

Title	ケトンのシュミット転位反応機構
Author(s)	鳥山, 久美子
Citation	大阪大学, 1966, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29094
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、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【 9 】

氏名・(本籍)	鳥 山 久 美 子 とり やま く み こ
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 8 6 4 号
学位授与の日付	昭 和 41 年 8 月 28 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	ケトンのシュミット転位反応機構
論文審査委員	(主査) 教授 湯川 泰秀 (副査) 教授 中川 正澄 教授 竹林 松二 教授 石丸 寿保

論 文 内 容 の 要 旨

シュミット転位はカルボニル化合物をアミド又はアミンに導くベックマン転位と同程度に有用な反応であるが、その速度論的研究はほとんどなされていない。そこでケトンについてこの方向より研究し、次の結果を得た。

①トリクロル酢酸又はトリフルオル酢酸-水を溶媒とした時、反応速度はケトンに一次、アジ化水素に一次、計二次の速度式に従う。②アセトフェノン、*t*-ブチルフェニルケトン、ベンゾフェノンのフェニルのフェニル置換基効果は、90.8w/w%トリクロル酢酸中では σ_0 にほぼ比例し、その勾配は-2.16, -1.78, -1.55である。③アセトフェノンの反応速度はトリクロル酢酸79~91w/w%中では-H。と $\log k_2$ は勾配1.14の直線関係を示す。トリフルオル酢酸中では、72~89w/w%の酸濃度間は勾配1.07の直線であるが、これ以下の濃度では勾配は約3倍に増加し、この低酸濃度におけるアセトフェノンの置換基効果は σ とよりよい直線性を示す。④ Ph-CO-R のトリクロル酢酸90.8w/w%中のシュミット転位の活性化エンタルピーは、R が t -アルキル, prim-アルキル, sec-アルキル, フェニルの順に増加し、活性化エントロピーは逆に減少する。⑤アセトフェノン-カルボニル- C^{14} , -フェニル- $1-C^{14}$ の分子間同位体効果 k^{12}/k^{14} は1.045, 1.000である。一方ベンゾフェノンのカルボニル- C^{14} のそれは1.066, フェニル- $1-C^{14}$ の分子内同位体効果は1.000である。⑥1.1-ジフェニエチルアジド, ベンズヒドリルアジド, ベンゾピナコール転位のフェニル- $1-C^{14}$ 分子内同位体効果 k^{12}/k^{14} は1.01~1.03である。

以上より見掛の反応速度は転位迄の段階の速度に主として律され、転位そのものの段階のエネルギー障壁は比較的小さいことが結論される。結果の説明は論文中で詳細に議論する。

論文の審査結果の要旨

本論文はケトンのシュミット転位の反応機構を、その反応速度の置換基効果、溶媒効果および炭素14同位体効果を研究して解明したもので、あわせてこれと関係ある二三の求核転位の炭素14同位体効果におよぶものである。

ケトンのシュミット転位は硫酸などの強酸中でアジ化水素酸を作用させ酸アミドを得る反応で、典型的な分子内転位で立体特異性が保持され、収量が高いため、有機合成に重要な反応である。しかし、反応条件を一定に保つことが困難なためもあり速度論的解明が行なわれず、生成物と他の反応との類推から機構が予想されるに過ぎない。

鳥山君はトリクロル酢酸-水、トリフルオル酢酸-水系を溶媒に用い、信頼できる反応速度値が得られることを見出した。

種々のメタ・パラ置換基を有するアセトフェノン、フェニル第三ブチルケトン、ベンゾフェノンにつき置換基効果を求めると $\rho < 0$ のハメット関係を満足するが高酸濃度では電子供給性基は直線より下に偏り、ことにベンゾフェノンでは反曲点が見出された。

一方この反応の溶媒効果をトリフルオル酢酸-水系について酸度関数との関係を求めると高酸濃度では H_o に比例するが、低酸度側で H_R に比例する。従って酸濃度による機構の変化が見出された。

鳥山君はこれらの結果から、アジ化水素の付加、脱水、転位よりなる系について各段階相互の速度論的關係を明らかにし、ハメット関係反曲現象の一般的解釈をも提出している。

アセトフェノンのカルボニル- ^{14}C 体につき、炭素14同位体効果は1.045であり、フェニル- ^{14}C 体については1.00、またベンゾフェノンのフェニル- ^{14}C 体について転位段階の分子内同位体効果も1.00である。従って転位段階の遷移状態は原系であるジアゾインモニウムイオンに非常に近いことが明らかとなった。カルボニル同位体効果はケトンの2,4-DNPH生成反応とほとんど等しく、この結果は置換基効果、溶媒効果からの結論を支持する。

なおフェニル- ^{14}C 基を用いてアジド転位、ピナコール転位の分子間同位体効果が得られ、これらではシュミット転位とことなり、転位基の関与が明らかにされた。

以上鳥山君の論文はケトンのシュミット転位について速度論的にその機構を確立したものであり、同時に反応速度の置換基効果、同位体効果に関して新しい知見を見出したもので、反応有機化学に重要な寄与をしたものである。

したがって、本論文は理学博士の学位論文として十分であると思われる。