



Title	Girard Hydrazoneの電極還元機構並びに加水分解機構に関する研究
Author(s)	大森, 秀信
Citation	大阪大学, 1969, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/29747">https://hdl.handle.net/11094/29747</a>
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。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

【 1 】

氏名・(本籍)	大森秀信
	おおもりひでのぶ
学位の種類	薬学博士
学位記番号	第 1675 号
学位授与の日付	昭和 44 年 3 月 28 日
学位授与の要件	薬学研究科薬品化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	Girard Hydrazone の電極還元機構並びに加水分解機構に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 枝井雅一郎 (副査) 教授 堀井 善一 教授 滝浦 潔 教授 田村 恭光

論文内容の要旨

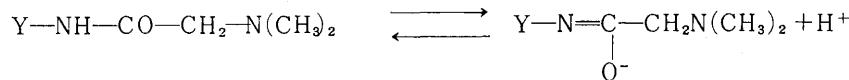
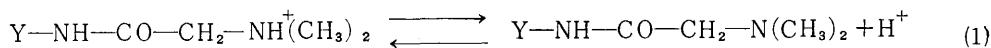
Girard hydrazone の電極還元機構並びに加水分解機構を検討し、前者に関しては報告されているものとは異なった機構であることを明らかにし、後者に関しても二三の新しい知見を得ることができた。

第一章 水溶液中における Girard reagent および Girard hydrazone の解離  
pH 1～pH 14 の範囲において、Girard reagent および Girard hydrazone は(1)式の様なプロトン解離平衡を示すことを明らかにした。

Girard T reagent および hydrazone



Girard D reagent および hydrazone



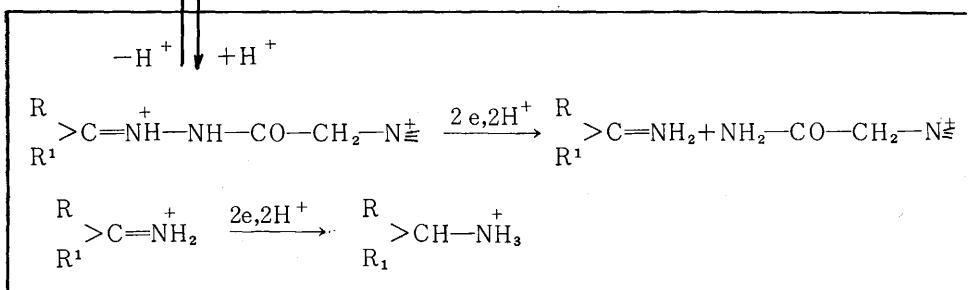
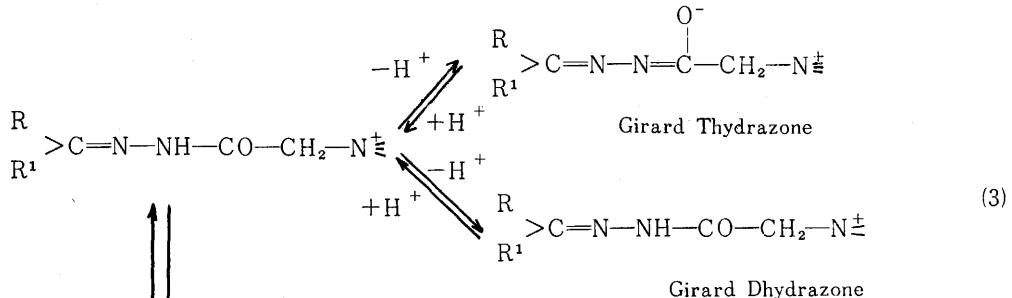
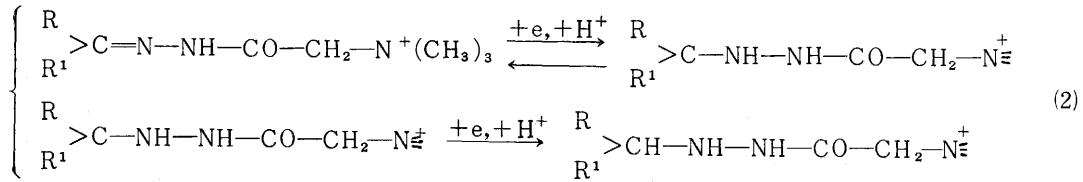
但し  $Y=NH_2-$ , Girard reagent

$RR'C=N-$ , Girard hydrazone

第二章 Girard hydrazone の滴下水銀電極における還元機構

1. 脂肪族 Girard hydrazone

脂肪族 Girard T hydrazone のポーラログラフ的電極還元機構は(2)式の様であることが提案されて来たが、検討の結果これは誤りであり、(3)式の様な機構であることを明らかにした。



