

Title	レドックス反応による有機合成に関する研究
Author(s)	村井, 真二
Citation	大阪大学, 1966, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28943
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	村 井 真 二 むら い しん じ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 9 3 6 号
学位授与の日付	昭 和 41 年 3 月 28 日
学位授与の要件	工学研究科応用化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	レドックス反応による有機合成に関する研究
論文審査委員	(主査) 教 授 堤 繁 (副査) 教 授 大河原六郎 教 授 小森 三郎 教 授 松田 住雄 教 授 新良宏一郎 教 授 戸倉仁一郎 教 授 三川 礼 教 授 大竹 伝雄 教 授 守谷 一郎 教 授 桜井 洸

論 文 内 容 の 要 旨

レドックス反応について基礎的な知見を得ること、およびその有機合成への応用により多官能基性化合物を合成することを目的としてこの研究を行なった。

第一編では、典型的なレドックス反応として、従来研究例の少ないエーテル類ヒドロパーオキシドをとりあげそのレドックス分解挙動を追求した。異なった性質を持つ三種のヒドロパーオキシド、テトラヒドロフランヒドロパーオキシド、1-エトキシ-n-ヘプチルヒドロパーオキシド、および1-エトキシシクロヘキシルヒドロパーオキシドをそれぞれ合成し純粋に単離し鉄塩および銅塩で分解を試み単純化された状態で有用な知見を得た。まずテトラヒドロフランヒドロパーオキシドと塩化第一銅および塩化第二銅との反応によって3-フォルモキシプロピルクロライドが好収率で得られ、これらのヒドロパーオキシドが有機合成の出発物質となりえることを示した。さらにこれら三種のヒドロパーオキシドのレドックス反応において次の諸点が明らかにされた。すなわち、アルキルラジカルは少なくとも一つの塩素を配位子としてもつ高次酸化状態の金属イオンが存在すれば完全に捕捉されて塩化物となること、ヒドロパーオキシドからケトンまたはアルデヒドの生成の際に中間体のアルコキシラジカルが金属イオンにより協奏的還元を受ける可能性があること、中間体のアルコキシラジカルが炭素-炭素結合および炭素-水素結合で β -開裂を起す際に金属イオンの関与はほとんど考えなくてもよいこと、などの点が明らかにされた。

第二編では有機ハロゲン化物のレドックス反応をとりあげ多官能基性化合物の合成を試みた。すなわちトリクロロ酢酸エチル、トリクロロアセトニトリルおよびジクロロアセトニトリルの種々のオレフィンへのレドックス付加を触媒量の金属塩の存在下で行ない好収率で、1:1付加物を得た。用い

たオレフィンには 1-オクテン, 1-ヘキセン, スチレン, アクリル酸エチル, アクリル酸メチル, アクリロニトリル, およびノルボルネンである。トリクロロ酢酸エチルのこれらのオレフィンへのレドックス付加によって, 4-置換-2, 2, 4-トリクロロ酪酸エチル類を, トリクロロアセトニトリルのレドックス付加により, 4-置換-2, 2, 4-トリクロロ酪酸ニトリル類を, またジクロロアセトニトリルのレドックス付加により, 4-置換-2, 4-ジクロロ酪酸ニトリル類をそれぞれ合成した。通常の過酸化開始剤による付加反応に比べて, これらのレドックス付加反応は種々の合成的な利点を持つことを示した。特に, 過酸化開始剤によるジクロロアセトニトリルのオレフィンへの付加では 2, 2-ジクロロ体が期待されるが, 本レドックス付加で, 2, 4-ジクロロ体が得られたことは注目すべき点である。さらにこれらのレドックス付加の反応条件を検討し反応過程について若干の考察を加えた。なおこれらによって合成された 23 種の化合物のうち 21 種までが新しい多官能基性化合物であり有機合成上意義は大きいと思われる。

第三編ではレドックス反応の素反応としての新しい光酸化反応の確立を意図し, 第二銅イオン存在下のスチレンとメタノールおよび酢酸との反応を照射下に行ない, 一段階でスチレングリコールジメチルエーテルおよびスチレンジアセテートをえることに成功した。反応には光および第二銅イオンが不可欠であることを示すなど反応過程について若干の検討および考察を加えた。

論文の審査結果の要旨

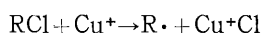
本論文は銅イオンを主体とするレドックス反応に関するもので, 緒論, 本文 3 編および結論からなっている。

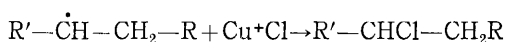
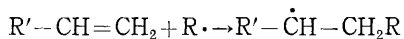
最近有機合成においてはラジカル反応が新しい分野としてクローズ・アップされ, これの主体であるフリー・ラジカルをいかにして生成せしめるかが問題であるが, レドックス試薬が有効であるとの考え方の下に, 本研究を行なったことを緒言で述べている。

第 1 編は 2 章に分れているが, まずエーテル類のヒドロ・ペルオキシドのレドックス分解を試み, 従来の硫酸第 1 鉄のときと塩化第 1 銅とを比較した結果, 後者のときには, 中間に生成したラジカルが塩化第 1 銅によって塩素化されることを確め, たとえばテトラヒドロフラン・ヒドロ・ペルオキシドのときには 3-フォルモキシプロピルクロリドが得られる。同様な反応は 1-エトキシ-n-ヘプチル・ヒドロペルオキシドのときにも見出されている。

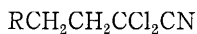
第 2 編は第 1 編において得られた結果をもととして有機ハライドとオレフィンとの反応を塩化銅系のレドックス試薬を用いて行なったもので, 従来あまり知られていなかった新しい型の反応がおこることを確めている。

有機ハライドとしてトリクロロ酢酸エステル, トリクロロアセトニトリルおよびジクロロアセトニトリル, オレフィンとしてスチレン, オクテン, アクリル酸エステルおよびアクリロニトリルを用いているが, 反応はつぎのように進むことを確めている。





この研究によって10数種にのぼる新化合物を合成している。ここに興味あることは、ジクロロアセトニトリルのときで、従来のラジカル反応開始剤のときには



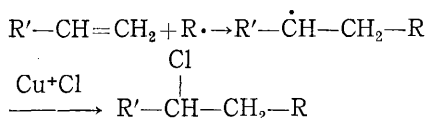
が得られるのに対し、本研究のときには



が得られることである。

第3編は光照射の下にレドックス反応を行なったもので、たとえばメタノールは第2銅イオンの存在の下に、 $\cdot OCH_3$ を生成し、スチレンの2重結合にこれが2個導入されることを認め、さらに酢酸のときには $CH_3COO\cdot$ の形でスチレンの2重結合に2個導入されることを明らかにしている。

本論文は銅の塩化物を用い、まずヒドロペルオキシドのレドックス分解を試み、中間に生成したフリー・ラジカルが塩素化されることを認め、これを基として RCl からの $R\cdot$ の生成に応用し、これをオレフィンの2重結合に付加せしめると



のようにして、ラジカルへの塩素付加がおこることを認め、さらに光照射の下におけるメタノールおよび酢酸からのメトキシおよびアセトキシ基の生成に成功したことは、今後のラジカル反応の進歩に対して工学的な寄与をなしたものと確信される。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。