について研査し、3種のベンゼントリカルボン酸(1,3,5, 1,2,4, 1,2,3)を合成した結果を述べたものである。速度論的研究としては、トルイル酸混合物の競争酸化およびジメチル安息香酸の単独酸化においてそれぞれメチル基の相対酸化速度を求め、一般に $o < m < p$ の順にメチル基の酸化速度が大なることを認めている。なお、この結論に対応して、プソイドキュメンでは1-および4-位のメチル基が酸化され、また、o-およびp-キシレンとプソイドキュメンとの競争酸化ではメチル基酸化速度に差のないことが確められている。

第3編は、以上により合成した39種の芳香族ポリカルボン酸および23種のアルキルベンゼンカルボン酸ならびにそれらのエステルおよび酸無水物について、融点、赤外吸収スペクトル、溶解度を測定した結果にもとずき物性と構造の関係を系統的に検討考察したところをまとめたものである。

第1章は、融点と構造の関係を考察したもので、まずベンゼンポリカルボン酸メチルエステルの融点について、芳香核平面をふくむ分子軸対称性の類似する群の中で、1,3-ジカルボン酸からヘキサカルボン酸までカルボキシル基の数に直線的に比例して融点の高くなる関係を見出している。また、置換位置の相対関係については、芳香核を中心とする点対称性の大きいものの融点が例外的に高くなり、逆にこの対称性の小さいものが直線からはずれて低い融点を示すことを認めている。なお、これらの分子対称性に関する概則はアルキル、ハロゲン、シアノ、およびニトロ置換安息香酸の融点についても、また、ナフタリンポリカルボン酸メチルエステルについても適用されることを述べている。

第2章では芳香族ポリカルボン酸類の $1800-1400\text{ cm}^{-1}$ 領域の赤外吸収スペクトルと構造との関係を論じ、カルボニル伸縮振動および変角振動吸収率ならびに芳香核C-C伸縮振動吸収帯の分類ならび帰属についてそれぞれ決定的な新しい結論を見出している。

すなわち、カルボニル伸縮振動帯については、(1) 酸無水物の橋かけ酸素原子によって結合された2つのカルボニル基の相互作用にもとずく対称的な $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動($\nu(\text{CO})_2\text{O}$: $1870-1840\text{ cm}^{-1}$)、(2) 同じく酸無水物のカルボニル基単独の伸縮振動($\nu\text{CO}(\text{O})$: $1790-1750\text{ cm}^{-1}$)、(3) カルボン酸モノマーの $\text{C}=\text{O}$

伸縮振動 ($\nu\text{CO(OH)M}$: 1740 cm^{-1}), (4) カルボン酸エステルの C=O 伸縮振動 ($\nu\text{CO(OR)}$: $1730\text{--}1715\text{ cm}^{-1}$), および, (5) カルボン酸ダイマーの C=O 伸縮振動 ($\nu\text{O(OH)D}$: $1700\text{--}1685\text{ cm}^{-1}$) の 5 種が明確に識別され, この中で $\nu\text{(CO)}_2\text{O}$, $\nu\text{CO(OH)M}$, $\nu\text{CO(OR)}$ の 3 種は尖鋭な単一吸収帯として表われ, $\nu\text{CO(O)}$ と $\nu\text{CO(OH)D}$ とは環構造との連結にもとづく部分吸収帯をふくむ広い吸収帯となることが明かにせられた。なお, 固体においてカルボン酸ダイマーのみならずエステルにも C=O 伸縮振動帯として約 20 cm^{-1} の間隔をもつ二重帯が現われることを見出し, この二重帯の低波数側吸収帯が通常の $\nu\text{CO(OH)D}$ および $\nu\text{CO(OR)}$ であり, 高波数側の吸収帯は結晶構造内の分子間作用による歪みにより高波数側に移動したものと解釈された。

また, カルボニル変角振動帯については, ベンゼンモノおよびジカルボン酸ダイマーに現われる変角振動 (δCO : $1427\text{--}1420\text{ cm}^{-1}$) がトリカルボン酸からペンタカルボン酸では δCO : $1416\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ まで低波数側に移動し, カルボキシル基の数あるいは極性歪の増大とともに νCO とは逆の方向に移動することを認めた。なお, δCO はカルボン酸エステルには本来現われなければならないはずであるが, ベンゼン系およびナフタリ系ポリカルボン酸エステルの 3 例および 2 例, 酸無水物の 4 例についてそれぞれ $\delta\text{CO}(1428\text{--}1400\text{ cm}^{-1})$ を認め, これらがカルボキシル基の近接による自由廻転の抑制ならびに結晶構造にもとづく環構造類似の分子内力場の生成によって変角振動として現われることを結論している。

