



Title	gem-Polynitroparaffinの水銀陰極による電解還元に関する研究
Author(s)	佐用, 博照
Citation	大阪大学, 1962, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28535
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

氏 名・(本籍)	佐 用 博 照 き よう ひろ てる
学 位 の 種 類	薬 学 博 士
学 位 記 番 号	第 334 号
学位授与の日付	昭 和 37 年 9 月 7 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	gem-Polynitroparaffin の水銀陰極による 電解還元に関する研究
	(主 査) (副 査)
論 文 審 査 委 員	教 授 滝浦 潔 教 授 堀井 善一 教 授 青木 大 教 授 犬伏 康夫

論 文 内 容 の 要 旨

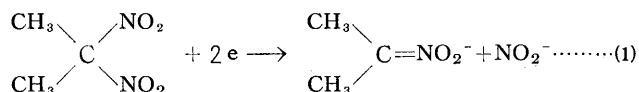
ポーラログラフイーは、Heyrovsky と志方によって創案されて以来、有機化合物の分析にも広く応用されてきた。しかし今迄に行われてきた研究の大部分は、有機化合物がどのような条件でどのような波を示すとか、その波の挙動は如何ということが主で、どういう還元機構によってポーラロ波が現れるかはほとんど明らかにされていないといってもよい。それはポーラログラフ的手法のみでは電解還元過程を明らかにすることは困難な場合が多いからである。滴下水銀電極となるべく近似的な電解条件をそなえた広い面積の水銀極を用い、電解生成物を単離し確認する定電位電解は、極めて有意義な情報を提供するであろうことは容易に想像される。Lingane がこれを 9-(o-Iodophenyl)-acridine の還元に応用して成功して以来、このような方法は、有機化合物の電極反応機構の研究にとって欠かすことのできない実験方法となってきた。

著者は典型的な非可逆電極反応で、しかもその電極反応の複雑性及び還元生成物がとり出し難いことから余り研究されていない脂肪族ニトロ化合物について、ポーラログラフイー及び定電位電解を用いて、その電解還元機構の未解明の部分を明らかにせんとした。脂肪族ニトロ化合物の単にポーラログラフイーに関する研究は多いが、その電解還元機構に関する報告ははなはだ少い。Petru は、簡単なニトロパラフィンについて、Seagers and Elving は Hydroxynitrobutane について、梶井及び著者は脂肪族 α, β 不飽和ニトロ化合物について、Stock は 2,2-Dinitropropane のアルカリ性溶液中の還元について、定電位電解法を併用研究しそれぞれ成果を上げている。

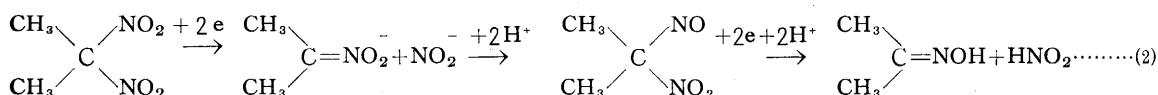
著者らは特に gem-Polynitroparaffin の電解還元機構に興味をもち、gem-Polynitroparaffin の種々の型の代表として 2,2-Dinitropropane, 1,1-Dinitroethane, Dinitromethane, Trinitromethane, 1,1,1-Trinitroethane, 及び Tetranitromethane の6つを選び、そのポーラログラフの挙動について詳細に検討し、さらに定電位電解法によって還元生成物を確認して、その還元機構を解明し、gem-Polynitroparaffin の電解還元機構に関する一般的法則を見出すことができた。

第一章 2,2-Dinitropropane

大規模の定電位電解を用いて、アルカリ性溶液中の還元機構が Stock が示したごとく (1) 式の通りであることを確認した。



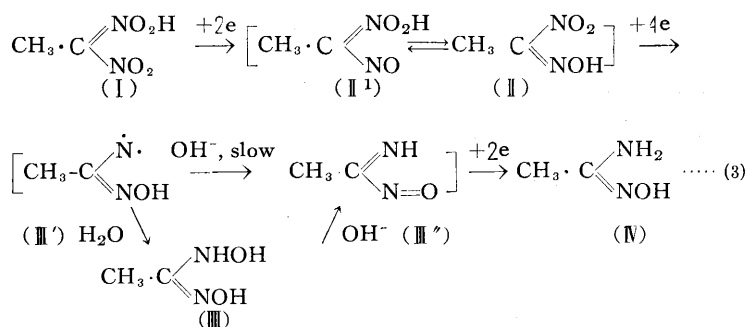
次いで Stock が未解決の酸性溶液の電解につき研究した。酸性溶液中の第 1 波の平坦部の電位で電解した所、4 電子還元でアセトオキシムがえられた。この結果とポーラログラムの挙動より、第 1 波の還元機構は (2) 式の通りであることを明らかにした。第 1 波の波高が酸性溶液中で、アルカリ性溶液中より高くな



