

|             |                         |
|-------------|-------------------------|
| 氏 名         | 田 伏 岩 夫                 |
|             | た ぶし いわ お               |
| 学 位 の 種 類   | 工 学 博 士                 |
| 学 位 記 番 号   | 工 博 第 61 号              |
| 学位授与の日付     | 昭 和 38 年 6 月 25 日       |
| 学位授与の要件     | 学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当 |
| 研 究 科 ・ 専 攻 | 工 学 研 究 科 工 業 化 学 専 攻   |
| 学 位 論 文 題 目 | 種々の有機反応の速度論的研究          |

論文調査委員 (主 査)  
教授 小田良平 教授 古川淳二 教授 穴戸圭一

### 論 文 内 容 の 要 旨

この論文はエポキシ化反応、バイヤー・ビリガー反応などの過酸による酸化反応をはじめ、アセチルアセトンのシアノエチル化、エチレンカーボネートとアミンの反応など、いろいろの重要な有機反応の機構や反応性の問題を速度論的に研究したもので、序および本文10章からなっている。

まず第1章から第6章までは過酸の関与する有機反応について論じたものであって、第1章、第2章ではエチレン誘導体のエポキシ化反応をとりあげ、その遷移状態や反応性についての新しい概念を導入して説明を試みている。すなわち第1章では $\alpha$ -メチルスチルベン<sup>1</sup>の過安息香酸による酸化速度に対するp一位とp'-一位の置換基効果が異なること、また電子供給基の効果が吸引基の効果に比べて大き過ぎることを発見し、遷移状態の非対称性と置換基の付加的な共鳴効果により説明している。

第2章では3-置換プロペン類、1,4-ジ置換-2-ブテン類の過安息香酸による酸化速度に対する置換基の効果がアルキル、アルコキシルのような電子供給基に比べて、ブロム、クロル、シアノなどの電子吸引基で異常に大きいことを見出し、遷移状態で二重結合が二重結合に近い性質をもつための、置換基効果の伝達の異常性からこれを説明している。また2-ブテン類は1-プロペン類からの計算値よりずっと大きい反応性を示すのであるが、これは求電子攻撃をうけるさい、反応する二重結合に隣接するメチレン基の付加的な超共役効果が働くためと考え、付加的超共役置換基定数なる新しい概念を導入して、結果を数値的にも説明し、さらに他の多くの関連化合物にかんする従来のデータにも適用して系統的に説明することに成功している。

第3章では4-オキシベンズアルデヒドおよび5-置換サリチルアルデヒドの過酸による酸化を速度論的に研究し、置換基の影響やハメットの酸度関数との関係から反応の機構を考察している。過酸化水素と酢酸の混合系では過酢酸およびそのプロトン付加物が有効な酸化剤となっていることを明らかにし、またサリチルアルデヒドの5-位の置換基はホルミル基に対してm-置換基としての効果のほか、o-置換基としての効果を含んでいることを見出して、置換基効果がOH基を介して水素結合により伝達すると考え

ている。

第4章は第3章の研究をさらに一般化して、置換ベンズアルデヒドの過安息香酸による酸化の生成物と反応速度をしらべて反応機構を考察したものである。反応生成物は置換安息香酸と置換フェノールであり、これらも沈澱の重量と溶液の紫外吸収スペクトルから分別定量し、電子供給性置換基では主として置換フェノールを、また電子吸引性置換基では主として置換安息香酸も生じることを明らかにした。一方、反応の速度は電子供給性のメチル、メトキシ基でも、電子吸引性のニトロ基でも増加し、また誘発分解の項を含むなど典型的なラジカル機構に対応することを認めている。これらの結果から、まずベンズアルデヒドに過安息香酸の付加した過酸化物が生成し、これが極性ラジカルを含む転位・酸化を行なうという全く新しい機構を考えている。

第5章ではN, N-ジメチルアニリンおよびその核置換体のカロ酸による酸化速度を測定し、溶液のpHや置換基の効果をしらべている。これらの結果はカロ酸の中性分子がジメチルアニリンに対して求電子の攻撃を行なう機構によってよく説明されている。

