

氏 名	三 谷 道 治 み たに みち はる
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 328 号
学位授与の日付	昭 和 48 年 5 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	電子移動で開始される数種の還元反応の合成化学的研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 庄 野 達 哉 教 授 松 浦 輝 男 教 授 古 川 淳 二

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は電子移動により開始される数種の還元反応を電極反応を手段として用いながら合成化学的見地から研究したものであって本編9章より成っている。

第1章は序論であって、電極反応を電気化学的な立場からでなく電子授受の1つの手段として見た場合の有機合成化学的な意義についての著者の考えが述べられており、更に此の種の反応についての研究の世界的な背景ならびに著者の研究を始めた動機が記載されている。第2章においてはホスホニウム塩の電極還元によるイリド生成について述べている。ホスホニウム塩は正電荷を有することから電極還元活性種と考えられるにもかかわらず、ほとんど研究されていない。著者はホスホニウム塩の電極還元においてホスホニウムイリドの生成する事実を始めて明らかにすると共に、この反応手段を用いて多数のホスホニウム塩よりイリドを適当なカルボニル化合物の存在下に発生せしめることにより Wittig 反応を円滑に進行させることを述べている。特に従来の強アルカリを用いるイリド発生法との比較、更に本反応の立体化学および反応機構についても詳細に論じている。第3章においてはスルホニウム塩の電極還元について述べている。硫黄原子は燐原子と同様第3周期にあることよりスルホニウム塩の電極還元によってもスルホニウムイリド生成が期待される。著者はまず安定なスルホニウムイリドを生成せしめることでこの予測の正しいことを証明し、次いで多数のスルホニウム塩より対応するイリドを発生せしめてそれらとカルボニル化合物あるいは α, β 不飽和カルボン酸エステルとの反応が期待通り進行することを明らかにした。更にベンジル型スルホニウム塩よりのイリド生成とその Stevens 転位および Sommelet 転位を含む化学的挙動について詳細に述べている。本章の最後において、イリド生成はスルホニウム塩自身の還元を経由する事実から反応機構を明らかにしている。第4章においてはアンモニウム塩の電極還元について述べている。窒素原子は燐、硫黄と異り第2周期にあるためアンモニウム塩の電極還元はホスホニウム塩、スルホニウム塩と異なった結果が予測される。事実臭化ベンジルトリメチルアンモニウムの電極還元でトルエンの生成が観測されること、およびその他数種のアンモニウム塩の還元結果からアンモニウム塩の場合にはイリ

ドが生成せず、窒素、炭素結合の切断の起ることを述べている。その結果この種のオニウム塩の電極還元においては空d軌道の関与が重大な意味を持つことを明らかにした。第5章においては脂肪族非共役不飽和ケトン類の還元的分子内付加還元反応について述べている。ケトンの電極還元によるアルコールあるいはピナールの生成は既知であるが、著者は分子内に不飽和結合のあるケトン還元した場合に良好な収率で分子内環化反応が起り環状第3級アルコールの得られる新反応を見出している。この環化に当っては5員環、6員環の生成が認められ、他の場合には環化がおこらないこと、およびここで生成するアルコールは立体化学的に不利な異性体の特異的に生成する事実を認めている。またこの反応はラジカル機構に従っている可能性の大きいことを示唆している。第6章においてはケトンと不活性二重結合化合物間の電極還元カップリングについて述べている。ケトン類と活性二重結合化合物間の電極還元カップリング反応は既知であり、また第5章において述べられている如く分子内においてはカルボニル基と不活性二重結合間の電極還元カップリングも起り得ることが明らかとなったが、本章において著者は分子間におけるこの種のカップリングが可能なことを述べている。まずオレフィンとしてオクテン-1、カルボニル化合物としてアセトン代表例として選び、種々の反応条件下で反応を行って最適条件を確立し、その条件に従って12種類のケトン類とオクテン-1との間でのカップリング反応を行い10種類について対応する第3級アルコールの生成することを述べている。また反応機構としてはラジカル機構を示唆している。第7章においては環状ケトンの電極還元の立体化学について述べている。環状ケトンの還元によるアルコール生成の立体化学は還元剤の性質によって大きな影響を受ける。その作用因子は大別して立体接近支配因子と生成物形成支配因子であり、電極還元においてはこれら因子が通常の溶液中での反応と非常に異なった状況を呈することを著者は期待し、結果として溶媒のプロトン供与性を調節することによって生成物の立体化学を制御出来ることを述べている。第8章において活性二重結合化合物とハロゲン化アルキル間のカップリングについて述べている。

