

氏 名	清水 正 しみず ただし
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第713号
学位授与の日付	昭和56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	Mechanistic and Synthetic Aspects of Regioselective Oxygenation of Phenols (フェノール類の位置選択的酸素酸化の機構および合成化学的研究)
論文調査委員	(主査) 教授 松浦輝男 教授 吉田善一 教授 庄野達哉

論文内容の要旨

本論文は、フェノール類の位置選択的酸素酸化の機構および合成化学の利用について研究した結果をまとめたもので、序章および本論8章からなる。

序章では、本研究の背景としてフェノール類の酸素酸化反応を概観し、本研究の結果を簡単にまとめている。

第1章では、2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール類の酸素酸化で得られる2つの型のヒドロペルオキシド類(HP)、4-ヒドロペルオキシ-2,5-シクロヘキサジエノン類(4-HP)および6-ヒドロペルオキシ-2,4-シクロヘキサジエノン類(6-HP)の塩基に対する挙動を系統的に研究し、反応経路が特に溶媒の種類に依存することを見出している。即ち、ジメチルホルムアミド(DMF)中では4-HP、6-HPいずれの場合にもO₂脱離が優先し、*t*-BuOHまたはテトラヒドロフラン中では4-HPの6-HPへの転位が優先し、またEtOH中では4-位に*t*-Bu基を有するものについては4-HPと6-HPとの等量混合物を与えることを見出し、これらの結果をペルオキシアニオンへの溶媒と効果で説明している。更に、2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェノールの*t*-BuOH-*t*-BuOK系での酸素酸化を動力学的に研究して、*o*-位選択的ヒドロペルオキシ化反応が4-HP→6-HPの転位を含むことを明らかにしている。

第2章では、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロペルオキシ-4-(4-メトキシフェニル)-2,5-シクロヘキサジエノンの塩基触媒反応および4-アリール-2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール類の塩基触媒酸素酸化反応を主として動力学的に研究し、これらフェノール基質への*o*-位選択的O₂導入反応が*p*-位への律速的O₂導入後ペルオキシ基の速い*o*-位への転位を含むことを明らかにしている。

第3章では、安定なフェノキシラジカルとKO₂との反応を研究した結果、ラジカル結合反応は起こらないでフェノキシラジカルの還元のみ起こることを見出し、フェノラートイオンへのO₂導入反応がフェノキシラジカルとスーパーオキシドイオンとの結合を含まず、非ラジカル機構で進行することを示唆している。

第4章では、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-スチルフェノールを塩基または5配位型コバルト(Ⅱ)-シッフ塩基錯体を用いて酸素酸化した結果、4-アリール-2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール類の場合と異なり、O₂がスチル基のβ位に選択的に導入されて生ずる生成物が好収率で得られることを見出している。

第5章では、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-ベンゾキノンとベンジルアミン誘導体との縮合反応で容易に得られる4-(*N*-アリールメチレンアミノ)-2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール類を塩基触媒酸素酸化した結果、ベンズアミド類が好収率で得られると共に元の*p*-ベンゾキノンが再生することを見出している。この結果は、ベンジルアミン類の酸素酸化によるベンズアミド類の新規合成法を提供している。

第6章では、4-(*N*-アリールメチレンアミノ)-2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール類を5配位型コバルト(Ⅱ)-シッフ塩基錯体を用いて酸素酸化した結果、O₂がイミノ炭素に選択的に導入された*N*-(1-アリール-1-ヒドロペルオキシメチル)-3,5-ジ-*t*-ブチル-*p*-ベンゾキノンモノイミン類が好収率で得られ、この生成物を塩基で処理することによりベンズアミド類が好収率で得られることを見出している。その結果は第4章の結果を合理的に解釈する上で重要な知見を提供している。

