



|              |  |
|--------------|--|
| Title        | フェノチアジンならびに関連物質の酸化反応に関する研究   |
| Author(s)    | 辻野, 陽一   |
| Citation     | 大阪大学, 1969, 博士論文   |
| Version Type |  |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/29915">https://hdl.handle.net/11094/29915</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">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> 大阪大学の博士論文について |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

|         |                            |      |    |                     |
|---------|----------------------------|------|----|---------------------|
| 氏名・(本籍) | 辻                          | 野    | 陽  | 一                   |
| 学位の種類   | 工                          | 学    | 博  | 士                   |
| 学位記番号   | 第                          | 1803 | 号  |                     |
| 学位授与の日付 | 昭和                         | 44   | 年  | 9月11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  | フェノチアジンならびに関連物質の酸化反応に関する研究 |      |    |                     |
| 論文審査委員  | (主査)                       | 教授   | 守谷 | 一郎                  |
|         | (副査)                       | 教授   | 結城 | 平明 教授 坪村 宏 教授 寺西士一郎 |
|         |                            | 教授   | 笛野 | 高之                  |

## 論文内容の要旨

フェノチアジンの酸化反応については古来多数の研究例があるが、これまで酸化の中間体であるラジカル種の再結合で生成すると考えられる多量体についての研究例はほとんどない。著者は先にフェノチアジンと過酸化ニッケルとの反応で、初期酸化生成物である二量体、ビフェノチアジン- $(3, 10')$ 、を微量単離し構造決定を行なったが、生成分の大部分が無定形の高重合物質であるために、この系におけるそれ以上の検討はできなかった。

そこで、このような多量化反応を研究するためには二量化の段階で反応を把握する必要があると考え、DMSO-無水酢酸、ヨウ素-DMSO、濃硫酸などの緩和な酸化剤によるフェノチアジンの酸化反応の研究を企図した。その結果、ESR法、電子スペクトルおよびTLC法を用いて、二量体の生成機構および二量体の反応性について多くの興味ある新しい知見を得た。また、必要に応じて考察をより明確にするため、類似物質のフェノキサジン、フェノセレナジンについても、併せて検討し有力な傍証を得た。

まず、DMSO-無水酢酸酸化では中性フェノチアジニルラジカルを経て2分子反応で再結合して、2種の二量体、ビフェノチアジン- $(3, 10')$ およびビフェノチアジン- $(1, 10')$ が生成することを明らかにするとともに不対電子密度より生成物を説明した(第1章)。

つぎに、ヨウ素-DMSO酸化ではフェノチアジンカチオンラジカルを経由して反応が進行し、1種の二量体、すなわち(3, 10')一体のみが生成することを示し、第1章の場合との生成物の相違を中間体の相違で説明した(第2章)。

さらに、二量体の濃硫酸酸化を行ない、これまでフェノチアジンの酸化反応において緑色物質の生成が古くから認められながら、その構造や生成機構については不明であったが、(3, 10')一体がその先駆物質であり、これが濃硫酸中ではビフェノチアジン- $(3, 10')$ -ジカチオン

ジラジカルを中間体として緑色物質の共役酸を生成する機構を ESR 法による三重項の観測、電子スペクトルおよび加水分解生成物から推定した（第 3 章）。

最後にこの推定を裏付けるためにビフェノチアジン-（3, 10')-5-オキシドおよび5'-オキシドを合成し、これらと濃硫酸、60%過塩素酸との反応を行なった。その結果、いずれの場合もビフェノチアジン-（3, 10') の濃硫酸溶液と全く同じジラジカルおよびイオン種を与えることを明らかにし、さらに緑色物質を過塩素酸塩として取り出すことに成功した。すなわち、ビフェノチアジン-（3, 10') と緑色物質との関係を明らかにした（第 4 章）。

一方、この研究で用いた DMSO 中でのフェノチアジンの酸化反応の応用例として、合成上有用な DMSO-HCl によるフェノチアジン類の塩素化（第 5 章）、および DMSO 一ヨウ素によるハロフェノチアゾン類の合成法（第 6 章）に関する研究を行なった。

### 論文の審査結果の要旨

本論文は、フェノチアジンおよびその関連物質の酸化的多量化反応に関する新しい知見を系統的にまとめたものである。まず著者はこの反応を二量化の段階で把握するため著者の創意による DMSO-I<sub>2</sub> 法などの二、三の緩和な酸化剤を用いて反応を行ない、ESR による中間体ラジカル種の確認、生成物二量体の単離、構造決定および反応速度から、その反応機構の解明に成功している。さらに多量化の中間生成物である二量体を濃硫酸で酸化し、ジカチオン・ジラジカルの存在を ESR で直接証明するとともに、従来不明であったフェノチアジンの酸化副生物である緑色物質の構造とその生成機構を初めて明らかにしている。また、この研究で新しく開発した DMSO を媒体とする反応を応用し、ジハロフェノチアジンおよびハロフェノチアゾンの新合成法を発見している。これらの研究成果の特徴は酸化的多量化反応の解明によって、フェノチアジンの工業的製造における樹脂様物質や着色物質の副生防止に大きく寄与すると同時にフェノチアジンの酸化反応の化学に新しく二量化反応の分野を開いた点にある。