

氏 名	浅 野 努 あさ の つとむ
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 161 号
学位授与の日付	昭 和 44 年 7 月 23 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	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	高圧下における有機化学反応に関する研究 ベンゼンとモノ置換ベンゼン類との競争的ニトロ化 に対する圧力の効果、置換基効果の圧力への依存性
論文調査委員	(主 査) 教 授 後 藤 良 造 教 授 大 杉 治 郎 教 授 加 治 有 恒

論 文 内 容 の 要 旨

有機化学において反応速度とエネルギーとの関係を、構造と反応性とに関連づけ極めて一般的に成立することが認められているハメット則 $\log k/k_0 = \rho\sigma$ (k_0 および k は置換基をもった化合物および置換基のない基準となる化合物のそれぞれの反応速度。 ρ は反応定数。 σ は置換基数数。) の ρ 値に対する圧力の効果について、Ellis らによって Hamann らの電気束縛説 (Electrostriction theory) にもとづく次の2つの予想がなされている。すなわち、a) イオンと中性分子との反応の ρ 値は圧力によって影響されない。b) 中性分子からイオンを生じる反応、またその逆反応の ρ 値は圧力によって変化する。

この2つの予想のうち b) については Fischer らによってほぼ実証されたかの感があるが、a) についてはまだ確証されたとは言い難い状態にあり、その妥当性についてはすこぶる疑わしい点が多い。そこで申請者は、この点を究明するために研究対象として次の3つの理由、すなわち、1) ρ の絶対値が大きくてその相対的に小さな変化が容易に検出できること、2) 攻撃種が明らかにイオンであること、3) 反応速度の測定に際して競争法が適用でき、したがって圧力および温度制御の不正確さから生じてくる誤差を除外することができること、などの理由によってニトロ化反応をとりあげている。さらに、イオン反応における立体障害と圧力との関係についても疑問の点が残されていることに着眼し、とくにニトロ化反応におけるオルトとパラとの生成比が、圧力の変化で如何に変わるかについては全然未知の研究領域である点に検討を加えている。

申請者は、反応温度を45°Cに酢酸中においてベンゼン C_6H_6 とモノ置換ベンゼン類、すなわち、トルエン $C_6H_5 \cdot CH_3$ 、*t*-ブチルベンゼン $C_6H_5 \cdot C(CH_3)_3$ 、フルオルベンゼン $C_6H_5 \cdot F$ 、クロルベンゼン $C_6H_5 \cdot Cl$ 、ブロムベンゼン $C_6H_5 \cdot Br$ 、およびビフェニル $C_6H_5 \cdot C_6H_5$ との硫酸の混液によるニトロ化反応を1, 1000, 2000 Kg/cm² の圧力において行ない、ベンゼンに対するこれらのモノ置換ベンゼンの相対反応性およびニトロ異性体の分布を決定し、それらの値からモノ置換ベンゼンのオルト、メタ・パラ各位置の部分速度比を求めている。また、部分速度比の対数を σ に対してプロットして得られる ρ 値を求め、

Ellis らの予想 (a) に反し、明らかに ρ 値は圧力とともに増加していることを新しく見出している。すなわち、イオンと中性分子間との反応においても、遷移状態における荷電分布に十分差異があるならば、その溶媒和の程度が置換基によって大きな変化を示すことを明らかにしている。さらに、すでに得られた Hamann らのオルトとパラとの生成比の圧力変化による結果と比較することによって、立体障害に対する圧力効果を支配する因子として遷移状態における van der Waals 半径の重なりによる体積減少と、溶媒和の立体禁止による体積増加とが存在し、溶媒和が弱い条件では前者が、溶媒和がより強い条件では後者が、それぞれ圧力効果を支配することを結論している。なお、申請者は各種モノ置換ベンゼン類のニトロ化反応において活性化体積差を σ に対してプロットして、はじめてフェニル基がパラ位にあるビフェニルの活性化体積差値だけが直線（ビフェニル以外のモノ置換ベンゼン類は直線上にのる）から大きく離れることを見出し、これはフェニル基のパラ位の置換基定数 σ が圧力によって変化することを示しているものとし、ここに見出された圧力によるビフェニルの反応性の異常な低下は、遷移状態において2つのフェニル基のなす「ねじれの角度」が高圧下では増大していることに起因するものと推論している。

