

Title	陽極酸化およびMichael付加を用いたP-C結合形成反応に関する研究
Author(s)	高波, 利克
Citation	大阪大学, 1990, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3052236
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・(本籍)	たか 高	なみ 波	とし 利	かつ 克
学位の種類	薬	学	博	士
学位記番号	第	9424	号	
学位授与の日付	平成2年12月4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	陽極酸化および Michael 付加を用いた P-C 結合形成反応に関する研究			
論文審査委員	(主査) 教授 富田 研一			
	(副査) 教授 今西 武 教授 岩田 宙造 教授 北川 勲			

論文内容の要旨

有機リン化合物は、Arbuzov 反応、Mitsunobu 反応、Honner-Emmons 反応などの例にみられるように、合成化学において有用な反応剤となることが知られている。中でも、P-C 結合を有する四級ホスホニウム塩は、炭素-炭素二重結合形成の有力な手段である Wittig 反応の出発物質として用いられる重要な化合物であり、その反応性や合成化学的な応用に関する研究が広範に行われている。このような四級ホスホニウム塩の合成法として、基本的に、ハロゲン化アルキルと三級ホスフィンとの求核置換反応、およびオレフィンと三級ホスフィンとの付加反応の二つの方法が知られている。これまで、前者の反応を用いた四級ホスホニウム塩の合成については様々な例が報告されているが、後者の反応については、強酸あるいは金属錯体によるオレフィンの活性化を利用した反応など、ごく少数の例が知られているにすぎない。

著者は、これらの点に着目し、三級ホスフィンと種々のオレフィンから、直接 P-C 結合を形成し四級ホスホニウム塩を与える新規な合成反応を開発することを目的として本研究に着手した。本研究において、三級ホスフィンには最も代表的で取扱いの容易なトリフェニルホスフィン (Ph_3P) (1) を、また、オレフィン類としては以下に示す三つのタイプのものを用い、P-C 結合形成について検討した。

タイプA：アルケン(2) などヘテロ原子を含まないオレフィン

タイプB：アリルシラン(6)、エノールシリルエーテル(8)、エノールホスフェート(9)、エノールアセテート(10) など電子過剰なオレフィン

タイプC： α 、 β -不飽和カルボニル化合物(16) など電子の欠乏したオレフィン

タイプAやタイプBのオレフィンと 1 とは求核剤同士であり、そのままでは反応せず、P-C結合を形成し得ない。一方、1 の一電子酸化によって生じるトリフェニルホスフィンラジカルカチオン ($\text{Ph}_3\text{P}^{+\cdot}$) (2) は、アルコールやアミンなどだけではなくベンゼンなどの弱い求核剤とも反応し得る比較的強力な親電子剤であることが知られている。そこで著者は、タイプAやタイプBのオレフィン共存下における1の陽極酸化について検討を行い、これらの陽極酸化反応が活性化されていないオレフィンと1とから、直接P-C結合を有する四級ホスホニウム塩を与える新規な合成反応となることを明らかにした。

一方、タイプCのオレフィンと 1 との反応では、アミン塩などの緩和なブレンステッド酸やルイス酸がオレフィンの活性化剤となることを見出した。すなわち、2,6-ルチジニウム塩などアミン塩、あるいは塩化チタン(IV) (TiCl_4) などの存在下、1 は 16 に Michael 付加し、陽極酸化を行うまでもなく、容易にP-C結合を形成できることが判った。

これらの結果から得られた新しい知見の概略を以下に記す。

- 1) アルケン (3) の共存下、1 を陽極酸化することにより、ヘテロ環などの合成中間体として有用な1-アルケニルトリフェニルホスホニウム塩 (4) (Schweizer 試薬) の緩和な一段階合成法を確立した。
- 2) アリルシラン (6) の共存下、1 の陽極酸化を行い、1 が 6 の r 位に選択的に導入されることを見出し、アリルトリフェニルホスホニウム塩 (7) の新規な合成法を確立した。また、この反応は、1 よりも酸化電位の低い 6 を用いた場合も、1 の電極酸化が先行する反応機構で進行することを明らかにした。
- 3) エノールエーテル類 (8, 9, 10) 共存下、1 を陽極酸化することにより、通常の化学的方法では合成困難な α -ケトシクロアルキルトリフェニルホスホニウム酸 (11) の緩和で容易な合成法を確立した。また、電解で得られた新規なホスホニウム塩 11 が Wittig 試薬となることを明らかにした。
- 4) 2,6-ルチジニウム塩などアミン塩の存在下、1 は 16 に Michael 付加する。この反応は、3-オキソアルキルトリフェニルホスホニウム塩 (17) の緩和で簡便な合成法として利用できる。
- 5) TiCl_4 などのルイス酸を用いた場合も、1 はシクロペンテノン (20) あるいはシクロヘキセノン (21) に Michael 付加する。 Ti(IV) 化合物と 1 とを組み合わせた試薬 ($\text{Ti(IV)-Ph}_3\text{P}$ 試薬) は、 α' -アルキリデンシクロペンテノン (23) 及び α' -アルキリデンシクロヘキセノン (24) の新規な合成試薬となる。

論文審査の結果の要旨

有機リン化合物とくにP-C結合を有する四級ホスホニウム塩は、C=C結合形成反応の出発物質として用いられる重要な化合物である。

本研究は、この四級ホスホニウム塩を三級ホスフィンと種々のオレフィンとから陽極酸化およびMichael付加反応を用いて合成できることを明らかにしたが、この研究は薬学博士の学位を授与するに十分値するものと認める。