The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	有機陽極反応に関する研究
Author(s)	小山, 菊彦
Citation	大阪大学, 1966, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29327
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【13】

氏名・(本籍)	小山菊彦（こやまきくひこ）
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 1026 号
学位授与の日付	昭和41年10月3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	**有機陽極反応に関する研究**
論文審査委員	(主査) 教授 堤 繁 (副査) 教授 小森 三郎　教授 三川 礼　教授 松田 住雄 教授 大河原六郎　教授 戸倉仁一郎　教授 新良宏一郎 教授 吉川 彰一　教授 阿河 利男　教授 桜井 洸 教授 守谷 一郎　教授 大竹 伝雄

論文内容の要旨

本論文は有機化合物を非水溶媒中にて陽極酸化をおこない，ラジカルまたはイオン的に芳香族化合物に種々の官能基を導入することを目的とした研究であり，緒論，本文2篇および結論からなっている。

緒論においては，従来の有機電極反応は水溶液中においておこなわれることが多く，そのため反応様式に変化が乏しく，よって非水溶液中においておこなうことが好ましいことを述べ，電極表面での電子授受が直接または間接的に有機化合物のラジカルまたはイオンを中間活性反応種として生成する可能性のあることを示し，さらに従来ラジカル機構で説明された反応もこのような陽極置換および付加反応ではイオン機構をとるべきであるという本篇結論の導入部を構成し，本研究の方針を明らかにしている。

第1編はカルボキシレート基の導入に関するもので4部に分けられている。

第1および第2部はアニソールの陽極アセトキシ化と陽極アロイルオキシ化，第3部は芳香族炭化水素と安息香酸との陽極反応に関するもので，CH_3COO 基または C_6H_5COO 基の芳香族化合物への置換反応は，まず芳香族化合物の電極表面での吸着とその酸化を前提とし，これに前記の基がアニオンとして反応するとしている。

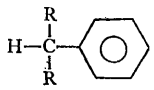
因みに上記の陽極置換反応において，電子供与性の置換基を有する芳香族化合物での核置換反応はラジカル反応に比し，オルトーパラ配向性を強く示し，メタ位での置換は極めて少ない。また側鎖での置換反応の少ないことは上記の考え方を支持するものとしている。第4部はスチルベンに対する C_6H_5COO 基および OH 基の付加に関するもので，中間に環状ベンゾオキソニウムイオンの生成を仮定し，またシスースチルベンに対する陽極付加において生成物の立体配置が反転することより上記イオン中間体の生成過程でスチルベンから段階的に2電子が陽極に移動する過程の含まれることを指摘

している。

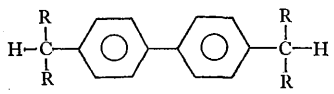
第2篇は無機イオンの有機化合物に対する陽極反応について検討したもので3部に分けられている。

第1部は過塩素酸イオン (ClO_4^-), 第2および第3部はシアナイドイオン (CN^-) の陽極反応に関するものである。従来，過塩素酸イオンはアセトニトリル溶媒中，陽極で1電子放電して過塩素酸ラジカル ($\cdot ClO_4$) を生成する可能性のあること示しているが，

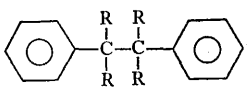
この系に芳香族炭化水素（Ⅰ）を添加するとき，(Ⅱ)，(Ⅲ) および (Ⅳ) のような2量体もえられるが，主反応生成物は含酸素化合物（Ⅴ）および（Ⅵ）であり，この結果は ClO_4^-（または・ClO_4）が芳香族炭化水素に対し分解的攻撃を起すことを示すものとしている。



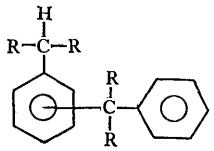
(I)



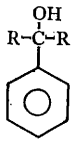
(II)



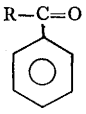
(III)



(IV)

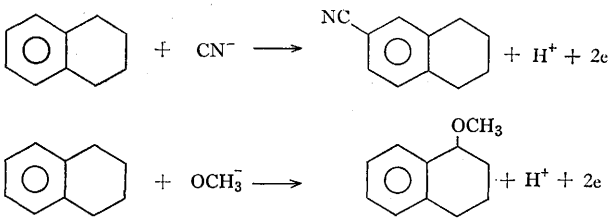


(V)



(VI)

つぎに CN 基の導入についてはメタノール中にシアン化ナトリウムをとかし，テトラリンとの陽極反応をおこなわしめた結果



のような反応生成物の相違を見出し，これによって芳香族化合物の電極表面への吸着—カチオン化の事実を裏付けできることを強調している。

つぎに1置換ベンゼンに対する陽極酸化反応について検討し，たとえば，エチルベンゼンのときには CH_3O 基は主として側鎖に導入されるのに対し，CN 基は側鎖にはほとんど導入されず芳香核にのみ導入されることを確め，CN 基の反応は CN^-の形でおこなわれることを再確認できるとしている。

結論では上記の結果を総括している。

論文の審査結果の要旨

本論文は CH_3COO 基および C_6H_5COO 基の芳香核への導入を非水溶液中における陽極電解法を用いて検討することにはじまり，ClO_4^- の陽極反応，さらにシアン化ナトリウムの電解によって生成するニトリルは CN 基がアニオンの形で芳香核に選択的に導入されたことを確め，これらの結果を基として，芳香核の陽極表面への吸着—カチオン化の機構を提唱し，電極反応に対して触媒的考察を加え，この考え方を基としてシアノ化，イソシアノ化，メトキシ化，アセトオキシ化などの新しい合成方式を提供したことはこの方面の工学的基礎の確立に寄与したものと考えられ，よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。