芳香核内の C-C 伸縮振動帯については, 従来帰属を明らかにすることなく 4 種に分類されていたものを, A($1650\text{--}1570\text{ cm}^{-1}$) B($1524\text{--}1488\text{ cm}^{-1}$) および C($1458\text{--}1427\text{ cm}^{-1}$) の 3 種に区分することが合理的であることを明かにし, さらに, A は概して 3 本の部分吸収帯よりなる複合帯で, 置換基の数および位置により吸収帯の数, 波数, および吸収強度が変化するのに対し, B および C はそれぞれ単一の吸収帯を示し変化が少なく, また, B の吸収強度は C より一般に小さいことから, これら 3 種の吸収帯の帰属について, A 帯はベンゼン核のケクレ構造における炭素二重結合に, B および C 帯は芳香核内の 1,4-共役によって区別される 2 種の炭素一重結合にそれぞれ帰属される振動に対応すると結論している。

第 3 章は, 芳香族ポリカルボン酸の水に対する溶解度と構造の関係を取扱ったもので, まず, ベンゼンポリカルボン酸につき概してカルボキシル基の数の増加とともに溶解度を増すが同時にカルボキシル基相互の置換位置により溶解度が著しく左右されることを認め, この置換基相互の位置関係について溶解度の対数と対応するカルボン酸メチルエステルの融点との間に, 分子対称性にもとづく, 1 次比例的な相関性のあることを見出している。また, ナフタリンポリカルボン酸にもこれらの相関性を拡張適用しうることを示している。

第 4 章は, ベンゼンポリカルボン酸について酸解離定数 (pka) と構造の関係を扱い, pka とカルボキシル基の数との間に安息香酸とメリト酸とを結ぶ直線を基準として第 1 から第 5 解離定数までにわたりほぼ平行な直線関係の成立することを認め, この直線相関ならびにこれからの偏差をカルボキシル基の隣接効果と分子対称性の関連において説明している。したがって, ベンゼンポリカルボン酸の pka と対応するカルボン酸メチルエステルの融点との間に上記と同様な第 1 から第 5 解離定数までにわたり平行な直線関係の成立することを認め, 融点に現われる分子対称性因子が pka にも適用されることを明かにしている。なお, 各種の置換安息香酸の pka と融点の関係についても論及している。

最後に、本論文の各編各章にわたる総括を記述している。

論文審査の結果の要旨

この論文は、合成繊維および耐熱性高分子材料としての芳香族ポリカルボン酸の合成を目的とし、芳香核へカルボキシル基を導入する合成反応を、芳香族カルボン酸アルカリ塩の熱変換反応、芳香族側鎖の重クロム酸および過マンガン酸塩による酸化、メチルケトン側鎖のハロゲン酸化のそれぞれにつき検討し、反応機構を明かにするとともに、ここに合成された39種の芳香族ポリカルボン酸および23種のアルキルベンゼンカルボン酸ならびにそのエステルおよび酸無水物の物性と構造との関係について研究したものである。主なる成果はつぎのように要約せられる。

(1) 芳香族カルボン酸アルカリ塩の熱変換反応、いわゆる第2ヘンケル法、の反応機構につき、まずベンゾニトリルと炭酸カリウムの熱反応によるテレフタル酸の生成経過を検討し、この反応はニトリルから生成するシアノ酸カリウムの共融作用により促進され、安息香酸カリウムの不均化機構に加えて炭酸カリウムによる芳香核の直接カルボキシル化によりテレフタル酸の収率を、不均化機構による50%の限界を超える70%まで高めることを明らかにした。また、その生成経路については、まず不均化が速かに進みジエネン酸およびトリカルボン酸を生成するが、同時に直接カルボキシル化により生成する水酸化カリウムによりトリカルボン酸類の脱カルボキシル化が進行し、最終的に安定なテレフタル酸が蓄積することを立証した。

また、アルキルおよびフェニル置換安息香酸アルカリ塩の熱変換を検討して、不均化反応はカリウム塩の場合 *o*-, *m*-, *p*-支配であるがナトリウム塩では *o*-支配に限定されることおよび置換基に対し *o*-位がカルボキシル基の導入を妨害されあるいは脱カルボキシルを促進されるという本熱反応において立体因子の重要性を明かにした。また、ナフトエ酸塩の熱変換においても、この結論に一致して、カルウム塩からは 2,6-酸が、ナトリウム塩からは 2,3-酸がそれぞれ生成することを見出した。

