

Title	二酸化セレンにするオレフィン炭化水素の酸化
Author(s)	Khan, A. Javaid
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	<a href="http://hdl.handle.net/11094/30123">http://hdl.handle.net/11094/30123</a>
DOI	
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

氏名・(本籍)	ジャバイド・アーマツト・カーン Khan A. Javaid		
学位の種類	工 学 博 士		
学位記番号	第 1974 号		
学位授与の日付	昭 和 45 年 3 月 30 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		
学位論文題目	二酸化セレンにするオレフィン炭化水素の酸化		
論文審査委員	(主査) 教授 堤 繁		
	(副査) 教授 松田 住雄 教授 大河原六郎 教授 阿河 利男		
	教授 大平 愛信 教授 竹本 喜一 教授 桜井 洸		

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は石油系炭化水素、特にオレフィンの酸化的利用を二酸化セレンとの反応に求め、新しい合成化学における手法を開拓せんとしたもので8章からなっている。

第1章は序論であり、オレフィンの二酸化セレン酸化についての従来の経過を述べ、特に本酸化反応の適用に際してオレフィンの種類、溶媒の選択、触媒の存在などに関して多くの解決すべき問題点のあることを指摘している。

第2章では  $\alpha$ -メチル、 $\alpha$ -メチレン基を有しないオレフィンの酸化を調べた結果に関するもので、この場合酢酸中で酸化が容易にすすみ、二重結合のジアセトキシル化が容易におこることを見出している。

第3章は、置換オレフィンに対する反応を検討したもので、電子吸引性置換基の存在では上記ジアセトキシル化が抑制されることを示し、一方副反応として、従来起こらないとされていた脂肪族カルボン酸のシアノエチル化が160°Cでは容易に生起するという興味ある事実を見出している。

第4章は共役オレフィンの酸化に関するもので、ブタジエンの酢酸中での酸化では一般の親電子試剤の付加と同様、1, 2または1, 4位に2つのアセトキシル基またはヒドロキシル基とアセトキシル基が一段階で導入されることを認め、この反応が酸触媒の存在で促進されることを見出している。さらに新しいセレン化合物3, 4-ジアセトキシテトラヒドロセレンフェンの副生を認め、本物質の生成過程が上記付加反応過程と密接な関係を有することを指摘している。

第5章では第4章で認めた酸触媒存在下における二酸化セレン酸化をアリル位水素を有するオレフィンに適用すると二重結合自体の酸化(ジアセトキシル化)が起こり、従来認められたアリル位水素の酸化はほとんど生起しないことを示し、さらにこの新反応が一般のオレフィンに広く

適用できることを実証している。

第6章ではオレフィンの二酸化セレン酸化で生ずる有機セレン化合物の分解挙動を追求し、前章の新反応について可能な反応過程を示している。

第7章は二重結合に対する上記ジアセトキシル基の付加がシス付加であることを示したもので、新しい立体特異性を有する酸化法として本反応が利用できることを示唆している。

第8章は本研究における成果を総括したものである。

## 論文の審査結果の要旨

二酸化セレンを用いる有機化合物の酸化については、従来数多くの研究がなされて来たが、オレフィン系炭化水素の酸化については多くの問題を残している。本論文ではこの問題をとりあげまずアリル位水素を有しないオレフィンの酸化をおこない、酢酸中で酸化することにより二重結合のジアセトキシル化が容易におこることを見出している。この研究の結果を共役ジオレフィンの酸化に拡大し、たとえばブタジエンでは1, 2 または 1, 4 位に2つのアセトキシル基が段階で導入されることを確かめている。

つぎにアリル位の水素を有するオレフィンについて検討し、酸触媒存在下で二重結合自体の酸化（ジアセトキシル化）がおこりアリル水素の酸化はほとんどおこらないことを示している。

さらに注目すべきはオレフィン二重結合に対する上記アセトキシル基の付加がシス付加であることを確認したことである。

二酸化セレン、一般セレン触媒の工業的利用は今後期待されるどころ極めて大であり、本論文はこの方面の将来の進歩に大きく寄与したものと信じられ、よって本論文は学位論文として十分に価値あるものと認める。