



Title	アルコールの電解酸化による有機合成反応に関する基礎的研究
Author(s)	井上, 忠雄
Citation	大阪大学, 1966, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28956
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、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名・(本籍)	井 上 忠 雄
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 925 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	アルコールの電解酸化による有機合成反応に関する基礎的研究
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 守谷 一郎 教授 桜井 洋 教授 三川 礼 教授 大竹 伝雄

論 文 内 容 の 要 旨

最近、有機電解反応において電極過程を、イオンをラジカルへラジカルをイオンへ相互変換の手段として、積極的に利用する試みがなされ、アジポニトリルの電解合成をはじめ、新しい合成化学の確立が着々と進められつつある。電解酸化過程においても例えは、コルベ反応より生成するラジカルを利用してアセトキシ化、ヒドロキシ化、付加二量化反応など、また重合開始剤として利用するなどの試みがなされつつある。本論文は、従来、ほとんど検討されていない非水溶液中のアルコールの電解酸化過程を利用することにより、有機合成化学上への新しい分野を開拓するための基礎的研究を行なったものである。

本論文に述べられた内容を要約するとつぎのようになる。

第1編においては、アルコールのなかでも主としてメタノールの電解酸化過程において、まずアルコキシラジカル生成の可能性を有機化学的立場より検討し、これらのラジカルの水素引き抜き反応、付加反応をおこなわせることにより、アルコキシ誘導体の最も簡便な合成法を確立するとともに電極反応の特異性を明らかにしたことを記述した。すなわち、

第1章においては芳香族炭化水素共存下のメタノールの電解酸化挙動を調べるための研究がなされた。アルキル置換ベンゼン、テトラリン、インダン、ジフェニルメタンなどの反応において、主として側鎖のアルキル基の α -位のみにメトキシ基の置換をうけることおよびそれらの挙動が通常のラジカル反応の水素引き抜きの挙動と極めて類似性を示すことなどから、メタノールの電解酸化過程においてはメトキシラジカルの生成を経て進行し、このラジカルの水素引き抜きにより生成物を与えるこ

とが明らかにされた。またメトキシラジカルは水素引き抜きに対して選択性を有し、本過程が炭化水素から直接的にメトキシ誘導体を合成する極めて簡便な方法であることおよびアルコールより直接的にアルコキシラジカル生成の手段として汎用されることの可能性が示された。

第2章においては、アルコールの電解酸化過程において生成するアルコキシラジカルの二重結合への付加反応が検討され、特に芳香族オレフィンでは好収量でジアルコキシ誘導体が合成されることが明らかにされた。ステレン、 α -メチルステレン、インデン、1,1-ジフェニルエチレンとメタノールの反応ではいずれの場合もジメチルエーテル誘導体が、またエタノールとの反応ではジエトキシ誘導体が好収量で得られることが示され、これらジアルコキシ誘導体の最も簡便かつすぐれた合成法であることが示された。またこれらの反応においてはいずれの場合も1,4-ジメトキシ誘導体、1,4-ジエトキシ誘導体が得られることから、反応はアルコキシラジカルとオレフィンの付加によって生成する中間的ラジカルを経て進行することが明らかにされた。

第3章においてはメトキシラジカルの付加反応においてシスー付加がトランスー付加に優先して起こることが示されて電極反応の特異性が明らかにされた。さらにこれらの系に対する支持塩の影響が検討され、電解メトキシ化反応に対しては本反応系がすぐれた方法であることが示された。

第4章においては反応過程を明らかにするための実験がおこなわれ、ノルボルネンの反応において転位生成物である exo-syn-2,7-ジメトキシ誘導体が反応主生成物として得られたことより、本反応の主な過程はメトキシラジカルの水素引き抜きあるいは付加によって生成する中間的ベンジル型ラジカルの電解酸化によってカルボニウムイオンを与える反応の機構が提出された。

第2編においては、前編の結果に基づいて、アルコールおよび一酸化炭素の有効利用をこれまで全く未開拓の分野である電解酸化過程に求め、一酸化炭素加圧下のアルコールの電解酸化を、白金カルボニル化合物の存在下におこなうことにより、オレフィンと一酸化炭素から直接的に α , β -不飽和カルボン酸エステルを合成する新しい型の合成法が確立されたことを記述した。