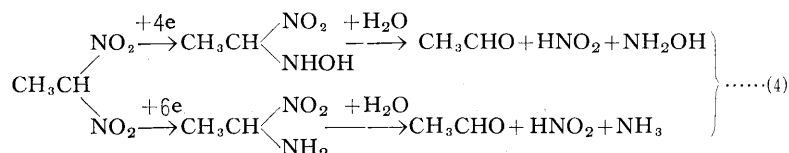
っている理由は、第 1 段の還元で生成した 2-Nitropropane の aci 型と亜硝酸が反応して 2-Nitro-2-nitroso propane が生じ、この一部が滴下極に戻って同時に還元されるからである。また第 2 波は Stock が推論した亜硝酸の窒素ガスへの単純な還元ではなく、亜硝酸のヒドロキシルアミンとアンモニアへの還元、2-Nitropropane の aci 型と亜硝酸より生成した 2-Nitro-2-nitrosopropane の還元、及び 2-Nitropropane の aci 型より転移したニトロ型の還元の 3 つが重なって生じた波であることを示した。

第 2 章 1,1-Dinitroethane と Dinitromethane

1,1-Dinitroethane をアルカリ性溶液中第 2 波の平坦部の電位で電解し Acetamidoxime を得、その還元過程として最も可能性のあるのは (3) 式のごとき経路であることを示した。



酸性溶液中では主として (3) 式の (I) より (III) 迄の還元が起り、(IV) は生成した (III) が不足していること及び少量のアセトアルデヒドが検出されることより、1,1-Dinitroethane の一部は (4) 式に従って還元されると考えられる。

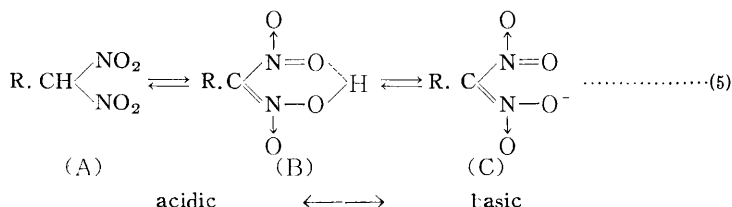


中性溶液中では (3) 式の (I) より (III) 迄の還元が起っていると考えられるが、生成した (III) の量が非常に少い。中性溶液中で (3) 式と全く異なる還元経路を通っているとは考えられないので、(III) の量の不足は分

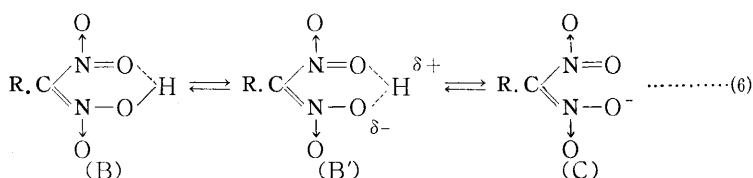
解もしくは、紫外吸収およびポーラログラフを示さない化合物に化学的に変化したと考えねばならない。

Dinitromethane についても 1,1-Dinitroethane と全く同様の結果をえた。

1,1-Dinitroethane 及び Dinitromethane のポーラグラムの各波は、還元段階を表わすものではないから、(5)式で表わされる平衡を考え、その平衡の移動速度がかなり大きいと考えることにより最もよく説明される。



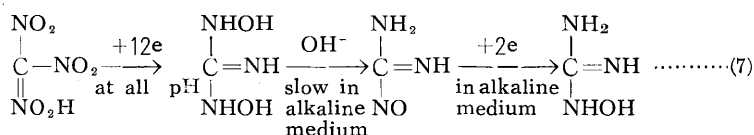
強アルカリ性溶液中では (C) の型をとり、強酸性溶液中では大部分は (A) の型をとっていると考えられる。3 型の内 (B) が最も易還元性であると思われるから、酸性溶液中の第 1 波、中性溶液中の 1 段階波、及びアルカリ性溶液中の第 1 波は (B) の還元によるものとみなされる。従って酸性溶液中の第 2 波は (A) アルカリ性溶液中の第 2 波は (C) の還元によるものとみなされる。また第 1 波の半波電位が pK_a に等しい pH 域で連続的に増大している現象を説明するためには、(6) 式のごとく (B) と (C) の間に (B') のような中間体を考えなければならない。



酸性溶液中の第 1 波は (B) によるものであり、アルカリ性溶液中の第 1 波は (B') によるものである。(B') で δ^- として表わされている負電荷は pH 値の増大に従って (B') を (B) より難還元性にする。