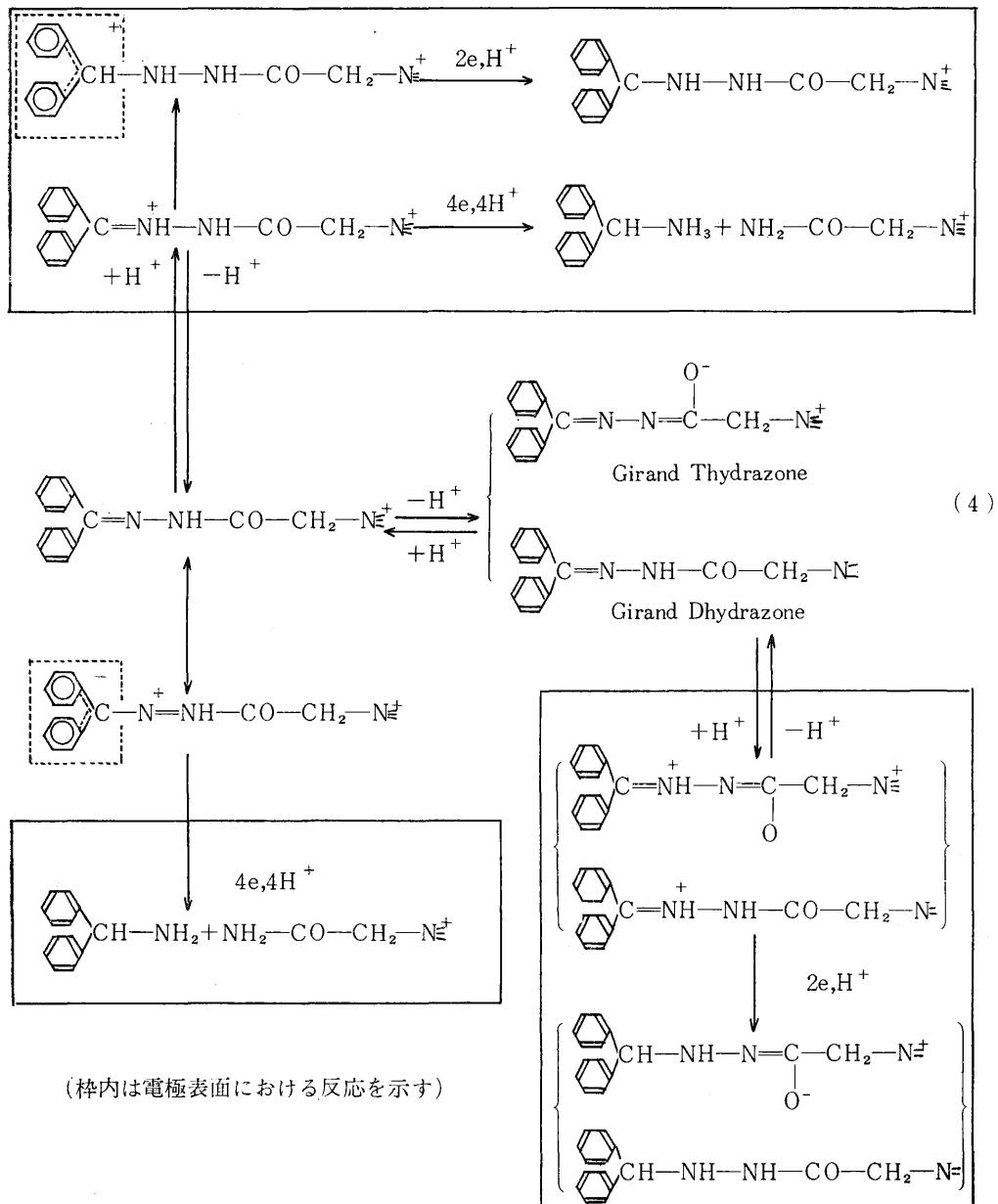
(枠内は電極表面における反応を示す)

## 2. 芳香族 Girard hydrazone

benzophenone Girard hydrazone については、(4)式の様な電極還元機構が最も妥当であることを明らかにした。

benzaldehyde Girard hydrazone は benzophenone Girard hydrazone とほぼ同じポーラログラフ挙動を示す。

  $>\text{C}=\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{N}^{\pm}$  の型の Girard hydrazone において、R が methyl, ethyl, isopropyl, t-butyl と変化するに伴いそのポーラログラフ挙動は脂肪族 Girard hydrazone の挙動に似通ってくる。これは置換基がかさ高くなるに伴い  $>\text{C}=\text{N}-$  二重結合とベンゼン環とが同一平面よりずれ、その共鳴の寄与が小さくなるためと考えられ、(4)式の機構を支持するものである。



