

氏 名	大 水 博 おお みず ひろし
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 1334 号
学位授与の日付	昭 和 55 年 11 月 25 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	SYNTHETIC AND MECHANISTIC STUDIES ON SOME CARBON-CARBON BOND FORMING REAC- TIONS INDUCED BY CATHODIC REDUCTION (電極還元反応により誘起される数種の炭素-炭素結合形成 反応に関する合成化学的および反応機構論的研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 庄 野 達 哉 教 授 松 浦 輝 男 教 授 田 伏 岩 夫

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は電極還元反応により生成するアニオン活性種を反応中間体とする新しい炭素-炭素結合形成反応に関して、特にカルボニル基と炭素-炭素多重結合との交差2量化反応を中心として、有機合成化学的および反応機構論的に研究した結果をまとめたもので、序論と9章の本論とからなっている。

序論では電極反応のもつ特質、特に電極反応が「極性変換」の有力な手法の1つであることが述べられており、更に有機合成における電極反応の意義についても触れられている。そして本論文各章の要約が記されている。

第1章では電極還元反応による非共役エノンの分子内環化反応について述べられている。本反応においては環化の際カルボニル炭素原子とオレフィンのカルボニル基に近い側の炭素原子が結合したシス型の環状3級アルコールのみが得られるという位置及び立体選択性が見られる点に特徴がある。またこれらの選択性が電極反応に特徴的なものであることが他の化学的手法と比較することにより示されている。

第2章では電極還元反応による非共役インオンの分子内環化反応について述べている。本反応ではエキソメチレンを有する環状3級アルコールが高収率で得られる。

第3章ではカルボニル基の電極還元反応により生成するアニオン種に対して第4級アンモニウム塩が求電子剤として挙動した初めての例を見出し、有機合成化学的のみならず反応機構論的な側面からも検討がなされている。

第4章では活性オレフィンとケトンあるいはアルデヒドがトリメチルクロルシラン存在下における電極還元反応により交差2量化して各種 γ -ラクトンおよび γ -ヒドロキシニトリルが得られることが述べられている。さらに本反応を抗菌性を有するアペナシオライドの合成に応用したことについても論じている。

第5章では各種芳香族置換オレフィンあるいはアセチレンとケトンあるいはアルデヒドが電極還元反応により効率良く交差2量化することを初めて見出し、還元電位等の測定により本反応における活性中間体がカルボニル基の電極還元反応により生成するアニオン種であることを明らかにしている。

第6章では芳香族ケトンとエノールアセテートとの電極還元反応による交差2量化反応について述べている。本反応においては新しい炭素-炭素結合の形成は芳香族ケトンのカルボニル炭素原子とエノールアセテートのアセトキシル基の置換した炭素原子の間で選択的に起こり、生成物は通常のピナコールカップリング反応では選択的に得ることの困難なクロスピナコール誘導体であり、反応型式の新奇性のみならず合成化学的な見地からも興味深い反応であることを述べている。

第7章では電極還元反応による活性オレフィンのアシル化反応について述べている。活性オレフィンを酸無水物存在下で電極還元反応することによりアシル基が活性オレフィンのカルボニル基あるいはシアノ基の β 位に選択的に導入され γ -ケートエステルあるいは γ -ケートニトリルが良好な収率で生成することが示されている。

第8章では活性ハロゲン化合物の電極還元反応によるアシル化反応について述べている。ベンジルクロリド等の活性ハロゲン化合物を酸クロリド存在下において電極還元することにより効率良くベンジルアルキルケトンが得られ、芳香核上により強い電子吸引性基が置換する程その収率が向上することが示されている。

第9章では活性オレフィン、活性ハロゲン化合物、芳香族ケトンを経由してクロル炭酸エステル存在下において電極還元することにより一段階でエステル基が導入される反応を見出し、この反応が陰極から活性オレフィン、活性ハロゲン化合物、芳香族ケトンへの電子移動により生成するアニオン活性種を経由して進行していることを明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

有機合成化学において電極反応を用いれば、従来の有機化学的手法では生成させることの困難な活性種を生成させることが可能であり、この活性種を反応中間体として有機合成反応を行なうと、従来とは異なった型式の新しい有機合成化学の分野を開拓することが可能であると考えられる。

本論文は、電極還元反応により生成するアニオン活性種を反応中間体とした炭素-炭素結合形成の新反応を多数見出し、これらの反応に見られる特徴的な選択性、反応機構および合成化学的意義について検討した結果をまとめたものである。本研究で得られた主な成果を列挙すると次のとおりである。

1) 電極反応では反応が電極表面上あるいはその近傍で進行するため、通常の化学反応では見られない特異な選択性が期待されるが、著者は非共役エノンおよび非共役インオンが電極還元反応により高収率で分子内環化生成物を与えることを初めて見出し、これらの反応が電極反応に特徴的な選択性を有することを明らかにした。すなわち、これらの分子内環化反応では環化の際カルボニル炭素原子と炭素-炭素不飽和結合のカルボニル基に近い側の炭素原子が結合したシス型環状3級アルコールのみが生成するという高度の位置および立体選択性が見られ、これらの選択性が電極反応に特徴的なものであることを他の化学的手法と比較することにより明らかにした。

2) α , β -不飽和型のエステルあるいはニトリルのカルボニル基あるいはシアノ基の β 位に求電子剤を反応させることは通常の化学的手法では困難であったが、著者は電極反応が「極性変換」の有力な手段であることに着目し、電極還元反応を用いて α , β -不飽和型のエステルあるいはニトリルとカルボニル化合

物との交差 2 量化反応を好収率で実現した。すなわち、これらの活性オレフィンと酸無水物存在下で電極還元することにより γ -ケートエステルおよび γ -ケートニトリルが良好な収率で得られることを見出した。また、トリメチルクロルシラン存在下でこれらの活性オレフィンとケトンあるいはアルデヒドとを電極還元することにより、 γ -ラクトンおよび γ -ヒドロキシニトリルが良好な収率で生成することを見出した。さらに、この「極性変換」の概念に基づき、活性ハロゲン化合物と酸塩化物との交差 2 量化によるベンジラルキルケトンの新合成法を確立した。また同様に、クロル炭酸エステル存在下における活性オレフィン、活性ハロゲン化合物および芳香族ケトンの電極還元反応による一段階エステル基導入反応を見出した。

3) 交差ピナコールの有効な合成法は従来あまり知られていなかったが、著者は芳香族ケトンとエノールエステルとの交差 2 量化反応を電極還元反応を用いて初めて実現し、種々の交差ピナコールの合成に成功した。

以上を要するに、本論文は電極還元反応という手段により有機化合物の電子移動型還元反応を行い、生成する電極還元反応に特徴的なアニオン活性種を反応中間体とする新しい有機合成反応を見出すと共にその反応機構を明らかにしたもので、学術上および実際上貢献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。