

Title	過酸化ニッケルによる酸化反応に関する研究
Author(s)	杉田, 実男
Citation	大阪大学, 1967, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29501
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)	杉	田	実	男
	すぎ	た	じつ	お
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	1250	号	
学位授与の日付	昭	和	42	年
学位授与の要件	学	位	規	則
学位論文名	過	酸	化	ニ
論文審査委員	（主査）	村	橋	俊
	教	授	俊	介
	（副査）	金	子	武
	教	授	武	夫
		教	授	谷
			久	也
		教	授	湯
			川	泰
		教	授	秀
		教	授	中
			川	正
			澄	

論 文 内 容 の 要 旨

過酸化ニッケルはニッケル塩をアルカリ性次亜塩素酸ナトリウムで酸化して得られる黒色の非晶形粉末で、アルコール類などに対して強い酸化力を有することが知られている。著者はこの過酸化ニッケルを有機化学反応における新しい固相酸化剤として開発することを計画し、本研究を行なった。

この目的のために過酸化ニッケルのフェノール類、カルバゾール類、ジフェニルアミン類、チオールおよびチオエーテル類、活性メチル化合物および活性メチレン化合物、グリコール類、オルトアミノフェノール類のシッフ塩基などに対する反応について検討し、生成物の単離および構造決定を行なった。カルバゾールと過酸化ニッケルとの反応においては二量体、三量体、および多量体の混合物を得た。このうち三量体および多量体の混合物は従来 Tucker がBおよびCとして報告しており、その構造が不明の物質に一致する。著者の検討の結果Bは3:9', 9:9"-トリカルバジルであること、Cは単一物ではなく多量体の混合物であること、を明らかにした。また2, 6-キシレノールと過酸化ニッケルとの反応でポリ-2, 6-ジメチルフェニレンエーテルを得たが、このポリマーは高融点を示し耐熱性ポリマーとしての用途を期待され、今後の工業的な開発が待たれる。

過酸化ニッケルによる酸化反応の反応機構についてはほとんど解明されていなかったが、著者はこの点について考察を加え、前記の反応はすべて過酸化ニッケルによる水素引き抜きにはじまるラジカル反応機構でよく説明できることを示した。たとえばフェノールとの反応では、まずフェノールの水酸基の水素が引き抜かれフェノキシラジカルが生じ、フェノキシラジカルがさらに共鳴によって2, 4, 6位に活性の中心をもつ反応中間体ラジカルを生ずる。フェノキシラジカルを含むこれらの中間体ラジカルの相互間のカップリングによって複雑な3次元構造の溶媒に不溶のポリマーが生成するものと考えられる。この機構は tert-ブチル基で2, 6位の活性点を封鎖したフェノール類ではポリマーを生成せず、2, 4位のいずれか一つを封鎖したフェノール類ではポリマーを生成するが、その構

は簡単になり溶媒に可溶となることから正しいことが支持される。また、カルバゾール類との反応についても同じようにイミノ基の水素が引き抜かれて生じたイミノラジカルから反応が始まるものとする、やはりよく反応が説明できる。

従来から固相酸化剤として一般的に用いられているものに活性二酸化マンガンがある。著者は本研究において、過酸化ニッケルと活性二酸化マンガンとの比較を併せて行なった。その結果、過酸化ニッケルは活性二酸化マンガンよりも一そう強い酸化力を示すこと、および種々の利点をもっていることが明らかになった。

以上に述べたように過酸化ニッケルは広い範囲の有機化合物と比較的容易に反応することを見出し、従来の酸化剤に比べて幾多の長所をもつ新しい酸化剤として、その適用範囲を広げること的成功するとともに、その生成物の生成経路を合理的に説明することができた。

論文の審査結果の要旨

ニッケル塩水溶液に次亜塩素酸ソーダを加えて得られる黒色無定型固体酸化物過酸化ニッケルの酸化剤としての作用を、広範囲の有機化合物を対象として研究し、その特色、酸化生成物、酸化反応の機構の解明を行なったもので論文は14章よりなっている。

第2章～5章は、アルキルフェノール類、2,6-置換フェノール類、クロールフェノール類、tert-ブチルフェノール類の酸化につき検討し、ポリマーの生成、置換基立体障害の影響、生成物の単離、確認を行ない、単純なフェノールより一般フェノール類に関する酸化過程、ポリマー構造などに広い知見を提供した。

第6～7章はカルバゾールジフェニルアミンに関するもので、二量体、三量体の生成とその構造の確認ポリマー生成機構の解明に成功している。

第8～9章は硫黄化合物及び窒素硫黄化合物としてフェノチアジン類につき検討し生成物の構造を明らかにしている。

第10章においては、活性メチレン化合物について反応を研究し、フェニルアセトニトリルとの反応(第11章)については特に詳細な研究を行ない、ポリマーの生成機構、スチルベン誘導体の生成などに関し知見を大きく広めている。

第13章においては、ベンズオキサゾール類の合成にこの酸化剤が有効に用いられると、対応するO-オキシシッフ塩基より酸化と同時に閉環反応が行なわれることを多数の例によって示し、新オキサゾール類を合成している。而かも同君は上記多数多種の有機化合物の過酸化ニッケルとの反応で、諸反応が水素原子引抜きによるラジカルの生成、ラジカルの転移、カップリングなどによっておこる反応として総合的解釈のできることを明示した。またこの間、過酸化ニッケルの固体酸化剤としての利点、特色を明らかにした。

以上述べたように杉田君の研究は過酸化ニッケル固体酸化剤の化学的性質を明らかにし、合成化学に貢献するところ大きい。よって理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。