

氏名	池田章彦
	いけ だ あき ひこ
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第392号
学位授与の日付	昭和49年11月25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	The synthetic and mechanistic studies on the electron transfer oxidation of some unsaturated compounds (数種の不飽和化合物の電子移動型酸化反応に関する合成化学的並びに反応機構論的研究)
論文調査委員	(主査) 教授 庄野達哉 教授 松浦輝男 教授 岡野正弥

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、まず陽極酸化反応を有機合成化学に応用した時の利点について論じ、更にこの種の電子移動反応を主として開始段階の反応機構から分類し、これらの反応形式の多様性から期待される大きな発展性について述べている。

第1章においては、アリル位に少なくとも1個の水素を有する脂肪族オレフィン類を酢酸、メタノールなどの適当な求核性溶媒中で陽極酸化した時、オレフィンのアリル位に溶媒基質が導入されるアリル位置換反応を見出したことについて述べている。更に反応機構としては陽極酸化により反応系中に発生したラジカル種により開始される間接反応機構と、基質オレフィン分子と電極間の直接電子移動によるカチオンラジカル種の発生を経由する直接酸化機構の2種類について詳細に検討し、後者の電子移動型反応であることを始めて明らかにした。この種の置換反応は一般に金属酸化剤、あるいはラジカル開始剤を使用した時に可能であるが、これら既知の反応に比して陽極酸化反応はその反応条件の温和さの故に多くの利点を有することを示唆している。

第2章においては2重結合と水酸基とが適当な位置関係にある不飽和アルコールを陽極酸化すると対応する環状エーテルを与える環化反応について述べると共に本反応の利用による天然物合成についても論じている。

第3章においては非共役ジエン類の陽極酸化について述べており、この時2つの不飽和結合が適当な相対的位置に配列されているジエン類においては Transannular に反応した生成物が得られ、更にこの形のジエンの酸化電位は対応するモノオレフィン類より著しく低下していることを明らかにした。

第4章においてはノルボルナジエン類に代表される若干の非共役ジエン類の酸化電位に及ぼす置換基の効果を検討し、これらのジエン類における電子移動では明らかに Transannular 効果のあることを示し

た。更にこれら一連の酸化電位を対応するイオン化電位と比較することにより陽極反応における電子移動は特定の場合を除き非垂直形であることを明らかにした。

第5章においては共役ジエン類の電極酸化について述べ、この時の反応形式は基本的に2種類あり、1つはアリル位置換反応であり、他方は酸化的付加反応であることを示した。更に、この2種の反応径路の選択は中間体カチオン種の安定性に支配されることを明らかにした。

第6章においては脂肪族、および芳香族1,2-ジエン類の陽極酸化について述べている。アレン類を適当な求核性溶媒中で酸化すると第1章において述べたアリル位置換反応に類似する反応が認められ主として α -置換アセチレン類の生成することを見出した。また、この種のアレン類の酸化電位は対応するオレフィン類よりかなり低いことをも示している。

第7章においてはカルボン酸類の陽極酸化により発生するカチオン種の化学的挙動を通じてこの種の電極反応におけるカチオン活性種の一般の性質について詳細な議論を行っている。陽極反応により発生したカチオン種が通常の溶媒中での化学反応で発生したカチオン種と異なり高い反応性を有すること、およびこの異常反応性が電極表面上の2重層内の特異性に由来することを明らかにした。

第8章においては34種の脂肪族オレフィンおよび10種の関連化合物の酸化電位を測定した結果について述べている。これらの酸化電位は対応するイオン化電位と良い直線的対応関係を示す。更にイオン化電位がほぼ同一値の場合には一般に脂肪族オレフィンの酸化電位は芳香族炭化水素の酸化電位より低いことを明らかにし、この現象の原因の1つが脂肪族オレフィンに由来するカチオン中間種に対する溶媒和による安定化が芳香族の場合より大であろうことで説明した。

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なわれて来た。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な、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) 従来オレフィンのアリル位置換反応はラジカル開始剤、あるいは金属酸化剤を用いることにより可能であったが、反応条件に著しい制限があった。これに対して著者は電極反応により非常に温和な条件下、特殊な反応試薬を用いることなく、広範囲なオレフィン及び求核試薬の組合せに対してアリル位置換の可能なことを見出し、更にその反応機構を詳細に検討することにより、現在まで有機化学的には完全に未知であったオレフィンからの電子移動により生成したカチオンラジカル種を経由する全く新しい形の有機反応の新分野を明らかにした。次にこの種の反応を不飽和アルコール系化合物に応用して種々の重要な

天然物合成の新しい方法を確立した。

(2) ジエン及びポリエン類の陽極酸化反応は全く未知な分野であったが、著者はまず非共役ジエンの酸化反応を詳細に検討し、2個の不飽和結合が分子内で適当な相対的位置関係を有する場合には Transannular 型反応生成物の得られることを見出し、次にこの種のジエン類としてノルボルナジエン類その他を選び、その酸化電位に及ぼす置換基の効果を検討し、これらのジエンから電極への電子移動の際に既に Transannular 効果の存在することを始めて明らかにすると同時に、関連するイオン化電位との比較から電極反応における電子移動が非垂直過程であることを明らかにした意義は非常に大きい。次に共役ジエン及び1,2-ジエン類の陽極酸化を検討し合成化学的に有意義な反応を多数見出した。

(3) カルボン酸類の陽極酸化で発生するカチオン種中間体は興味ある化学的挙動を示すことが知られていたが、このカチオン種そのものの詳細な性格は全く未知であった。著者はこのカチオン種が電極表面に近接した薄い層の内側に存在するときはほとんど溶媒和による安定化を受けることなく非常に大きい反応性を有する活性種であることを明らかにすると同時に有機電極反応において電極表面上に存在する特殊な溶液層の重要な意義を明らかにした。

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と考えられ、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。