

Title	ホウ素-窒素結合を有する化合物の加水分解
Author(s)	芳崎, 保
Citation	大阪大学, 1967, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29369
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

氏名・(本籍)	芳 崎 保 よし ざき たもつ
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 1 1 0 2 号
学位授与の日付	昭 和 42 年 3 月 18 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	ホウ素-窒素結合を有する化合物の加水分解
論文審査委員	(主査) 教授 加藤 俊二 (副査) 教授 広田 鋼蔵 教授 竹林 松二 教授 新村 陽一

論 文 内 容 の 要 旨

ま え が き

sp² 型ホウ素-窒素結合を含む化合物は芳香性を有するけれども比較的不安定で、合成的および物理化学的研究を行なうとき、水に対して不安定なことがしばしば障害になった。加水分解に関しては従来定性的な実験の記述はあったが、詳細な研究とくに分解反応の機作にふれたものはなかった。

研究の目的

この研究はホウ素-窒素化合物の水に対する安定性を考える基礎として加水分解の機作を解明することを目的とした。

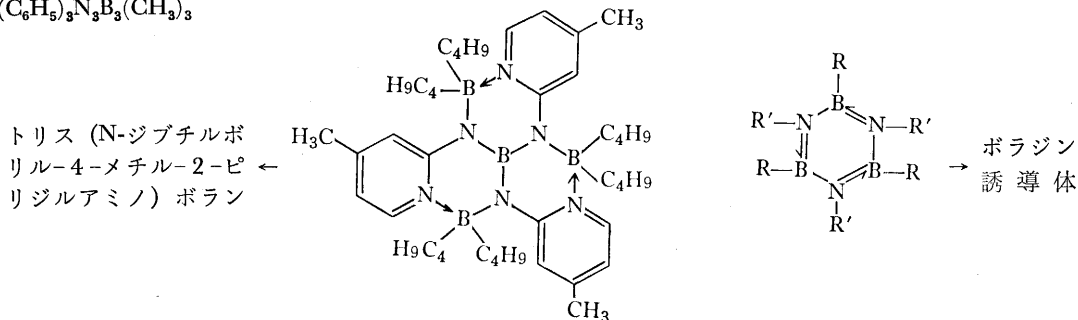
実 験

試 料

(a) トリス (N-ジブチルボリル-4-メチル-2-ピリジルアミノ) ボラン

(b) ボラジン誘導体

$H_3N_3B_3$ ($C \equiv C-C_6H_5$)₃, (C_6H_5)₃N₃B₃ ($C \equiv C-C_6H_5$)₃, (C_6H_5)₃N₃B₃ ($C \equiv C-CH_3$)₃, (C_6H_5)₃N₃B₃H₃, (C_6H_5)₃N₃B₃(CH₃)₃



測定法

紫外部の吸光度の時間変化を追跡し速度定数を求めた。後述するように、吸光度の変化速度すなわち試料の減少速度と分解生成物であるアミンの生成速度が一致することを確かめた。従って速度定数の測定はすべて吸光度の時間変化を追跡して行なった。

実験条件

(i) 試料は水に溶解しないのでジオキサン-水の混合溶媒を用いた。

(ii) 混合溶媒のみでは分解速度がおそく、微量の不純物 (H_3O^+ , OH^- など), 分解生成物などの影響によって再現性が乏しいため, 酸, 塩基を触媒として用いた。

(iii) 解析を容易にするため, 触媒濃度を試料濃度に比べて大過剰に用い, 「触媒濃度一定」の条件下で測定した。

結果と考察

トリス (N-ジブチルポリル-4-メチル-2-ピリジルアミノ) ボランの加水分解

実験結果のうち,

(i) 分解は1次反応で, 反応速度は塩酸濃度に比例する。

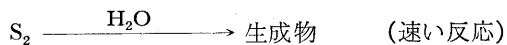
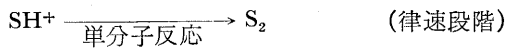
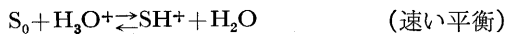
(ii) 吸光度の時間変化から求めた速度すなわち試料の減少速度と, 生成アミンの増加速度は一致する。

(iii) 分解速度は Hammett の酸度関数に依存する。

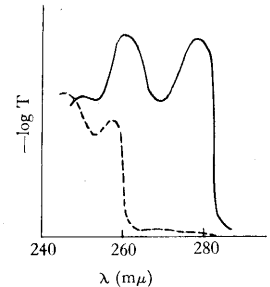
(iv) 重水素溶媒中の分解速度は軽水素溶媒中での分解速度の約 2.5 倍である。

