Osaka University Knowledge Archive

Title	芳香核を含むラジカルと二酸化イオウとの反応に関する研究
Author(s)	竹内, 寛
Citation	大阪大学, 1970, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/991
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【14】

氏名・(本籍)	竹内　寛（たけうち　ひろし）
学位の種類	工学博士
学位記番号	第　1977　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	**芳香核を含むラジカルと二酸化イオウとの反応に関する研究**
論文審査委員	(主査) 教授　戸倉仁一郎 (副査) 教授　小森　三郎　教授　新良宏一郎　教授　三川　礼 教授　吉川　彰一　教授　田村　英雄　教授　塩川　二朗 教授　田中　敏夫

論文内容の要旨

本論文は，芳香核を含むラジカルと二酸化イオウ（SO_2）との反応を行ない，新しいスルホン化合物を合成し，その反応機構を SO_2 の性質と化学反応性との関係から，系統的に明らかにしようとする研究である。

(1) アントラセン一過酸化ベンゾイル（BPO)-SO_2 系の反応で，アントラセンスルホン，9-アンスロニルフェニルスルホンなどの新しいスルホン化合物を合成した。これらのスルホン化合物は π 性ラジカルと SO_2 の反応によるのでなく，フェニルラジカルやアンスリルラジカルのような σ 性ラジカルと SO_2 の反応による。そして反応系内に，ベンゼンやアントラセンのような芳香族化合物が存在すると，芳香族化合物と SO_2 との電荷移動錯体が生成するため，スルホン化合物の生成は抑制される。

(2) アントラセンと BPO の反応で，9-ベンゾイルオキシ-9，10-ジヒドロアンスリルラジカル(A)が生成するが，反応系内に SO_2 がない時は，脱水素を伴う芳香核化反応が起って9-ベンゾイルオキシアントラセンが生成する。しかし SO_2 が存在する反応では，電子受容性の SO_2 により，ラジカルAの局在化が促進させられて，ベンゾイルオキシラジカルがAに付加反応を起して 9，10-ジベンゾイルオキシアトラセンが生成する。同様にして，アンスロニルラジカルを経た化合物であるジアンスロンやアントラキノンの生成が，このような SO_2 のラジカル局在化促進作用から説明できる。それゆえ一般の芳香核へのラジカルの付加反応が SO_2 により促進されると期待できる。

(3) (1)に記した SO_2 のラジカルに対する反応選択性を利用して，アリルアゾトリアリルメタン誘導体と SO_2 の反応により，多くのトリアリルメチルアリルスルホン誘導体を簡単に，しかも高収率で合成することができた。これらの新しい反応は原料のアゾ化合物の分解速度，二つ

のアゾ化合物を用いた交差実験，ラジカル捕促剤の影響などの考察から，かご内での分子内反応と考えられた。

(4) SO_2-O_2 系において，トリチルラジカルがトリチルカチオンに変化する熱的電子移動反応を，フェニルアゾトリフェニルメタンおよび GOMBERG のトリチルとフェノールの反応，ならびに紫外スペクトルによる方法で見い出した。このような常温での電子移動反応は非常に興味ある現象であり多くの化学反応への応用が期待できる。

以上の研究結果にみるごとく，芳香核を含むラジカルと SO_2 の反応で，新しいスルホン化合物が非常に簡単に合成できると共に SO_2 の関係するラジカル反応機構が容易に理解できる。

論文の審査結果の要旨

本論文は，芳香核を含むラジカルと二酸化イオウ（SO_2）との反応を行ない，今までに合成されていないスルホン化合物を非常に簡単に合成していると共に，新しいスルホン化合物の合成を可能にしている。また SO_2 の関係するラジカル反応の機構を明らかにしている。

ラジカルに対する SO_2 の反応性とその選択性は従来は知られていなかった。本論文では SO_2 と反応しない π 性ラジカルと，SO_2 と反応する σ 性ラジカルに二分類することにより，新しいスルホン化合物の合成ならびにラジカル化合物生成の反応機構を説明している。アリルアゾトリアリルメタン誘導体と SO_2 との反応により，トリアリルメチルアリルスルホン誘導体を非常に高収率で合成することができる反応は，上記の SO_2 のラジカルに対する反応選択性を利用した特に重要な反応例である。

スルホン化合物の生成が芳香族化合物と SO_2 との電荷移動錯体の生成で抑制されたり，アントラセン核に対するラジカルの付加反応が SO_2 により促進されたりするのは，電荷移動錯体生成に関係する程度のわずかのエネルギー変化で，ラジカル反応の方向性が変っていることを示すものである。これは活性化エネルギーの低い多くの競争反応が反応系内で起こっているためである。このような観点に立てば，ラジカル反応における電荷移動錯体の影響は非常に興味ある問題であり，将来この方面の研究の発展が期待できる。

SO_2-O_2 系の反応で，トリチルラジカルがトリチルカチオンに変る熱的電子移動反応は高分子重合反応，生化学やその他の分野への将来の応用の面からも大きい意義をもつものである。

このように本論文は，学術上また工業上貢献するところが大であって，博士論文として価値あるものと認める。