第1章においては前編第2章に記述した反応系に一酸化炭素の加圧法を採用することにより陰白金の溶出をともなったオレフィンカルボン酸エステルの生成が可能であることを示し、その生成過程が徹底的に追求されて反応の過程が明らかにされた。すなわち、反応はつきの2つの過程によって進行することが明らかにされた。(a)陰極白金と一酸化炭素との電解反応による白金カルボニル化合物の生成 (b)白金カルボニルを触媒とするオレフィンと一酸化炭素との電解的カルボアルコキシ化反応。

第2章においてはこの全く新しい不飽和カルボン酸エステルの合成反応を有用なものにせんとして、まず電解方法の改良がなされ、白金カルボニル化合物の濃度影響が検討されて、芳香族オレフィンのカルボメトキシ化反応が好収率で進むことが示された。

第3章においては白金カルボニル化合物の電解的触媒作用によるオレフィンのカルボメトキシ化の反応機構に対する知見を得るための実験がおこなわれ、塩化白金酸カリ、ナトリウム等の存在下でも少量のエステル類が生成することが示された。

第4章においては前章までに得られた実験事実にもとづいて反応の機構に対する考察が加えられた。カルボメトキシ化反応の活性中間体と考えられるカルボメトキシ白金カルボニルの白金-炭素の結合がオレフィン二重結合へ電解的に付加することにより反応が進行するものと考えられ、この錯体

のソジウムメチラートの分解あるいは電解酸化によるベンジル型カルボニウムイオンの脱プロトンによって α , β -不饱和カルボン酸エステルを与えるものと考えられ、これらの過程により電解的カルボメトキシ化反応が説明されうることを示した。

論文の審査結果の要旨

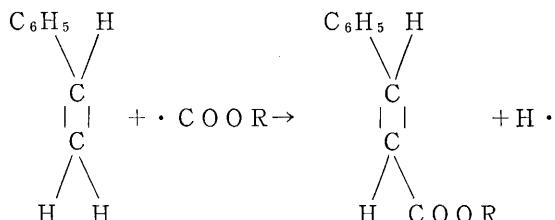
本論文はアルコールの電解酸化による有機化合物に対するアルコキシ基とカルボアルコキシ基の導入に関するもので、緒言、本文2編および結論からなっている。

最近有機電解反応が積極的に有機合成に導入され、たとえばアセトキシ化、ヒドロキシル化、アルコキシ化、さらに重合開始剤としての利用などが興味の中心となっているが、本論文は従来ほとんど検討されなかった非水溶液中におけるアルコールの電解酸化に関するものであることを緒言において述べている。第1編は3章からなっており、まずメタノールからのメトキシ基をトルエン、エチルベンゼンおよび、キューメンなどのアルキルベンゼンのアルキル基に導入する基礎的研究を行い、これをさらにテトラリン、ジフェニルメタンなどに応用している。ところでこの反応をスチレン、その他の芳香族不飽和化合物に応用すればメトキシ基が二重結合に対し2個導入されることを確め、スチルベンに対するメトキシ基の導入形式を立体化学的見地から検討し、さらにノルボルネンを試料とした結果類似の反応がおこることを確かめて反応機構を検討している。

第2編（3章からなる）は第1編における研究を基として一酸化炭素加圧下における反応を試み、

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array}$

アルコキシ基は一酸化炭素と反応して $\text{R O} \cdot + \text{C=O} \rightarrow \cdot \text{C}-\text{O R}$ のようにしてカルボキシ基が生成することを確かめ、スチレンを用いるときには、上記の基がスチレンの2重結合に対し1個および2個導入されたものの他に、桂皮酸の誘導体を生成することを確かめたことは、本研究の興味の中心であると考えられる。すなわち



この反応はスチレンからの水素原子の引き抜きによって起こったものと考えられ、これに対しては従来知られなかった白金カルボニルが重要な役割を演じていることを提唱している。

しかし上記のような水素引き抜き反応は電流の存在によってのみおこることを確かめ、これに対する著者の見解を述べている。なお同様な反応は $\text{C}_6\text{H}_5-\underset{\text{R}'}{\overset{|}{\text{C}}}=\text{CH}_2$ 型のスチレン誘導体においてもおこることを確かめている。

結論においては上記の結果を総括している。

本論文は従来ほとんど試みられなかった非水溶液中におけるアルコールの電解酸化—アルコキシ基

の生成、ついでアルコキシ基のアルキルベンゼンのアルキル基への導入法を確立せしめ、さらにこれを基礎として一酸化炭素との加圧反応によるカルボアルコキシ基の生成を確認し、これが白金カルボニルの作用によってスチレンからの桂皮酸エステルの生成を可能ならしめたことは、この方面の工業的な基礎を確立したもので、本論文は博士論文として価値あるものと認める。