第 3 章 Trinitromethane

アルカリ性溶液中第 2 波の平坦部の電位で電解して 14 電子還元で Hydroxyguanidine が生成することを、Benzoyl 誘導体として確認し、その還元過程が(7)式の経路を通っていることを明らかにした。ただし水銀滴下極ではアルカリ性溶液中の全波高よりみて最後の 2 電子還元はほとんど起っていないと考えられる。

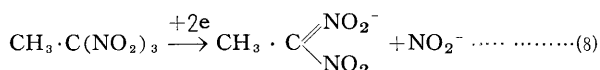


中性溶液中で電解すると 12 電子還元で、生成物は Dihydroxyguanidine であることを、紫外吸収スペクトル及びポーラログラムにより確認した。即ち中性溶液中では Dihydroxyguanidine より Hydroxyguanidine への 2 電子還元は起らない。

酸性溶液中でも中性溶液中と同様の結果をえたが、Dihydroxyguanidine の生成量が少なかった。これは Dihydroxyguanidine 及びその中間体が不安定であることより理解される。

第4章 1,1,1-Trinitroethane

酸性、中性及びアルカリ性溶液中第1波の平坦部の電位でそれぞれ電解し、全て2電子還元で1,1-Dinitroethane と亜硝酸イオンが生成することを確認した〔(8)式〕

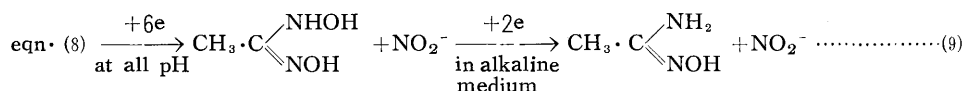


アルカリ性溶液中第3波の平坦部の電位で電解した所、10電子還元で生成物は Acetamidoxime であることを, Benzoyl 誘導体として確認した。

アルカリ性溶液中では、第1段の還元で生成した亜硝酸イオンは、全然作用しないから、1,1-Dinitroethane のみの場合と同じ結果がえられる。

酸性溶液中では、第1段の還元で生成した亜硝酸イオンが亜硝酸となって反応するために複雑になる。亜硝酸を分解するために予めスルファミン酸を加えておいて、第2波の平坦部の電位で電解すると、Acethydroxamic acid oxime が生成していることを確認した。

1,1,1-Trinitroethane の還元過程は (9) 式で表わされることを明らかにした。



第5章 Tetranitromethane

Tetranitromethane は全ての pH 領域で水銀と直ちに反応して、Trinitromethane の aci-型と亜硝酸イオンを生成するため、Tetranitromethane 自身の電解を行うことはできない。中性及びアルカリ性溶液中では、Trinitromethane と亜硝酸イオンの混合物の電解に等しくなるが、酸性溶液中では亜硝酸の作用により非常に複雑になる。

第6章 考 察

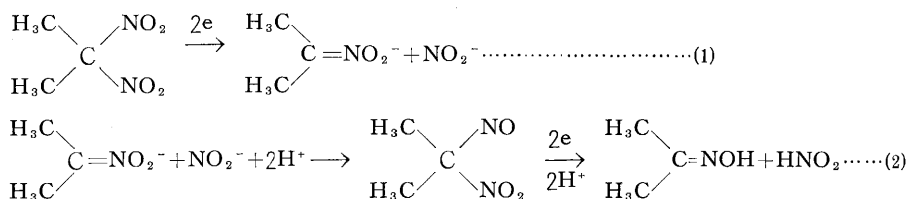
6つの gem-Polynitroparaffin についての研究の結果より、次のような gem-Polynitroparaffin の水銀陰極での電解還元に関する一般的法則がえられた。即ちニトロ基のつく炭素原子に少なくとも1つ以上の水素原子を有する gem-Polynitroparaffin は、主としてニトロ基の1つが aci-型になって還元が進む。一方ニトロ基のつく炭素原子に水素原子がついていない場合には aci-型を取ることができないが、この場合には先ず C-N 結合の還元的解裂が起り、亜硝酸イオンと、元の化合物よりニトロ基が1つ少いニトロ化合物の aci 型が生成し、さらに生成した化合物の還元が進行する。特に酸性溶液中では亜硝酸の作用を考える必要がある。C-N 結合の解裂は、炭素原子についたニトロ基の数が多い程陽電位で起るが、置換数と半波電位との間に簡単な関係を見出すことはできなかった。この法則は gem-Polynitroparaffin についてののみ成立し、Mononitroparaffin については、tert-Nitroparaffin の例からみて成立しないものと思われる。

gem-Polynitroparaffin のポーラログラムは、これら定電位電解の結果より容易に理解することができた。勿論両法の結果は常に必ずしも一致するとは限らず、本研究においてもしばしばそうであったが、これは電極面積及び電解時間の著しい違いによるもので、この点の考慮により解決されるものであった。

