

| | |
|--------------|---|
| Title | 過酸化水素の利用に関する研究 |
| Author(s) | 園田, 昇 |
| Citation | 大阪大学, 1961, 博士論文 |
| Version Type | |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/28329 |
| rights | |
| Note | 著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 大阪大学の博士論文について をご参照ください。 |

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

| | | | |
|---------|-----------------------------|--------------------|-------------------------------|
| 氏名・(本籍) | 園 <small>その</small> | 田 <small>だ</small> | 昇 <small>のぼる</small> |
| 学位の種類 | 工 学 博 士 | | |
| 学位記番号 | 第 202 号 | | |
| 学位授与の日付 | 昭 和 36 年 3 月 23 日 | | |
| 学位授与の要件 | 工学研究科応用化学専攻 学位規則第5条第1項該当 | | |
| 学位論文題目 | 過酸化水素の利用に関する研究 | | |
| 論文審査委員 | (主 査) 教授 提 繁 | (副 査) 教授 船久保英一 | 教授 八浜 義和 教授 小森 三郎 教授 松田 住雄 |

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は将来工業的に有望な酸化剤と考えられる過酸化水素の有効利用として、有機合成化学上の応用に必要な基礎研究の成果を述べたものであり、緒論、本文二編および結論からなっている。

緒論においては電解法によらない過酸化水素製造法の発展から、将来過酸化水素を酸化剤とする低温酸化法が新しい工業的方法として進展する可能性が指摘された。

第1編では過酸化水素の有効利用の一つとして有機化合物のヒドロキシル化をとりあげ、まず第1章では石油分解ガスから多量かつ安価に得られるガス状オレフィンを対象とするグリコール類の合成研究がなされた。すなわちエチレンのヒドロキシル化は加圧法により有利に反応が進められることを知り、溶媒として第3級ブチルアルコール、触媒として四酸化オスミウムまたは二酸化セレンを用いることにより、ポリエステル系合成高分子化合物の原料として高く評価されるエチレングリコールが直接容易に合成されることを認めた。またイソプロピルアルコールの自動酸化生成物(過酸化水素が含まれる)がそのままヒドロキシル化酸化剤として応用できることを示した。エチレンと同様条件においてプロピレンの酸化を行い、プロピレングリコールを直接合成するとともに、プロピレン、プロパン混合ガスからプロピレンの選択酸化によるプロピレングリコールの合成可能なことを示した。

第2章においてはヒドロキシル化に有効と認められた二酸化セレンのユニークな触媒作用に着目し、その作用機構を検討し、反応活性体は二酸化セレンと過酸化水素との反応により生ずる過亜セレン酸であり、オレフィンのヒドロキシル化反応は過亜セレン酸の二重結合に対する親電子的攻撃により起ることを明らかにした。さらにその結果にもとずき、種々のアルコール中でシクロヘキサンの酸化を行い、中間体であるエポキシドとアルコールとの反応によって2-アルコキシシクロヘキサノール類の合成可能なことを示した。

第2編においては過酸化水素の有効利用をケトン類との反応に求めることにより、全く新しいカルボン

酸の合成法が確立されたことを述べた。

第1章では種々のジアルキルケトン類を二酸化セレンを触媒として過酸化水素酸化することによりアルキル基の転位を伴った新しいカルボン酸の生成反応が可能であることを示した。この転位反応は脂肪族ケトン類に広く応用されるもので、その形態はケトン類のカルボニル基を中心とするアルキル基の一つが他のアルキル基の α 炭素上へ分子内転位し、カルボニル基がカルボキシル基に酸化されてカルボン酸を生成するものであり、非対称ケトンでは二つの異なるアルキル基がともに転位の機会をもつことから二つの異性体カルボン酸が生成することが明らかにされた。例えば石油化学において多量に得られるアセトンからプロピオン酸が好収量で合成され、メチルエチルケトンからは(正)酪酸およびイソ酪酸が合成された。またこの転位反応をケト酸に応用してジカルボン酸が得られることが示され、さらにこの転位反応を利用して直鎖または種々の枝分れカルボン酸をケトンを出発物質として容易に合成することが可能にされた。

第2章においては転位反応の拡張がアリルアルキルケトン類に求められ、 α -アリルカルボン酸類が合成されることを示し、かつ副反応として同一反応系中で Baeyer-Villiger 反応の生起することから、反応活性体が過亜セレン酸であることにさらに強力な支持を得た。

第3章では二酸化セレンを触媒とするケトン類の過酸化水素酸化による転位反応の機構が追求され、非対称ケトンの二つのアルキル基の転位方向比が、同一ケトンのエノル生成方向比または亜セレン酸酸化によるジケトン生成方向比と近似することを指摘し、このことから転位反応がカルボニル炭素と α 炭素間の二重結合の生成およびその二重結合に対する過亜セレン酸の親電子の攻撃を含む反応過程で説明されることを示した。