(v) Cl^- イオンは HCl の触媒作用に対して共通イオン効果を示さない。

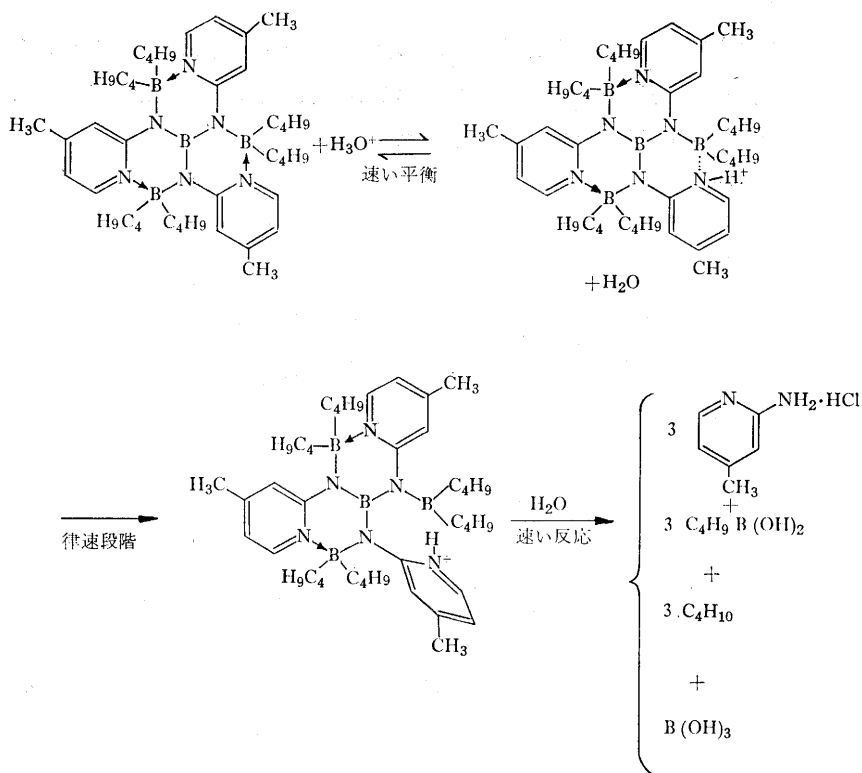
などの点を, 反応速度式の解析, 同位体効果に関する Bunton-Shiner の近似計算法, などによって考察した結果, 分解反応の機作は次の型のものであることを結論した。



また, 反応速度の温度変化から活性化エントロピーを求めると 17.8~18.1 e.u. という正の大きい値を得たことから, 遷移状態は原系よりも自由度の大きい構造と考えられる。このことから, プロトンの付加は2種の N 原子のうち, ピリジン環の N 原子に対して起こると推定される。反応機作は次のように示される。



$\text{H}_3\text{N}_3\text{B}_3(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5)_3$ の紫外外部吸収 ——— と加水分解後の吸収 ……



この反応の活性化エネルギーは 20.2~20.5 Kcal/mole である。水酸化リチウム，トリエチルアミンなどの塩基は触媒作用を示さない。

ボラジン誘導体の加水分解

主として $\text{H}_3\text{N}_3\text{B}_3$ ($\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$)₃ を試料として行なった実験の結果は次の通りである。

- (i) 酸，塩基ともに触媒作用を示す。
- (ii) 吸光度の変化速度から求めた試料の変化速度とアミンの生成速度は等しい。
- (iii) 塩酸触媒反応，トリエチルアミン触媒反応のいずれに於いても 1 次反応である。また触媒に関しても 1 次である。
- (iv) 塩酸触媒反応の速度は Hammett の酸度関数に関係しない。
- (v) 重水素溶媒中の反応速度は軽水素溶媒中の反応速度よりもおそい。

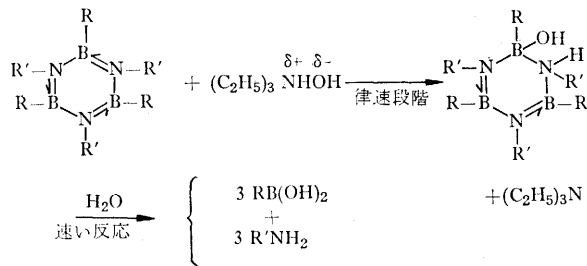
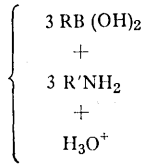
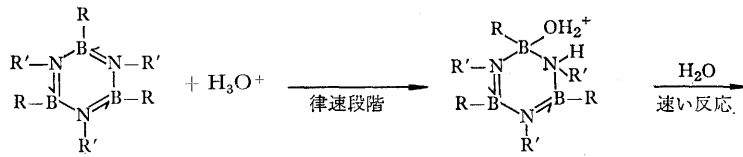
塩酸触媒反応…………… $k_{\text{obs}}^{\text{H}}/k_{\text{obs}}^{\text{D}}=2.1$

