

氏 名	伊 藤 賢 司
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 2550 号
学位授与の日付	平 成 14 年 5 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	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Kinetic Study on Single-Electron Transfer Process from Trivalent Phosphorus Compounds (3価リン化合物からの一電子移動過程に関する速度論的研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 大 須 賀 篤 弘 教 授 時 任 信 博 教 授 林 民 生

論 文 内 容 の 要 旨

3価リン化合物は Arbuzov 反応, Wittig 反応, Mitsunobu 反応などの多くの有機合成反応において重要な位置を占めている。これらの反応はリンの発熱的な3価から5価への酸化過程を利用することで、吸熱的な P—O, C—C, C—O 結合の生成を可能にしている。この過程において3価リン化合物は求核剤として作用するとされている。その一方で3価リン化合物は多くの電子欠損型化合物に対して一電子供与剤として作用し、ラジカルカチオンを生じること示知られている。このラジカルカチオンは反応活性種として注目されており、3価リン化合物からの一電子移動過程は有機合成の立場から盛んに研究されている。しかしながら上述のように、3価リン化合物の酸化過程は主にイオン機構によって説明されており、3価リン化合物は容易に一電子移動反応を起こすにも関わらず、その可能性はほとんど考慮されてこなかった。近年、ある種の Mitsunobu 反応が一電子移動斥応を含む多段階反応機構で進行することが ESR 測定によって明らかにされている。

申請者は、3価リン化合物の酸化過程の機構について一電子移動機構を考慮する必要があると考え、3価リン化合物からの一電子移動過程を定量的に検討することを考えた。そこで申請者は、ローダミン 6G, フェナントロリン鉄(Ⅲ)錯体、及び揮々のビオロゲン類を電子受容体として用い、アルコールなどの求核剤存在下での3価リン化合物からの一電子移動過程を速度論的に検討した。3価リン化合物からの一電子移動過程の機構ならびに、3価リン化合物より生じるラジカルカチオンの反応性を明らかにすることを目的として研究を行った。

申請者は上記の電子受容体と、種々の3価リン化合物との一電子移動反応を生成物分析及び速度論に基づいて検討した。その結果、3価リン化合物と電子受容体が十分に近づいた“tight encounter complex”内で一電子移動が起こり、3価リン化合物より生じるラジカルカチオンが求核剤と反応しホスホラニルラジカルになり、再酸化されてホスホニウムカチオンを経て、最終的に5価の酸化体へと変換されることを明らかにした。また、3価リン化合物からの一電子移動過程の自由エネルギー関係を明らかにすることにより、3価リン化合物より生じるラジカルカチオンが求核剤と非常に速く反応することを明らかにした。このラジカルカチオンの求核剤に対する高い反応性が、一電子移動反応を不可逆的に進行させる要因であることを見出した。

また申請者は、トリブチルホスフィンと非環状ビオロゲンとの一電子移動反応において顕著な速度論的同位体効果を見出した。さらに、トリブチルホスフィンとビオロゲン類の一電子移動反応速度において大きな立体効果を見出した。残念ながら、これらの現象に対する明確な説明は本研究では得られなかったが、申請者は、“tight encounter complex”内での電子受容体と供与体の再配向が一電子移動反応速度の決定に重要な役割を演じている可能性を提案する。

本研究は3価リン化合物からの一電子移動過程に関する速度論的研究としては初めてのものである。本研究により得られた知見は3価リン化合物の酸化過程の機構的研究において重要であるのみならず、その合成的利用においても有用である。

論文審査の結果の要旨

3価リン化合物は Arbuzov 反応, Wittig 反応, Mitsunobu 反応などの多くの有機合成反応において重要な位置を占めている。これらの反応はリンの発熱的な3価から5価への酸化過程を利用することで、吸熱的なP—O, C—C, C—O結合の生成を可能にしている。この過程において3価リン化合物は求核剤として作用するとされている。その一方で3価リン化合物は多くの電子欠損型化合物に対して一電子供与剤として作用し、ラジカルカチオンを生じることが知られている。このラジカルカチオンは反応活性種として注目されており、3価リン化合物からの一電子移動過程は有機合成の立場から盛んに研究されている。しかしながら上述のように、3価リン化合物の酸化過程は主にイオン機構によって説明されており、3価リン化合物は容易に一電子移動反応を起こすにも関わらず、その可能性はほとんど考慮されてこなかった。

申請者は、3価リン化合物の酸化過程の機構について一電子移動機構を考慮する必要があると考え、3価リン化合物からの一電子移動過程を定量的に検討することを考えた。そこで申請者は、ローダミン6G、フェナントロリン鉄(Ⅲ)錯体、及び種々のビオロゲン類を電子受容体として用い、求核剤存在下での3価リン化合物からの一電子移動過程を速度論的に検討した。3価リン化合物からの一電子移動過程の機構ならびに、3価リン化合物より生じるラジカルカチオンの反応性を明らかにすることを目的として研究を行った。

申請者は上記の電子受容体と、種々の3価リン化合物との一電子移動反応を生成物分析及び速度論に基づいて検討した。その結果、3価リン化合物と電子受容体が十分に近づいた“tight encounter complex”内で一電子移動が起こり、3価リン化合物より生じるラジカルカチオンが求核剤と反応しホスホラニルラジカルになり、再酸化されてホスホニウムカチオンを経て、最終的に5価の酸化体へと変換されることを明らかにした。また、3価リン化合物からの一電子移動過程の自由エネルギー関係を明らかにすることにより、3価リン化合物より生じるラジカルカチオンが求核剤と非常に速く反応することを明らかにした。このラジカルカチオンの求核剤に対する高い反応性が、一電子移動反応を不可逆的に進行させる要因であることを見出した。また申請者は、トリブチルホスフィンとビオロゲン類との反応速度において同位体効果ならびに立体効果を見出した。

以上のように、申請者は3価リン化合物からの一電子移動過程を速度論的に検討することにより、その機構ならびに3価リン化合物より生じるラジカルカチオンの反応性を明らかにした。本研究は3価リン化合物からの一電子移動過程に関する速度論的研究としては初めてのものである。本研究により得られた知見は3価リン化合物の酸化過程の機構的研究において重要であるのみならず、その合成的利用においても有用であり、その業績は高く評価できる。

よって、申請者の研究は博士(理学)の称号に値するものであることを認める。

なお、本申請論文に報告されている研究業績を中心とし、これに関係した分野について口頭試問を行った結果、合格と認めた。