(2) 重クロム酸酸化法により、置換ナフタリン類のメチル側鎖を酸化して、ナフタリンジカルボン酸10異性体のうち6種、トリカルボン酸14異性体の全部、およびカルボキシル基の2個が互に隣接した位置にあるテトラカルボン酸8異性体のうち4種を合成した。この中でトリカルボン酸7種およびテトラカルボン酸3種は新化合物である。

(3) 芳香族メチルケトンのアルカリ性および酸性臭素酸化反応につき芳香核置換基の影響を速度論的に研究し、臭素酸化の律速段階であるエノール化の反応機構にそれぞれ新しい解明をもたらした。

すなわち、アルカリ性エノール化では、カルボニル炭素への塩基性水酸基の付加体における1,3-プロトン移動を律速段階の遷移と考えることにより、この付加体では置換ベンゼン核とカルボニル基との自由廻転が妨げられることにもとづく遷移状態における立体効果の考察から、置換基効果に関するハメット関係における *o*-, *m*-, *p*-系列の特異性がはじめて説明されることを明かにした。

また、酸性エノール化では、カルボニル炭素への速かなプロトン付加平衡を前提として、この付加体(カルボニル炭素陽イオン)への溶媒(水)配位体についてアセチル基のメチル水素のこの溶媒へのプロトン移動を律速段階の遷移と考えることにより、この遷移状態においてベンゼン核とプロトン移動反応中心とを結ぶ C-C 結合の自由廻転の妨害にもとづく立体効果として、置換基効果の特性をすべて矛盾なく

説明した。

(4) ベンゼン系およびナフタリン系芳香族ポリカルボン酸ならびにそれらのメチルエステルおよび酸無水物について物性と構造の関係を系統的に検討し、つぎの結論をみちびいた。

融点と構造の関係について、まず、ベンゼンポリカルボン酸メチルエステルにつき、芳香核平面をふくむ分子軸対称性の類似する群の中で、1・3-ジカルボン酸からヘキサカルボン酸まで、カルボキシル基の数に直線的に比例して融点の高くなる関係を見出し、また、置換位置の相対関係については、芳香核を中心とする点対称性の大きいものの融点が例外的に高くなり、逆にこの対称性の小さいものは直線からはずれて低い融点を示すことを認めた。なお、これらの分子対称性と融点に関する概則が、各種置換安息香酸類およびナフタリンポリカルボン酸メチルエステル類の融点についても拡張適用されることを明かにした。

赤外吸収スペクトルと構造の関係について、とくに $1800\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ 領域において、カルボニル伸縮振動および変角振動ならびに芳香核炭素・炭素伸縮振動各吸収帯の分類ならび帰属を、数多くのベンゼン系ならびにナフタリン系ポリカルボン酸類の測定値の比較検討により、新しく決定した。とくに、カルボニル伸縮帯については酸無水物からエステルまでをふくんで5種の分類と帰属を明確とし、カルボニル変角振動についてはこれが環構造のみならず、カルボキシル基の近接による自由廻転の抑制ならびに結晶構造にもとづく分子内力場の発生により、カルボン酸エステルについても、現れることを見出した。また、芳香核炭素・炭素伸縮振動帯については、従来帰属を明かにすることなく4種に分類されていたものを A($1650\text{--}1570\text{ cm}^{-1}$) B($1524\text{--}1488\text{ cm}^{-1}$) および C($1458\text{--}1427\text{ cm}^{-1}$) の3種に区分し帰属を明かにした。

芳香族ポリカルボン酸の水に対する溶解度および酸解離定数と構造との関係について、カルボキシル基の数と置換位置の影響について、ポリカルボン酸メチルエステルの融点と構造との関係に認めたと同様の、分子対称性にもとづく直線的相関性のあることを見出し、この規則性からの偏差についても合理的な説明を与えた。

以上を要するに、この論文は芳香族ポリカルボン酸としてベンゼン系のみならずナフタリン系の新化合物をふくむ多数の異性体の合成を行うとともに、合成法として代表的な反応の機構をそれぞれ速度論的に明かにし、さらに、ここに合成された多数のカルボン酸類について物性と構造との相関に関する多くの新知見を確立したものであって、有機合成化学および物理有機化学に寄与するところ大なるものがあるが、また、耐熱性高分子材料に関して工学上貢献するところも少なくない。

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。