トリエチルア

ミン触媒反応…………… $k_{\text{obs}}^{\text{H}}/k_{\text{obs}}^{\text{D}}=1.7$

(vi) Cl^- イオンは HCl の触媒作用に対し，また， $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{H}$ イオンはトリエチルアミンの触媒作用に対しそれぞれ影響しない。

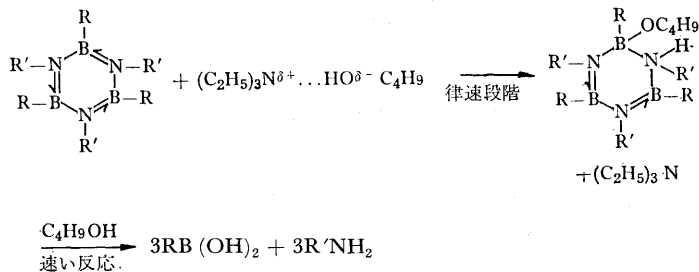
トリスアミノボランの場合と同様の解析を行ない，分解反応の機作を次のように推定した。



トリエチルアミンの作用は、自身に水素結合した水を分極させてボラジン環に付加させることで、アミン自体が付加するのでないことを、溶媒の水素同位体効果から結論した。

反応速度の温度変化から、透過係数を1と仮定して活性化エントロピーを求めると置換基の種類に関せず負の値を得た。このことは上に推定した反応機作と矛盾しない。

上記のほか、B-トリス（フェニルエチニル）ボラジンのジオキサソランブタノール中の加アルコール分解について研究を行ない、トリエチルアミンの触媒作用が、加水分解に於ける同触媒の作用と全く類似の機作で行なわれることを見出した。

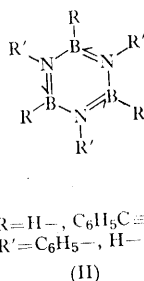
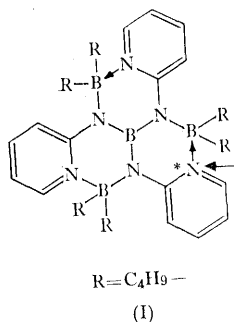


この反応の活性化エネルギーは 4.79 Kcal/mole と非常に低い。このことは、ブチル基の電子供与性によって、アルコールの O 原子上の電子密度が増加し、 $-\text{OC}_4\text{H}_9$ が $-\text{OH}$ などよりも容易にボラジン環の B 原子に付加し得ることを示すものであろう。また、この反応の頻度係数も非常に小さく $7.8 \times 10^2 \text{ sec}^{-1} \text{ mole}^{-1} l.$ であるが、このことは、ブチル基やエチル基の立体障害が大きいため、有効衝突回数が少ないことを示すものであろう。

論文の審査結果の要旨

ホウ素—窒素結合を含む化合物は加水分解を受け易いが、そのうち sp^2 型のものについては反応論的研究は殆んど行なわれていない。

芳崎君は、トリス (*N*-ジブチルボリル-4-メチル-2-ピリジルアミノ) ボラン……(I)、およびボラジン誘導体……(II) を研究対象とし、ジオキサソ—水混合溶液中における加水分解反応を速度論的に研究した。



(I) に対し HCl は強い触媒作用をもつが、溶液中で実際に作用する分子またはイオン種としては種々のものが考えられる。そこで、反応速度に対する濃度効果、共通イオン効果、同位体効果を綿密に調べ、また、反応速度と Hammett の酸度関数との関係および反応の活性化エンタルピーの値を求めた。これらの実験結果に基づき、この反応機構として次の結論を導いた。すなわち、 H_3O^+ がまず (I) を攻撃し、*印を付した N に H^+ 附加したものと中性分子との間に酸塩基平衡が成立する。次に律速段階として矢印で示した結合の切断が起り、引続いて速かに全分子の崩壊が起るのである。

(II) は酸および塩基のいずれによっても加水分解が促進されるが、この反応についても (I) の場合と同様の手法を用いて速度論的解析を行なった。この場合には (I) におけるような平衡は存在せず、 H^+ または OH^- の附加が律速段階であることが結論された。

以上述べたように、芳崎君の研究は、従来あまり研究されていないホウ素—窒素結合を骨格とする有機化合物について、その加水分解反応の機構を明らかにしたものであって、この分野の化学に新しい知見を加えたものである。

よってこの論文は理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。