以上、過酸化水素の有効利用を目的とし、石油化学との密接な関連のもとにオレフィン類のヒドロキシル化によるグリコール類の合成を可能とさせ、積極的に新しい触媒の導入をはかり、二酸化セレンのユニークな触媒活性の応用から、反応をケトン類の酸化に求めることによって新しいカルボン酸の合成法を確立した。

論文の審査結果の要旨

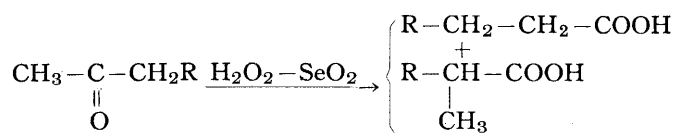
本論文は「過酸化水素の利用に関する研究」と題し、緒論、本文2篇および結論からなっている。緒論においては従来高温において行われている酸化反応が最近次第に低温法に移行し、また酸素の代りに過酸化水素またはその誘導体である過酸化物を酸化剤として用いる傾向が大きいことを指摘し、本論文において過酸化水素を使用した意義を述べている。

第1篇は過酸化水素を用いてオレフィンをヒドロキシル化してグリコール類を合成した結果に関するもので、2章に分かれている。従来このようなグリコールはオレフィンをまず酸化して、エポキシサイドとし、ついでこれを加水分解する2段法が工業的に採用されているが、過酸化水素によってオレフィンからそれに相当するグリコールが直接合成できれば工業的に極めて有利なことに着目し、かつ従来の常圧法の代りに20気圧内外の加圧法を採用し良収率をもってグリコールを合成することに成功した。この反応のときの触媒としては、W, Mo, Ti, Th, Ce, Os, V, Cr, Se の酸化物を検討したが、四酸化オスミウム

と二酸化セレンが優秀であることを認め、特に二酸化セレンは過酸化水素と組合されてケトン類に対し、従来みられなかった新しい反応をおこすことを見出した。この新しい反応の発見の動機は、アセトンを含む過酸化水素（イソプロピルアルコールの酸素酸化によって得られた）をそのままグリコール合成に用いたことにはじまる。すなわちこのときにオレフィンはそれに相当するグリコールに収率よく変化するが混在しているアセトンがプロピオン酸に変化することを見出したのである。

このようなケトンから同じ炭素数のカルボン酸を生成することは過酸化水素-二酸化セレン試薬に特有な新反応とみられる。つぎの第2篇はこれに関するもので3章に分かれ、第1章は脂肪族ケトンからのカルボン酸の生成に関するものである。

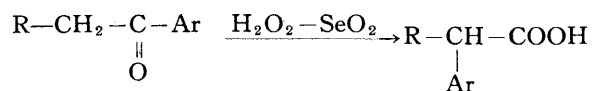
第1節はアセトン、第2節にはメチルエチルケトン、第3節はジアルキルケトン（ C_5 以上）の過酸化水素酸化についての結果を述べ、これらの反応をつぎのような一般式で表わしている。



このような反応はカルボニル基の隣りに位する炭素にメチル基または RCH_2 基が転位することによるもので、カルボニル基のエノール化と密接な関係があることを明らかにし、この転位に対する反応機構を提案している。

上記の結果に基いて、レブリン酸に対して過酸化水素-二酸化セレン試薬を作用させると、ジカルボン酸が得られるものと考え、これを検討した結果、予想通りグルタル酸とメチルコハク酸とが得られることを確認し、この結果を第4節に記述している。

第2章は芳香族ケトン類に対して過酸化水素-二酸化セレン試薬を作用させた結果を述べ、第1節はアセトフェノン、第2節はフェニルアルキルケトン、第3節はデソキシベンゾインに関するものであり、第1章に記述した脂肪族ケトンの場合と同様な転位反応を認め、アセトフェノンからはフェニル酢酸、フェニルアルキルケトンからは、つぎの一般式で示すようなフェニル基の転位がおこることを見出した。



またデソキシベンゾインはジフェニル酢酸と安息香酸のベンジルエステルとになることを認めた。

第3章は第1～第2章の実験結果を基として、著者の発見した新しい転位反応の反応機構に対する考察に関するもので、前述のようにケトンのエノール化がその反応の難易を決するものと結論している。

結論では上記の結果が総括されている。

以上要するに、本論文はオレフィンからの直接グリコールの合成研究にはじまり、これによって見出された過酸化水素-二酸化セレン試薬の特異な反応を巧にケトン類に応用して炭素数を同じくするカルボン酸の合成に成功し、従来認められなかった新しい転位反応を確立せしめるとともに、カルボン酸の合成法に関して新しい分野を開拓したものであり、石油化学の進展に伴ってこのようなカルボン酸の工業的用途も大いに開拓されること疑いなく、本論文はこの方面の学術上および工業上の今後の進歩に有力な指針を与えるものと考えられる。よって本論文は博士論文として十分に価値あるものと認められる。