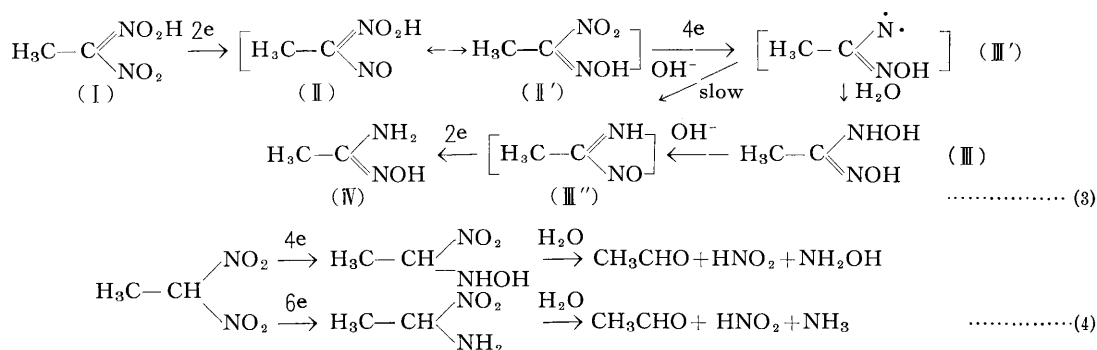
論文の審査結果の要旨

本論文は、脂肪族 gem-ポリニトロ化合物の水銀陰極による電解還元機構を、ポーログラフイーによる還元電位の測定、定電位電解における関与電子数の測定及び定電位電解還元生成物の化学的分離同定並びに紫外吸収スペクトルによる同定証明を行って、研究した結果をまとめ、還元過程の法則性を明らかにしたもので結論は次の通りである。

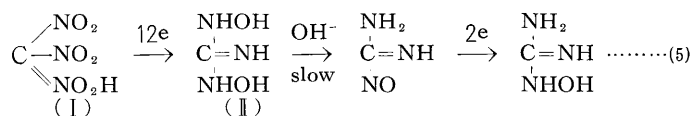
1. 2,2-dinitropropane はアルカリ性にて2電子をとり反応式(1)に従い mononitropropane と亜硝酸を生成し酸性では4電子還元にて acetone の oxime と亜硝酸(反応式2)に至る。



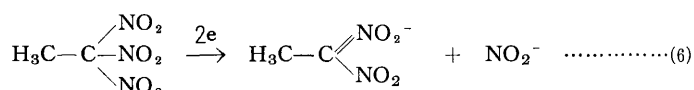
2. 1,1-dinitroethane はアルカリ性にて8電子をとり、反応式(3)に従って acetamidoxime(Ⅳ)を生成し、酸性では5.6電子にて反応式(3)の中間段階の acethydroxamic acid oxime(Ⅲ)に至る過程とともに、(4)式の副反応にて acetaldehyde を副生し、中性では反応式(3)及び(4)に従い還元が進行し、さらに生成物が分解して酢酸が生成する。



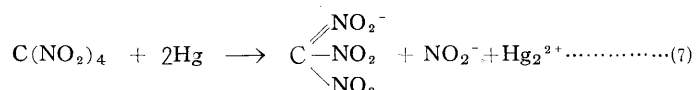
3. trinitromethane はすべての pH にて反応式(5)の dihydroxyguanidine(Ⅱ)が徐々に易還元性の(Ⅲ)に変化してさらに2電子還元をうけhydroxyguanidine(Ⅳ)を生じ、中性及び酸性では12電子還元にて(Ⅱ)の段階に止まる。



4. 1,1,1-trinitroethane は2電子還元により反応式(6)に従い 1,1-dinitroethane と NO₂を生成し、さらに前述の機構(3及び4式)により dinitroethane の還元が続く、



5. tetranitromethane は電極水銀と反応して trinitromethane と亜硝酸を生成し（式7），中性及びアルカリ性では両生成物の還元が続き，酸性では還元生成体と亜硝酸との副反応に伴いポーログラフ波が不明確で還元過程が解析し難い。



6. 以上により gem-polynitroparaffin の電解還元は aci 形をとり得る場合と aci 形をとり得ない場合の2型に分けて考えられ，前者ではニトロ基の一つが aci 形になって還元をうけてニトロ基の離脱を起さず，後者ではニトロ基の一つが，還元的に解裂して aci 形の低次ニトロ体と亜硝酸イオンを生じ，さらにこの低次ニトロ体の還元が続くことが明らかにされた。

以上のごとく，本論文は従来解明されていなかった脂肪族ポリニトロ化合物の電解還元機構を，単に電子数による推論に止まらず，還元生成物の同定証明を行って徹底的に明かにし，電解還元の法則性を立証したもので，薬学博士の学位論文として価値あるものと認める。