

氏名(本籍)	おおつか 大塚	たかし 喬	(茨城県)		
学位の種類	理学博士				
学位記番号	博甲第698号				
学位授与年月日	平成元年7月31日				
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当				
審査研究科	化学研究科				
学位論文題目	Studies on Novel and Specific Reactivities of α -Azohydroperoxides (α -アゾヒドロペルオキシドの新規特異反応性の研究)				
主査	筑波大学教授	理学博士	安藤	亘	
副査	筑波大学教授	理学博士	柿澤	寛	
副査	筑波大学教授	工学博士	古川	尚道	
副査	筑波大学助教授	理学博士	手塚	敬裕	

論 文 の 要 旨

有機分子の特異反応性が何に由来するか、またどのような機構によって発現するものかという問題は有機化学の初期より現在までこの分野での中心課題である。本論文においては α -アゾヒドロペルオキシドを中心にこの課題を追求し、大きな成果を納めた。

第一章は本研究の有機化学上の位置と α -アゾヒドロペルオキシドをモデル化合物とすることの意義につき述べている。

第二章において2級の α -アゾヒドロペルオキシド(α -アゾベンジルヒドロペルオキシド)がピリジンの触媒作用で異性を起して新しいヴィニル型ヒドロペルオキシド(ペルオキシカルボキシイミジン酸)を与え、これが直ちに安息香酸体に変換されるという新反応を明らかにした。上記のようなヴィニル型ヒドロペルオキシドの存在は新知見である。

第三章でさらに上記ペルオキシカルボキシイミジン酸の存在を確めた。すなわちこの酸がピリジン等弱アミン塩基の作用で過酸化水素とニトリルイミン体に分解することを両者を捕捉することによって確めた。これによりヒドロペルオキシドから過酸化水素の発生がはじめて明らかにされた。

第四章では過酸化水素、ベンゾイルジアゼン($\text{ArCON}=\text{NAr}'$)及びピリジンから成る新しい過酸化化合物、 α -ヒドロキシー α -アゾヒドロペルオキシドが生成し、酸化反応を行うことを明らかにしている。

第五章では α -アゾヒドロペルオキシドの熱反応を取扱い重要な新知見と反応性に対する新概念を得た。立体的にかさ高いボルニル α -アゾヒドロペルオキシドは一般のものと異り熱反応によってretro-ene反応を起こし酸素分子を脱離する。この結果カンファー・ヒドラゾンとその二量体が生成

する。上記反応は新反応であって「配座制御－立体圧縮効果の反応」という概念で説明できるとした。またこれに関連してボルニル α －アゾアルコールの endo－アルコール体は熱反応によって橋頭位側へ転位し N－置換ラクタムを与えるのに対し exo－アルコール体はこのような反応性を示さないことを見出した。上記新反応も「配座制御－立体圧縮効果の反応」概念によって説明できる。

審 査 の 要 旨

本研究によって基礎化学上重要と考えられる多くの発見がなされた。また α アゾヒドロペルオキシドの化学としても重要な知見が得られている。

二、三章で明らかにされた新しいヴィニル型ヒドロペルオキシド ($-C(=N)OOH$) すなわちペルオキシイミディン酸の存在の確認はこの種の物質に対する新しい見解を与えるものである。たとえばベンゼンヒドロペルオキシド (PhOOH) は存在しないと考えられているが、今回の著者の研究でこれに対する新しい見解が示されたことになる。

また α －アゾベンジルヒドロペルオキシドの一連の反応において過酸化水素の発生を確認したことは、酸素分子をヒドラゾンを経由して過酸化水素に変換できることの発見であって大変意義深い。

四章で示されている α －ヒドロキシ－ α －アゾヒドロペルオキシド中間体及びその酸化反応性は新反応である。

五章ではじめて提出された「配座制御－立体圧縮効果の反応」概念は今までにみられないものである。加水分解速度における立体加速効果として I-strain や B-strain が従来知られているが、今回著者の提出した立体効果はそれらのものとは異った新概念である。

これに関連して見出されたアゾアルコールからラクタムへの転位は新規転位反応であって、ラクタム合成の上からも意義深い。

以上著者による本研究で得られた成果は基礎化学のみならず応用面でも重要なものを多く含み有機化学に大きく貢献するものとして高く評価できる。

よって、著者は理学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。