

Title	水銀化合物の光および電解反応に関する研究
Author(s)	吉田, 邦久
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	http://hdl.handle.net/11094/29582
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

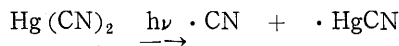
【 37 】

氏名・(本籍)	吉 田 邦 久
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 1 4 5 2 号
学位授与の日付	昭 和 43 年 3 月 28 日
学位授与の要件	工学研究科応用化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文名	水銀化合物の光および電解反応に関する研究
論文審査委員	(主 査) 教 授 堤 繁 (副 査) 教 授 松田 住雄 教 授 小森 三郎 教 授 新良宏一郎 教 授 戸倉仁一郎 教 授 大河原六郎 教 授 角戸 正夫 教 授 吉川 彰一 教 授 阿河 利男 教 授 田村 英雄 教 授 塩川 二郎 教 授 大平 愛信 教 授 守谷 一郎 教 授 大竹 伝雄 教 授 桜井 洸 教 授 三川 礼

論 文 内 容 の 要 旨

本研究においては、従来、重要性は認識されながらも、生成困難なためにほとんど研究されなかったシアノ遊離基の反応に関する知見を得るために、シアン化第二水銀の光分解が試みられ、また、これに関連した水銀化合物の分解反応が取扱われた。

第一章では、溶液中でのシアン化第二水銀の光分解反応が取扱われた。シアノ遊離基による付加および水素引抜き反応が見出された。シクロヘキセンからはシクロヘキシルシアニド、シクロヘキシルイソシアニド、3-シアノシクロヘキセン、および3, 3'-ビスシクロヘキセニルが生成され、また、テトラヒドロフラン或はシクロヘキサンからは、相当するニトリルが生成された。反応物の反応性と反応生成物との関係、反応の物質収支、および従来の有機水銀化合物の光分解の結果から、光分解の第一段階は次のように考えられる。



即ち、シアン化第二水銀は光分解をうけて、シアノ遊離基と $\cdot\text{HgCN}$ 遊離基が生成される。シアノ遊離基の反応、および溶媒効果が述べられた。

第二章では、シアノ遊離基の反応を $\cdot\text{HgCN}$ 遊離基の反応と区別するために、有機水銀シアニドの光分解が検討された。反応生成物および有機水銀シアニドの結合解離エネルギーの値から考えて、この場合も、有機水銀ハライドの光分解の場合と同様に、反応の第一段階は、有機基と水銀の結合の切断であると考えられる。即ち、 $\text{RHgCN} \xrightarrow{h\nu} \text{R}\cdot + \cdot\text{HgCN}$ 。 $\cdot\text{HgCN}$ 遊離基は、気相反応でも認められている水素引抜きおよび有機遊離基との反応のほかに、不均化反応によってシアン化第二水銀と水銀を与えることが見出された。また、 $\cdot\text{HgCN}$ 遊離基は、分解してシアノ遊離基と水銀を生成するか、或は、二重結合を攻撃する可能性は少ないことが示された。

第三章では、シアン化第二水銀の電極反応が検討され、CN⁻アニオンの陽極酸化によって生成されるシアノ遊離基の反応が取扱われ、第一章の光反応の結果と比較された。

第四章においては、有機水銀カチオン (RHg⁺) の電解還元によって生成される有機水銀遊離基 (RHg[•]) の四塩化炭素からの塩素引抜き反応が取扱われた。電解で生成されるフェニル水銀遊離基およびシクロヘキシル水銀遊離基は四塩化炭素が共存すると優先的に塩素原子を引抜き、有機水銀塩化物が生成され、不均化反応は抑えられ、一方、ベンシル水銀遊離基の塩素引抜き能力は小さいことが見出された。

論文の審査結果の要旨

有機化合物へのシアノ基の導入は、従来有機化合物のハロゲン化、ついで生成したハロゲン化物と青酸ソーダ又は、カリウム塩との反応によってつくられた。

本論文はシアン化第二水銀の光分解によってシアノ遊離基を生成せしめ、これを有機化合物へ直接に導入することに成功したものである。たとえば、シクロヘキセンからは、シクロヘキシルシアニド、シクロヘキシルイソシアニド、3-シアノシクロヘキセンを得ており、特にイソシアニドが生成したことは興味深い。

また、テトラヒドロフラン、シクロヘキサンを用いてもこれらに相当するニトリルを得ている。

つぎに、光分解の代りに、電極反応を検討し、CN⁻アニオンの陽極酸化によって生成するシアノ遊離基の挙動について、光分解の時と比較している。更に有機水銀遊離基による四塩化炭素の引き抜き反応を行い、その機構を明らかにしている。

以上要するに、本論文は有機化合物へのシアノ基の直接導入に成功したもので、この方面の工業に寄与するものと信じられ、博士論文として価値あるものと認める。