第6章は二酸化セレンを触媒として過酸化水素酸化を行なうとき、中間に過酸化物が生成しこれが活性な酸化剤となることを、ジメチルアニリンの場合につき立証したものである。反応速度は三反応物濃度の積に比例する項と、二酸化セレン、過酸化水素濃度の積に比例する項との和で表わされ、酸触媒作用をうける。またアクリロニトリルの重合実験から、反応中に遊離ラジカルが放出されないことを明らかにしている。これらの結果は、二種のセレンの過酸化物がイオンのようにジメチルアニリンを攻撃する機構で説明されており、二酸化セレンによる過酸化水素酸化の触媒機構が初めて明らかにされている。

第7章はアセチルアセトンのアクリロニトリルによるアルカリ触媒シアノエチル化を速度論的に研究したもので、活性メチレン基から生じた炭素陰イオンとアクリロニトリルの $\beta$ -炭素との付加が律速段階であることを明らかにしている。

第8章は塩化シアヌルをいろいろの条件で加水分解してその速度を測定したものであり、とくにカルボン酸塩の触媒作用を詳細に検討し、カルボン酸陰イオンの一般塩基触媒作用が重要なこと、これがほぼブレンステッドの關係に従うことを明らかにしている。

第9章はエチレンカーボネートといろいろの第一アミン類との反応速度測定の結果から反応機構と反応性について考察したものである。反応の生成物は2-アミノエタノールの場合には条件により、オキサゾリジノン(2)または相当するカーバメートであり、他のアミンではすべて相当するカーバメートであった。反応速度はエチレンカーボネート濃度に比例し、アミン濃度については複雑になることが見出されたが、これはアミンが反応物として、また触媒として反応に関与するうえ、生成物カーバメートもまた触媒として作用することから明確に説明されている。またこの反応はアミンに対するカルボニル基の求電子攻撃であって、第2章で導入した付加的超共役効果の概念を用いて、アミンの構造と反応性の關係が定量的に説明されている。

第10章では反応性と選択性の關係について考察している。従来の方法には根本的な誤りがあることを指摘し、反応性の尺度として速度定数をとるべきであることを推論し、従来のデータについて、反応性が増加すれば選択性が減少することを例示している。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は多くの有機合成化学反応のうちから、未だ速度論的に十分研究されていない若干の化学反応を研究の対象に取り上げ、いずれも速度論的に研究したものである。まず、エチレン誘導体のエポキシ化反応については、 $p$ -,  $p'$ -置換- $\alpha$ -メチルスチルベンおよび2,4-ジ置換-2-ブテン類の過安息香酸によるエポキシ化反応速度を研究し、電子供給性ならびに電子吸引性置換基の反応速度におよぼす影響を検討吟味し、従来の電子説のみではその結果が十分に理解できないことを認め、著者の新しい見解を加味した理論的説明を行なっている。

また、4-オキシベンズアルデヒドおよび5-置換サリチルアルデヒドの過酸による酸化を速度論的に研究し、その速度に対する反応系の酸度関数の関係を明らかにし、同時に置換基の速度に対する影響も定量的に求め、かつ反応機構を解明している。

また、N, N-ジメチルアニリンおよびその核置換体のカロ酸による酸化速度を研究し、pH, 置換基の効果を吟味して反応機構について著者の見解を加えている。

さらに、二酸化セレン-過酸化水素系酸化剤によるジメチルアニリンの酸化反応についても同様に詳細なる研究を行ない、その反応機構を解明している。

さらに、アセチルアセトンのシアノエチル化反応、塩化シアヌルの加水分解反応、エチレンカーボネートと第一アミンとの反応についてそれぞれ詳細なる速度論的研究を行ない、研究結果に基づいて反応機構を明らかにしている。

以上、これを要するに本論文は多くの基礎的な有機合成化学反応について速度論的に研究を行ない、速度におよぼす置換基の影響、反応メデウムの影響、触媒作用などについて新しい多くの知見を得たものであって、学術上ならびに實際上貢献するところが少なくない。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。