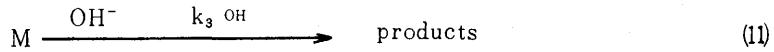
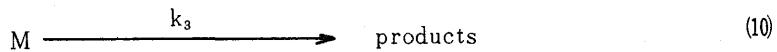
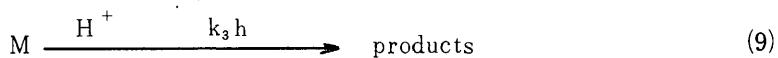
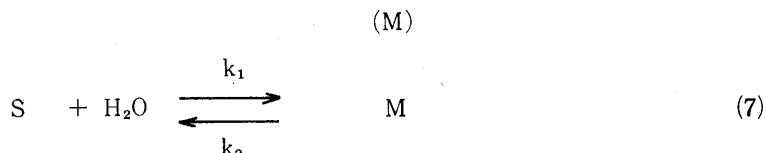
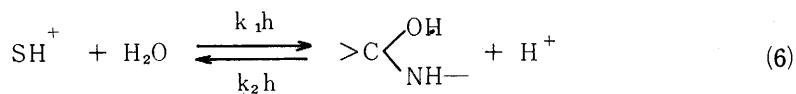
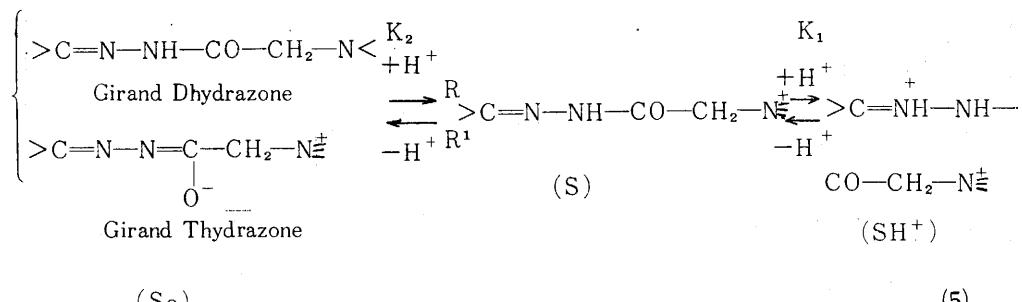
### 第三章 Girard hydrazone の加水分解機構

#### 1. 脂肪族 Girard hydrazone

cyclopentanone, phenylacetone, phenylacetaldehyde Girard hydrazone の加水分解の pH-rate profile を検討した結果、これら Girard hydrazone の加水分解には少くとも次の様な反応段階が速度論的意義を有するものであることが明らかとなった。

加水分解反応に関して次の様な知見が得られた。

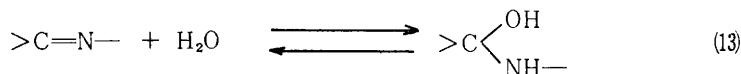
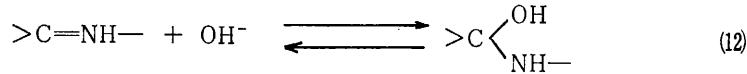
- 強酸性領域では(9)(10)式で表われる中間体のアミノアルコールの解裂が律速であり、他の pH 領域では(6)(7)(8)式で表わされるような、基質に対する水分子あるいは水酸イオンの附加が律速と



$k_1$ ,  $k_1 h$  等は各段階の速度定数,  $K_1$ ,  $K_2$  は解離定数である。

なることを明らかにした。

b. (7)式で表わされる反応は、他の azomethine 化合物の場合に報告されているような(12)式の反応ではなく、(13)式の様な反応であることが明らかとなった。



この結果は、他の azomethine 化合物で得られている結果と合せて考える場合、水分子が azomethine 化合物に附加するためには、少くとも一個の陽電荷が azomethine 化合物の分子内に存在する必要のあることを示している。

c. (10)式で表わされる反応は、I の様な dipolar な中間体の解裂であると推定した。



これは azomethine 化合物の加水分解において二つの型の pH-rate profile (bell 型と inflection型) が生ずる原因に対する考察、および Girard T hydrazone の加水分解に対する Cu<sup>#</sup> の影響の検討から支持された。

d. Girard hydrazone の加水分解における general catalysis は一般塩基触媒であると推定しうる。

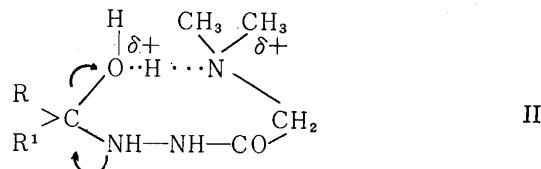
これは Girard T hydrazone と D hydrazone の挙動の相違の検討より支持された。

