OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	ベクマン転位に関する研究
Author(s)	川上, 萬里
Citation	大阪大学, 1961, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28365
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。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【12】

氏名・(本　籍)	川上萬里（かわかみまさと）
学位の種類	理学博士
学位記番号	第213号
学位授与の日付	昭和36年6月8日
学位授与の要件	理学研究科有機化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	**ベクマン転位に関する研究**
論文審査委員	(主査) 教授 湯川 泰秀　(副査) 教授 村上 増雄　教授 金子 武夫 教授 中川 正澄

論文内容の要旨

ベクマン転位反応は1886年に E.Beckmann によって発見されて以来種々の研究者によって研究されて来たが,速度論的研究は比較的少なく，その反応機構も未だに確立されていない。著者は種々のメチルアルキルケトンを用いて速度論的研究を行い，その転位反応速度がアルキル基のかさ高さによって大きく変化することを認めた。この結果 Pearson 等によって報告されていたベクマン転位の反応速度が転位基の極性によって支配されるとした知見及び現在までに提出された種々の反応機構について新たな考察を加えることが出来た。この考察に従って放射性炭素 ^{14}C を用いてカルボニル標識,転位基標識のフェニルアセトン，アセトフェノンを合成し，そのベクマン転位反応に及ぼす同位体効果について研究を行なった。その結果フェニルアセトン，アセトフェノンは共にカルボニル標識の場合には同位体効果は認められなかったが，転位基を標識した場合には逆同位体効果がアセトフェノンで k^{14}/k_{12}：1.121フェコルニセトンでは k^{14}/k_{12}：1.052と測定された。一般に逆同位体効果が認められる場合は同位体標識の原子が新たに結合を起すことが律速に関与している場合にのみ認められることが知られているが，この様な場合には Bigeleisen の提出した近似的計算式によっては同位体効果の大きさを予見することは出来ない。本研究の場合にはその逆同位体効果の大きさが転位基の転位終点の窒素に対する関与の程度を表しているものと見做すとアリール基であるフェニル基の関与よりも大きいことになり，現在までの隣接関与に関する定説ともよく一致する。

従って第1部，第2部の結果をまとめると，

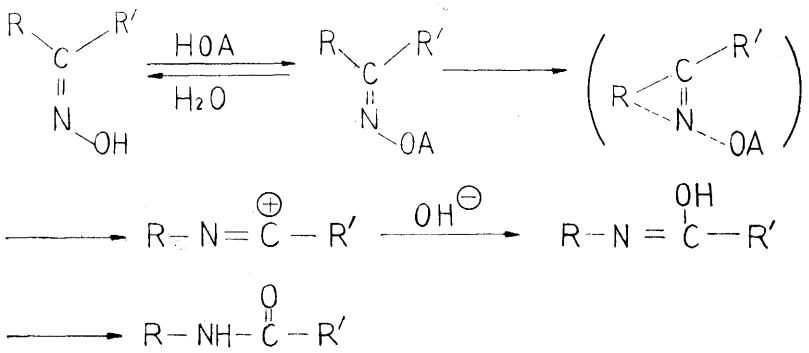
1) ベクマン転位の還遷状態に於ては基底状態よりも背面立体歪みが減少している。

2) カルボニル標識化合物で同位体効果が認められなかったことから転位基とカルボニル炭素間の結合は律速に関与しない。

3) 転位基側の標識化合物に逆同位体効果が認められることから転位基Rと転位終点の窒素との間の結

合が律速に関与している。

以上の諸点，及び現在までの研究者によって明らかにされた点とを綜合するとベクマン転位反応の機構は次の如きものと考察される。



HOA：酸性試剤を表す。

論文の審査結果の要旨

川上君の論文は「ベクマン転位に関する研究」と題するもので「メチルアルキルケトンのベクマン転位における構造と反応性」と「ベクマン転位反応速度におよぼす同位元素効果」の二部よりなっている。

ベクマン転位は有機化学反応の重要なものの一つでケトンから酸アミドを合成する方法として古くから知られ，反応機構も研究されているが，ベクマン転位の反応速度に転位基が如何に関与するかについては未だ確証がない。現在ケトンオキシムから窒素—酸素結合の分裂によるインモニウムイオン生成を第一段として，これが律速段階であって転位基の移動はこれにつづく早い第二段とする説と律速段階に移動も同時におこる一段階型の二説がある。川上君はまず種々のメチルアルキルケトンのベクマン転位反応速度を測定し，速度は転位するアルキル基がかさ高いほど増大することを認めた。転位基のかさ高さは窒素—酸素結合の分裂には影響しないから転位基の移動が律速に関与することを示唆するもので，これを確かめるため第二部において炭素-14を利用して同位元素効果による律速段階の決定を行った。ベンジルメチルケトンオキシムのカルボニル炭素（転位原点）およびメチレン炭素（転位基）をそれぞれ標識した化合物を合成し反応中の放射能活性の変化から同位元素効果を求めると，転位原点標識化合物では認められず，転位基標識化合物では，$k_{14}/k_{12}=1.05$の逆同位元素効果を見出した。さらにアセトフェノンオキシムについて転位基(フェニル－1-C)標識化合物では，$k_{14}/k_{12}=1.12$である。炭素-14の正常同位元素効果（$k_{12}>k_{14}$）は主に結合の分裂反応によく知られているが，逆同位元素効果は未だ一例で転位では最初の知見である。逆同位元素効果の解釈は未だ確立されていないが，原系にくらべて反応の遷移状態で結合度が増加する場合，即ち結合生成の場合に見出されることが理論的に予想されている。従ってベクマン転位の律

速段階において転位原点と転位基間の結合分裂は著しくなく，転位基と転位終点間の結合生成が始っていることを支持し，第一部の推論に一致する。川上君の研究はベクマン転位の機構解明に重要な結果をもたらしたものである。

よってこの論文は理学博士の学位論文として十分の価値あるものと認める。