第7章では、4-アシル-, 4-シアノ-, および4-イミノメチル-2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール類を5配位型コバルト(Ⅱ)-シッフ塩基錯体を用いて酸素酸化した結果、O₂が選択的に*o*-位に導入され、4-アシルフェノール類からは6-ヒドロペルオキシ-2,4-シクロヘキサジェノン類(ペルオキシ-*o*-キノール類)が、4-シアノ体からは3-シアノ-2,5-ジ-*t*-ブチルシクロペンタジエノンが、4-イミノメチルフェノール類からは*N*-アルキル-3-*t*-ブチル-5-ホルミル-2-ヒドロキシ-2-ピバロイル-1,2-ジヒドロピリジン類が、それぞれ好収率で得られることを見出し、これらの結果に合理的解釈を与えている。

第8章では、*p*-クレゾール類のピリジン中 CuCl 触媒およびメタノール中平面4配位型コバルト(Ⅱ)-シッフ塩基錯体触媒による酸素酸化を研究して、O₂が選択的に*p*-位メチル基に導入された*p*-ヒドロキシベンズアルデヒド類が得られることを見出し、この選択的O₂導入反応に対して*p*-キノンメチド中間体への触媒錯体によって生ずる酸素還元種の求核付加反応を含む機構を推論している。

論文審査の結果の要旨

酸素酸化反応は工業的に広く用いられている重要な合成反応であるが、フェノール類の酸素酸化では生成物が複雑になることが多いため合成化学的利用に限界があった。本論文の著者は、塩基触媒およびコバルト(Ⅱ)-シッフ塩基錯体触媒を用いた各種のフェノールの酸素酸化反応を酸素官能基導入の位置選択性に主眼点をおいて研究し、反応の位置選択性に関する基礎的に重要な知見を得るとともに、合成化学的に有用ないくつかの新反応を見出している。その主なる成果はつぎのようにまとめられる。

1. 2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール類の酸素酸化で得られる2種の型のペルオキシ-*p*-キノールおよびペルオキシ-*o*-キノールの塩基に対する挙動を系統的に研究し、この種のフェノールの塩基触媒酸素酸化の生成物の位置選択性が特に溶媒の種類に依存することを明らかにした。また4-アルキル-および4-アリール-2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール類の塩基触媒酸素酸化を動力学的に研究した結果、これらのフェノールからペルオキシ-*o*-キノールの生成する反応が初めに生成したペルオキシ-*p*-キノールのペルオキシ基のオルト位への転位を経由することを示した。さらに、この塩基触媒酸素酸化反応がフェノキシラジカル

とスーパーオキシドイオンとの再結合を含まない非ラジカル機構で進行することを明らかにした。

2. 2,6-ジ-*t*-ブチルフェノールの4位に不飽和基の置換した5種の型のフェノールについて塩基または5配位型コバルト(II)-シッフ塩基錯体を用いた酸素酸化を行なった結果、4-スチリル及び4-(*N*-ベンザルアミノ)置換体では側鎖の β 位に対する選択的な酸素化に由来する生成物が得られること、一方4-アシル、4-シアノおよび4-(*N*-アルキルイミノ)メチル置換体ではコバルト錯体存在下でのみ酸化が起り、オルト位が選択的に酸素化されることを明らかにした。反応の一例を挙げると、2,6-ジ-*t*-ブチルベンゾキノンとベンジルアミンとから合成した4-(*N*-ベンザルアミノ)-2,6-ジ-*t*-ブチルフェノールを塩基の存在下酸素酸化すると、出発ベンゾキノンとベンズアミドが得られる。

3. *p*-クレゾール類をCuCl-ピリジン系あるいは平面4配位型コバルト(II)-シッフ塩基錯体-メタノール系中で接触酸素酸化すると、パラ位のメチル基の酸化によって生じた*p*-ヒドロキシベンズアルデヒド類が主生成物として得られることを見出した。

以上を要するに、本論文は従来合成化学的に難点のあったフェノール類の位置選択的酸素酸化に目標をおいて研究を行い、この目的に沿った基礎的知見を得るとともに、合成化学的に重要ないくつかの位置選択的反応を見出したもので、学術上、實際上寄与するところが少なくない。

よって、本論文を工学博士の学位論文として価値あるものと認める。