参考論文の6編についての概要は次の通りである。その1、その2、およびその3は、有機化学反応に対する圧力効果を検討したものであって、その1では、2,2'-ジメトキシベンズピナコールのピナコール転位における0-アニシル基のフェニル基に対する転位傾向への圧力および溶媒の効果を検討し、その2とその3とは主論文の前駆をなすものである。また、その4とその5とは、2,2'-二置換ベンズピナコールの転位および立体構造に関するものであって、その4では、2,2'-ジハロゲン、2,2'-ジメチル、2,2'-ジアルコキシルベンズピナコールをヨウ素-酢酸系で転位させ、その生成物を薄層クロマトグラフィーで分離し、構造を確認し、オルト置換フェニル基のフェニル基に対する転位傾向を求め、その結果0-アルコキシフェニル基の転位傾向は、アルコキシ基の大きさが増大するとともに僅かながら減少すること、0-アルコキシフェニル基の転位傾向はラセミ体よりメソ体において大きいことを明らかにし、その5では、2,2'-二置換ベンズピナコールの四酢酸鉛による酸化速度、赤外線吸収スペクトルの水酸基伸縮振動数および核磁気共鳴吸収スペクトルの水酸基陽子シフトを測定し、ピナコールの立体配座について推定している。さらに、その6は、2-(ジエチルアミノ)エタノールと塩化ベンゾイルとの Schotten-Baumann 法によるエステル化に関するものであって、この反応においては、目的とするエステルは通常の Schotten-Baumann 法の条件では得られず、代りに2種類の異常生成物が得られ、それらの生成物は安息香酸ジエチルアミノエチルの安息香酸塩および無水安息香酸であることを明らかにし、その結果この反応はまず正常な Schotten-Baumann 反応であるエステル化が進行し、生じたエステルのジエチルアミノ基が塩基として働くことによって、上記2種類の異常生成物を与えるものであると主張している。

論文審査の結果の要旨

高圧下で有機化学反応を行なうことは、重合反応などにおいては古くから行なわれており、近年に至っては可成の進歩をみている。しかし、その目的は応用面に多く常圧下では得られない、また得難い化合物を合成する点にあった。最近に至って、有機化学反応の速度および生成物に対する圧力の効果を検討することによって、有機化学における反応機構に新しい知見を得ようとする基礎的試みが行なわれはじめ、そ

の結果反応における溶媒和および立体障害の研究に高圧が有力な新しい手段であることが明らかになりつつある。

申請者は、有機化学反応において、極めて一般的に成立することが認められているハメット則の反応定数 ρ 値に対する圧力の効果が、溶媒和の置換基による変化を見出す手段となることの可能性に着目し、ベンゼンおよびその誘導体の硫酸混液によるニトロ化反応を一つの規範的反応としてとりあげ、これによって興味のある新しい事実を見出しほとんど未開拓であったこの研究分野に新知見を与えた。すなわち、イオンと中性分子との反応の ρ 値が圧力によって影響され ρ 値は圧力とともに増加すること、さらに溶媒和が弱い条件では、立体障害に対する圧力効果を支配する因子として遷移状態における van der Waals 半径の重なりによる体積減少が、また溶媒和がより強い条件では、上記の因子として溶媒和の立体禁止による体積増加が、それぞれ重きをなすことを見出し、なおビフェニルの反応性が圧力増加にともない、異常に大きい低下を示すことを確認し、これは遷移状態において2つのフェニル基のなす「ねじれの角度」が高圧下では増大していることによると推論した。

参考論文その1、その2およびその3は、有機化学反応に対する圧力効果を、とくにその2とその3とは主論文の前駆をなすものであり、またその4とその5とは、2,2'-二置換ベンズピナコールの転位および立体構造を、それぞれ検討したものであって、その6の2-(ジエチルアミノ)エタノールと塩化ベンゾイルとの Schotten-Baumann 反応における異常生成物の生成機構に関する研究とともに興味深いものである。

要するに、申請者はベンゼンとモノ置換ベンゼン類との競争的ニトロ化に対する圧力効果と置換基効果の圧力への依存性について、新しい各種の興味ある知見を高圧下における有機化学反応の領域に加えその分野に寄与するところが少なくない。参考論文には、申請者が有機化学反応、有機構造化学および有機合成化学に関して十分な研究能力を有することが示されている。

よって、申請者は、理学博士の学位を授与される資格が十分あるものと認める。