## 2. 芳香族 Girard hydrazone

acetophenone および benzaldehyde Girard T hydrazone は脂肪族 Girard hydrazone と異なり、検討を行なった pH 領域内において律速段階の変化は観察されず、常に中間体のアミノアルコールの解裂が律速となる。置換 benzaldehyde Girard T hydrazone における直線自由エネルギー関係もこれと矛盾しない。

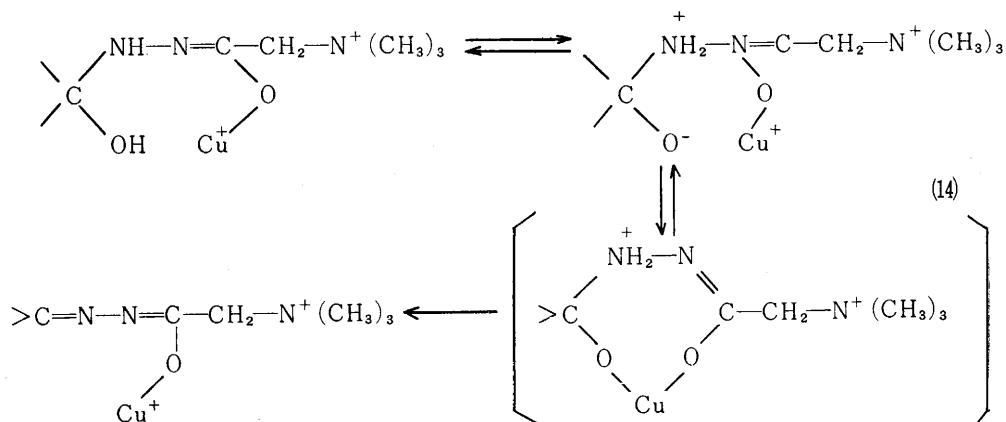
## 3. Girard T hydrazone と D hydrazone の相違

強酸性領域において Girard T hydrazone は D hydrazone より約 1.5 倍加水分解速度が大である。これに対して弱酸性領域では両者の速度はほとんど等しい。Girard hydrazone の生成速度の測定をも含めた速度論的考察の結果は II の様な分子内一般酸触媒による中間体のアミノアルコールの元の hydrazone への脱水が Girard D hydrazone の場合に考えられることを示した。



## 4. Girard hydrazone の加水分解に対する Cu<sup>#</sup> の影響

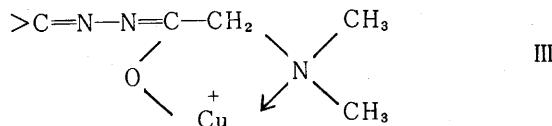
Girard hydrazone の加水分解に対する種々の金属イオンの効果を検討した結果、Cu<sup>#</sup> が脂肪族カルボニル化合物より形成された Girard T hydrazone の加水分解に対して減速効果を示すことが観



察された。Girard reagent と Cu<sup>#</sup>との水溶液中での錯塩形成に関する研究およびその他の実験結果より、Cu<sup>#</sup>の(14式の様な寄与を考えるとき観察された減速効果は最もよく説明される。

すなわち Cu<sup>#</sup>は中間体のアミノアルコールの元の hydrazoneへの脱水を促進する。

Girard D hydrazone の場合は T hydrazone と異なり、Cu<sup>#</sup>による加水分解の減速が観察されない。これはⅢの様な錯塩が優先して安定に形成され、反応中心と Cu<sup>#</sup>との相互作用をさまたげるためであると結論した。



### 論文の審査結果の要旨

本研究は、すでに報告されている脂肪族 Girard Hydrazone のポーラログラフ的電極還元機構が誤りであることを証明し、これに代る還元機構を明らかにした。これと関連して芳香族 Girard hydrazone の電極還元機構も併せて解明した。

また Girard hydrazone の加水分解反応を速度論的に検討し、その反応機構の詳細を明確にすることを試み、二三の新知見を得た。これにより Girard hydrazone のいわゆる選択的加水分解に対する根拠を与えたものと考えられる。