

氏名	いし 石	ふね 船	まなぶ 学
学位(専攻分野)	博士 (工学)		
学位記番号	工博 第 1274 号		
学位授与の日付	平成 5 年 3 月 23 日		
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当		
研究科・専攻	工学研究科合成化学専攻		
学位論文題目	Exploitation of New Synthetic Reactions by Means of Cathodic Reduction (電極還元反応を用いた新しい合成反応の開発)		

論文調査委員 (主査) 教授 庄野達哉 教授 生越久靖 教授 伊藤嘉彦

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、電極還元反応を用いた有機合成に関する研究をまとめたものであり、緒論、本論 3 編 7 章から成っている。

緒論では、本研究の目的と意義、および、その内容についての概略が述べられている。

第 1 編は、ケトンとオレフィンとの電極還元カップリング反応による炭素-炭素結合形成反応とその有機合成への応用について述べている。第 1 章では、オレフィンとしてビニルシラン類を用いて電極還元カップリング反応を行うと γ -位にシリル置換基を有するアルコール類が高収率で得られることを明かにし、さらに、この反応がケトンの還元的ビニル化反応に有効な方法であることを示している。第 2 章では、オレフィンとしてアリルアルコール類を用いてケトンとの電極還元カップリング反応を行うと立体選択的に 1,4-ジオールが生成することを見だし、この反応を用いた光学活性 1,4-ジオールの合成および 1,3-不斉転写反応の有効な方法などを開拓している。第 3 章では、オレフィン上にトリメチルシリル基を有するアリルアルコール類とケトンとの電極還元カップリング反応が高い位置選択性で進行することを明らかにし、さらに、この反応を用いたホモアリルアルコールの一般的な合成法を確立している。

第 2 編は、2-ピロリドンの電極還元反応により生成するアニオン種を活性塩基 (EGB) として用いたトリハロメチルアニオンの生成とその有機合成への応用について述べている。第 4 章では、クロロホルムと EGB との反応により生成するトリクロロメチルアニオンが活性オレフィンに収率良く 1,4-付加することを見だし、この反応を利用して不燃性繊維の合成原料である β -トリクロロメチルエステルの有効な合成法を開拓している。また、この反応を応用して、合成ピレスロイド系殺虫剤の原料であるジクロロシクロプロパンカルボン酸の有効な合成法をも確立している。第 5 章では、トリフルオロメタンと EGB との反応によりトリフルオロメチルアニオンが高効率で生成すること、さらに、このアニオン種がアルデヒドおよびケトンと効率良く反応して対応するトリフルオロメチルカルビノールを高収率で与えることを見だし、この反応を用いた含フッ素有機化合物の有効な合成法を開拓している。第 3 編では反応性電極

として Mg を用いる新しい電極還元法を開拓し、この方法を用いた種々の新規有機合成反応を見いだしている。

第6章では、ジエンと脂肪族エステルを陰陽極に Mg を用いて電極還元すると、一挙にシクロペンテノール誘導体が得られることを見いだしている。さらに、スチレン類をエステルの共存下に電極還元すると立体選択的にフェニルシクロプロパノール誘導体が生成することをも明らかにし、この反応を応用したテューメロンおよびクルクモンの有効な合成法の開拓に成功している。第7章では、反応性電極として Mg を用いてクロロシラン類を電極還元するとケイ素-ケイ素結合が高効率で生成しジシラン類が定量的に得られることを見いだしている。さらに、この反応を用いてジクロロシランを電極還元すると高分子量のポリシランが高収率で得られることを明らかにし、ポリシラン類の実用的な合成法の開拓に成功している。また本電極還元法がポリカルボシランの実用的な合成法としても有効なことを明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

電極から基質への電子移動により生成するアニオン活性種は、その生成機構が通常の有機反応におけるアニオン種生成とは著しく異なるため、しばしば興味深い反応特異性あるいは選択性を示す。本論文は電極還元反応により生成するアニオン種の特異な反応性を有効に用いた新しい有機合成反応に関する研究をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. ケトンとビニルシラン類との電極還元カップリング反応を見だし、この反応を応用した1,3-ジオールの合成に成功している。また、ケトンとアリルアルコールの立体選択的なカップリング反応を達成し、光学活性な1,4-ジオールを合成することにも成功している。
2. 2-ピロリドンの電極還元により生成するアニオン種を塩基 (EGB) として用いることでトリクロロメチルアニオンが効率良く生成することを見だし、この反応を用いて不燃性繊維の合成原料として有用なβ-トリクロロメチルエステルおよび、ピレスロイド系殺虫剤の原料であるジクロロシクロプロパン誘導体を効率良く合成することに成功している。また、トリフルオロメタンからトリフルオロメチルアニオンを生成するために EGB が極めて有効なことを見だし、この反応を利用した種々の含フッ素有機化合物の合成を行っている。
3. 陰陽極に Mg を用いて脂肪族ジエンとエステルとを電極還元カップリングさせるとシクロペンテノール誘導体が高収率で生成することを見いだしている。さらに、スチレン類をエステルの共存下に電極還元すると立体選択的にフェニルシクロプロパノール誘導体が生成することをも明らかにし、この反応を応用したテューメロンおよびクルクモンの有効な合成法の開拓に成功している。
4. 陰陽極に Mg を用いる上述の電極還元法がケイ素-ケイ素結合の形成に極めて有効なことを明らかにし、この方法を用いてジクロロシラン類を電極還元すると高分子量のポリシランが高収率で得られることを見いだしている。

以上、本論文では電極還元反応を用いた有機合成反応について研究し、種々の新反応を開拓しており、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、京都大学博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。

また、平成5年1月23日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。