

氏名	松村功啓
	まつむらよしひろ
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第355号
学位授与の日付	昭和49年3月23日
学位授与の要件	学位規則第5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	<b>Studies on Some Synthetic Oxidation Reactions initiated by Electron Transfer</b> (電子移動により開始する合成酸化反応に関する研究)
	(主査)
論文調査委員	教授 庄野達哉 教授 松浦輝男 教授 熊田 誠

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は電極反応を手段として種々の有機化合物の電子移動型酸化反応を合成化学的見地から研究したものであって、序論、本編8章及び総括より成っている。

序論においては、陽極酸化という手段で有機化合物の電子移動型酸化反応を研究した目的、意義およびこの種の研究の過去の背景が記述されている。第1章においては、芳香族シクロプロパン類の陽極酸化反応について述べている。この種の化合物の電子移動型酸化反応が極めて容易に起りうることが明らかにされ、又その電子移動がシクロプロパン環から起るのではなく芳香核から起ることが置換基効果とハメット定数との関係から説明されている。第2章においては芳香族化合物の $\alpha$ 位炭素- $\beta$ 位炭素間結合の陽極酸化による切断反応が記述されている。従来芳香族化合物の陽極酸化反応においては核置換又は側鎖置換化合物が生成することは知られていた。著者はこのような生成物以外に芳香核の $\alpha$ 位炭素- $\beta$ 位炭素間結合が切断した化合物も生成することを明らかにした。更にこの切断反応が起る条件、並びに反応機構について考察されている。第3章においてはビスクロ [n. 1.0] アルカンの陽極酸化反応について述べている。シクロプロパン環の炭素-炭素結合の電子移動型酸化反応に関する研究は、従来皆無であった。陽極反応という手段をもちいることによりシクロプロパン環から陽極への電子移動が起りうることを始めて明らかにした。又この陽極反応と求電子試薬によるシクロプロパン環の開環反応との比較から陽極酸化反応の非常に高い選択性が明らかにされている。第4章においては、多くのシクロプロパン誘導体の陽極酸化反応について述べられている。第3章で記述されたビスクロ [n. 1.0] アルカンを含めて一般に高いひずみエネルギーを有するシクロプロパン化合物の陽極酸化反応ではシクロプロパン環から陽極への電子移動が起りうるということが明らかにされており、更にこの電子移動の難易に及ぼす置換基効果も検討されている。第5章においてはエノールエステルの陽極酸化反応について述べている。エノールアセテートの陽極酸化反応により共役エノン、モノエステル、ジエステル、及びトリエステルの4種類の化合物が生成し、これらの生成比はエノールアセテートの構造に大きく依存することが明らかにされている。エノールアセテ-

トの半波電位および電流電位曲線からエノールアセートより陽極への電子移動で反応が開始する機構が考えられている。第6章においてはイソシアニドの陽極酸化反応について述べている。ラジカル種又はカチオン種に対するイソシアニドの高い反応性は既知であり電極反応で生成するラジカル種又はカチオン種はイソシアニドで捕捉される可能性がある。事実、陽極反応で生成したと考えられるラジカル種又はカチオン種とイソシアニドとの反応に由来する化合物の生成が認められた。定電位電解の結果から反応機構が考察されている。第7章においては脂肪族飽和エーテルの陽極酸化反応について述べている。マススペクトルの結果から酸素原子の孤立電子対の電子移動型酸化反応が期待されるにもかかわらずエーテル酸素の陽極酸化についてはほとんど研究されていない。著者は脂肪族飽和エーテルの陽極酸化反応をおこない  $\alpha$  位置換化合物が主生成物として生成することを明らかにし、更に、分子間及び分子内重水素効果の結果からこの反応がエーテル酸素の孤立電子対から陽極への電子移動で開始している可能性の大きいことを述べている。第8章においてはビニルシクロプロパン誘導体と塩化パラジウムからの塩化  $\pi$ -アリルパラジウム錯体の生成を述べている。シクロプロパン環が開環した形の錯体が生成することが明らかにされており、更に、電子吸引性置換基を有するビニルシクロプロパン化合物から錯体が生成する為には高い温度を必要とすることからこの錯体形成反応の初期段階においてビニルシクロプロパン誘導体から塩化パラジウムへの電子移動があることが示唆されている。最後に1章より8章までの結果の総括がなされている。

#### 論文審査の結果の要旨

有機合成化学において酸化反応は最も基本的かつ重要な手段の一つで、従来多くの酸化剤に関する研究が行われてきた。しかしこの酸化反応とは基本的には基質分子からの電子移動反応である。したがって、いわゆる酸化剤を用いず溶液中において基質分子から直接電子を奪うことによって活性種を発生せしめ、その化学的挙動の研究を通じて新しい有機合成化学の領域を開くことは極めて興味深い問題である。著者はこのような観点から、電子移動の方法として、比較的広範囲に条件設定の可能な電極反応を選び、溶液中に種々な活性種を発生せしめて従来合成化学的にほとんど未知であった新しい分野を開拓し、合成化学的には勿論有機反応論的にも極めて独創的かつ興味深い結果を得ている。その要点を列挙するとつぎのようである。

(1) 従来、炭素-炭素間の  $\sigma$  結合はその高いイオン化ポテンシャルから電子移動型酸化反応が困難と考えられていた。著者は詳細な研究によりこの  $\sigma$  結合にひずみを与えることにより酸化ポテンシャルが低下し、電子移動型酸化反応によって特異な生成物が生成することを明らかにした。この研究は電子移動型酸化反応が  $\pi$  電子系化合物のみならず、 $\sigma$  電子系化合物へも拡大適用されうことを示した初めての例であり、更にこの反応の基礎的反應様式を明らかにしたことは合成化学上大きな意義を有していると考えられる。

(2) エノールエステルの電極酸化について詳細な研究を行い、二重結合から  $\pi$  電子が陽極へ電子移動することによって、共役エノン、モノエステル、ジエステル及びトリエステルが出発物質の構造に依存して生成することを見出した。特に  $\alpha$  位に置換基を有する環状ケトンのエノールエステルからは選択的かつ特異的に共役エノンが生成することを明らかにした。エノールエステルはケトンから容易に合成しう

るので、ケトンからその共役エノンの合成法として特に優れた新反応であろうと考えられる。

(3) 脂肪族飽和エーテルの電極酸化によって  $\alpha$  位置換生成物が選択的に生成することを見出した。従来、この種の置換反応はラジカル開始剤及び金属酸化剤を共用することにより達成されうことは既知であったが、反応条件に著しい制限があった。しかし本反応に於いては、比較的温和な条件下、特殊な反応試薬を用いることなく行なうことが可能であり合成化学上極めて有利である。

(4) 電極反応によって生成せしめたラジカル種又はカチオン種の新しい反応を検討する為にこれらの活性種に対して高い反応性を有するイソシアニドを受容体として用い通常の化学反応では合成困難な化合物が生成することを見出した。

以上、本論文に収められた諸研究は陽極反応という手段で有機化合物の電子移動型酸化反応を行ない、従来未知の各種の不安定中間体の発生及びそれらの化学的挙動を明らかにすることによって合成化学の分野に貴重な貢献をもたらしたものであり、学術上、工業上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。