まずアクリル酸エチルと臭化 n-ブチルの組合せを代表例として反応の最適条件を求め、次いで10種類の活性二重結合化合物、9種類の臭化アルキルについて対応する付加反応のおこること、およびその反応機構として活性二重結合化合物の還元で生じたアニオン種によるハロゲン化アルキルの攻撃を示唆している。第9章においては2章より8章までの結果の総括を行っている。

論文審査の結果の要旨

溶液中において適当な手段によって反応基質に電子を与え、アニオンラジカルを発生せしめその化学的挙動を検討することは新しい有機合成化学の研究分野として特に興味深いものであるが、著者はこの電子移動の方法として電極反応による基質への電子移動を選んでいる。この方法によれば温和な条件、且つかなり任意の条件下においてアニオンラジカルを溶液中に発生せしめることが出来、従来合成化学的にはほとんど未知であった新しい分野の発展に大きく貢献すると考えられる。著者の研究はアニオンラジカルを経由する還元反応を中心とするもので、その対象として選ばれた化合物は隣、硫黄および窒素などのオニウム塩、カルボニル化合物および活性二重結合化合物などであって合成化学的にも、また有機反応論的にも極めて独創的な且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) ホスホニウム塩、スルホニウム塩などのオニウム塩は正電荷を有するために電子移動を受け易いと予測されるが、電子移動を受けた場合の化学的挙動は全く未知であった。著者は非常に注意深い研究によって、この電子移動反応においてホスホニウム塩、スルホニウム塩から夫々対応するイリドの生成することを始めて明らかにした。従来この種のイリドの生成には強塩基性の条件が必須であったため塩基に対して活性な官能基を有する化合物においてはイリド生成あるいはイリドとの反応は不可能であったが、著者の研究によりイリドの合成化学への応用が著しく拡大されたことは極めて重要な成果である。

(2) カルボニル基の電極還元について詳細に検討し、まず非共役不飽和カルボニル化合物の電極還元によって分子内環化付加反応がおこり、5あるいは6員環の第3級アルコールの生成することを見出した。特にここで生成する第3級アルコールは従来合成の困難であった立体化学的に不安定な異性体であることは特筆すべきことである。次にこの種のカップリング反応を分子間にまで拡大適用することを検討し、多種類のケトン類とオレフィンとの間のカップリング反応が可能であることを明らかにし、第3級アルコール合成の新しい方法を開拓した。更に著者は環状ケトンの電子移動還元の立体化学を検討している。このようなケトンの還元は還元剤の性質によってその立体化学が大きな影響を受けるが、著者は電極還元においては溶媒のプロトン供与能力を適当に調節することによって生成物の立体化学を比較的幅広く制御出来ることを見出した。

(3) 電極反応によって発生せしめたアニオン種の新しい反応を検討するためにハロゲン化アルキルを受容体として用いて、 α , β -不飽和化合物の還元で生成するアニオンとの反応を詳細に研究し、この両者間のカップリング反応が可能であることを見出し、 α , β -不飽和化合物の還元的アルキル化の新しい方法を開拓した。

以上要するに本論文に収められた諸研究は従来合成化学的には未知の分野の多かったイオンラジカル種の溶液中での生成と、それらの化学的挙動を、主として還元反応の立場から詳細に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って、合成化学が世界的にもより精密化、あるいは境界領域への発展を続けている現状から、その基礎を築く上に果した功績は大きい。したがって学術上、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。