

Title	二酸化セレンにするオレフイン炭化水素の酸化
Author(s)	Khan, A. Javaid
Citation	大阪大学, 1970, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30123
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をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍) ジャベイド・アーマット・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イン炭化水素の酸化

論文審査委員 (主査) 教授堤 繁

(副春)

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,特にオレフイ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、オレフイ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インの種類、溶媒の選択、触媒の存在などに関して多くの解決する べき問題点のあることを指摘している。

第2章では α -メチル, α -メチレン基を有しないオレフインの酸化を調べた 結果に関するもの ν , 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、置換オレフイ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章は共役オレフインの酸化に関するもので、ブタジェ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ノ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イ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インに広く

適用できることを実証している。

第6章ではオレフイ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、オレフイ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イ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インの酸化に拡大し、たとえばブタジェンでは1、2または1、4位に2つのアセトキシル基が一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インについて検討し、酸触媒存在下で二重結合目体の酸化(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イ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に期待されると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充 分に価値あるものと認める。