The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	水酸基を有する化合物の水溶液内反応におけるホウ酸の特異作用．速度と反応機構
Author(s)	永松，廣昭
Citation	大阪大学，1985，博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/34709
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【39】

氏名・（本籍）	永松廣昭（ながまつひろあき）
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 6892 号
学位授与の日付	昭和60年3月25日
学位授与の要件	基礎工学研究科　化学系専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	**水酸基を有する化合物の水溶液内反応におけるホウ酸の特異作用．速度と反応機構**
論文審査委員	（主査） 教授　笛野　高之 （副査） 教授　今中　利信　教授　村橋　俊一　助教授　奥山　格

論文内容の要旨

分子内に水酸基を有する化合物の水溶液内反応にホウ酸が特異的な触媒作用を示す若干の例が過去にある。この現象は，ホウ酸と水酸基の相互作用による複合体の生成により，複合体内でのホウ素と反応中心の相互接近による分子内作用に基くものとして理解されるが，そこでの速度論の取り扱いは十分とは言えず，結論とされる反応機構も不明確なものであった。本研究では，これらのホウ酸の触媒作用機構を速度論により詳細にわたって明らかにすることを目的として行ない，結果として従来とは異なる結論を得ることができた。

α－およびβ－ヒドロキシチオールエステルの加水分解反応は，ホウ酸によって大きく加速されるが，ヒドラジンによる求核反応には特異的な効果は示さない。ホウ酸と水酸基の相互作用する性質から考えて，ホウ酸－基質複合体生成を前段平衡とし，その分解を律速とする反応機構が考えられる。その際の反応経路として，ホウ素がルイス酸としてカルボニル基の分極に作用し，求核攻撃を触媒する場合と，ホウ素上に配位した水酸基の転位による作用の二種が想定できる。しかしヒドラジンの攻撃に対して，ホウ酸は不活性であることから，従来の結論である前者の反応経路は否定され，後者の機構が結論された。

α－ヒドロキシケトンおよびサリチルアルデヒド誘導シッフ塩基の加水分解に対しても，ホウ酸は特異的に作用する。この場合，高いpHにおいては反応加速が，低pHでは減速が観測され，その速度はホウ酸濃度に対して飽和型の依存性を示し，明らかに反応の前段でホウ酸一基質複合体を平衡的に生成していることがわかる。その平衡定数の大きさ，および複合体の紫外吸収スペクトルの解析から，この複合体はホウ素のイミン窒素に配位した環状構造をもつものである。複合体の分解過程において，水，

水酸イオン，モルホリンの各求核種の反応性の比較から，この複合体は，水に対してのみ異常に高い反応性をもつことが示される。これより，水の攻撃は，ホウ素の配位したイミニウム基の上におこるとは考え難く，チオールエステルの場合と同様のホウ素配位水酸基転位に基く触媒機構が結論される。また，シッフ塩基生成平衡に対して，ホウ酸はその複合体の安定性によりシッフ塩基生成に有利に作用していることが示された。

金属イオンとホウ酸の作用を比較すると，チオールエステル加水分解では，アルミニウムイオンのみがホウ酸と同様の効果を持ちうることがわかった。サリチルアルデヒド誘導シッフ塩基加水分解では，ニッケル，コバルト，亜鉛の各イオンはきわめて安定な錯体を生成し，その分解速度は十分おそい。逆にアルミニウムイオンは若干の加速を示すが，錯体生成は認められなかった。

論文の審査結果の要旨

本論文は，分子内に水酸基を有する極性化合物とホウ酸との間の特異な化学相互作用を主として反応速度解析によって研究した成果を述べたものである。

まず，水酸化チオールエステルを反応基質に選び，ホウ酸がその加水分解を特異的に加速することを示し，この特異作用がホウ酸—基質複合体の生成と複合体内における水酸基転位に基づくものであることを明らかにしている。ついで，二，三の水酸化シッフ塩基の生成と加水分解について研究し，ホウ酸－基質複合体を直接観測してその構造を決定するとともに，加水分解が高 pH 域では加速されるに対し，低 pH 域ではかえって減速されることを見出した。ここでも複合体内の水酸基転位が反応の重要な過程となっていることを明らかにし，全反応過程の速度を定量的に説明する反応機構を提案している。さらに，金属イオンの中にもホウ酸と類似の効果を示すものがあることをも見出している。

以上の研究は，水溶液内の基本的な反応の微細機構，とくに複合体内での分子内触媒反応の機構を速度解析によって明らかにしたものであり，酸－塩基触媒有機反応の研究に寄与するところが大きく，博士論文として十分の価値があるものと認められる。