

Title	オゾニドの酸触媒分解反応
Author(s)	三浦, 雅博
Citation	大阪大学, 1983, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/33391
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。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	三 浦 雅 博
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 6058 号
学位授与の日付	昭和58年3月25日
学位授与の要件	工学研究科 プロセス工学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	オゾニドの酸触媒分解反応
論文審査委員	(主査) 教授 艸林 成和 教授 庄野 利之 教授 園田 昇 教授 小泉 光恵 教授 三川 礼

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、オレフィンのオゾン酸化中間体であるオゾニドについて、その酸触媒分解反応過程の解明ならびにその反応を利用する一連の環状過酸化物の合成法の開発を目的とした研究をまとめたものであり、緒論、本論5章および結論からなっている。

緒論では環状過酸化物の一般的特性と本研究の目的および意義について述べている。

第1章および第2章では、種々のオゾニド誘導体と五塩化アンチモンあるいはクロロスルホン酸との反応について系統的に調べている。その結果メチレンクロリド中の反応では(第1章)主としてオゾニドの二量化反応がおこることにより、全く新規な環状過酸化物1,2,4,5,7-ペンタオキサシクロオクタン誘導体あるいは、1,2,4,5-テトロキサン誘導体が生成することを見い出している。この反応にはオゾニドのペルオキシブリッジの炭素-酸素結合の開裂に由来する中間体が含まれることを証明している。一方、メタノール中の反応では(第2章)メタノールが中間体を捕捉することにより、 α -メトキシヒドロペルオキシドとそれに由来する生成物を与えることを明らかにしている。

第3章では、オゾニドの酸分解過程をさらに明らかにする目的で、4組の立体異性(エキソ-エンド)オゾニド対を合成し、その酸との反応について検討している。非求核性溶媒中における反応の初期段階にエキソ体とエンド体が相互に異性化することから、オゾニドと活性中間体との間に平衡が存在することを証明している。

第4章では、オゾニドの酸触媒反応により生成する1,2,4,5-テトロキサンの五塩化アンチモンによる分解反応について調べその反応過程を明らかにしている。

第5章では、以上の結果を勘案し、オゾニドあるいはそれに関連したペルオキシドから興味ある物

理あるいは生物学的性質を示すことの期待される環状過酸化物の合成について検討し、1, 2, 4, 5, 7-ペンタオキサシクロオクタン、1, 2-ジオキサシクロペンタン、および1, 2, 4-トリオキサンの新しい合成法を開発している。

結論では、オゾニドの酸触媒反応について得た重要な知見を整理して述べている。また環状過酸化物の新しい合成法として、この反応に含まれる活性中間体を有効に利用できることを強調している。

論文の審査結果の要旨

本論文は、オレフィン類のオゾン酸化反応における中間体オゾニドの分解反応のうち、従来ほとんど明らかにされていない酸触媒分解過程の解明を目的とした研究をまとめたものである。これらの系統的かつ詳細な検討によりその反応過程について重要な知見を得るとともに、さらにその応用として、オゾニドおよびそれに関連したペルオキシドを出発試剤とする一連の環状過酸化物の合成法を開発している。主な成果を要約すると次のとおりである。

- (1) オゾニドの五塩化アンチモンあるいはクロロスルホン酸存在下における分解反応において、主としてその二量化がおこることにより、新規な構造を有する環状過酸化物1, 2, 4, 5, 7-ペンタオキサシクロオクタン誘導体あるいは1, 2, 4, 5-テトロキサシクロオクタン誘導体を与えることを見い出している。この反応には、オゾニドのペルオキシブリッジの炭素-酸素結合の開裂に由来する活性中間体が含まれ、メタノールのような求核試剤によりこの中間体が捕捉されることを明らかにしている。さらにオゾニドの立体異性体を用いた動力学的解析を含む詳細な検討から、オゾニドと活性中間体との間に平衡が存在することを証明している。
- (2) 上記の検討からその生成が明らかとなった活性中間体に着目し、オゾニドあるいはそれに関連したペルオキシドの酸触媒反応系にオレフィン、エポキシドあるいは α -ヒドロキシペルオキシドを加えることにより、1, 2-ジオキサシクロペンタン、1, 2, 4-トリオキサン、あるいは1, 2, 4, 5, 7-ペンタオキサシクロオクタン等の骨格を有する環状過酸化物を効率よく合成しうることを見い出している。

以上のように、本論文は未解明であったオゾニドの酸触媒分解過程を明らかにしており、さらに近年、その特異な物理あるいは生物学的性質により注目されている環状過酸化物の合成法に対し、安定で入手の容易なオゾニドを出発試剤とする合成経路を開発したことは、合成化学的にも、また学際的にも重要な意義をもつものである。

よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。