



Title	陽極酸化によるホスホニウム塩の合成とその反応に関する研究
Author(s)	前田, 初男
Citation	大阪大学, 1988, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/35881
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">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >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

氏名・（本籍）	まえ 前	だ 田	はつ 初	お 男
学位の種類	薬	学	博	士
学位記番号	第	8 1 4 9	号	
学位授与の日付	昭和 63 年 3 月 25 日			
学位授与の要件	薬学研究科薬品化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当			
学位論文題目	陽極酸化によるホスホニウム塩の合成とその反応に関する研究			
論文審査委員	(主査) 教授 柁井雅一郎 (副査) 教授 岩田 宙造 教授 北川 勲 教授 田村 恭光			

論文内容の要旨

近年、エレクトロオーガニックケミストリーの呼称のもとに、電極表面での有機化合物の電子移行によって発生する活性種を合成化学に応用する試みが数多く報告されている。有機化合物の酸化・還元を電極反応を用いて行うことの利点としては、その省エネルギー性及び無公害性の他に、有機化合物の極性変換（Umpolung）を容易に行い得ることにより通常の化学的方法では困難な反応を実現する可能性や、通常の化学的方法を著しく簡素化し得る可能性が大きいこと、等が挙げられる。

一方、phosphine又はphosphiteとhalogen, polyhaloalkane, haloamide, disulfide, azodicarboxylate等との組合せ試薬によって得られる四価のリン試薬が開発され、これらはその特異な反応性と高い反応活性から優れた合成法を提供している。

この様な背景の下、柁井らは陽極酸化による四価リン試薬の合成及びその反応性について研究を行っており、既に Ph_3P をalcohol, disulfide, olefin等共存下陽極酸化し、それぞれ対応するホスホニウム塩を得、これらの中から、アルキル化剤、非対称ジスルフィド合成試薬となるホスホニウム塩を見いだしている。著者は更にこの研究を検討することを目的として本研究に着手した。

まず、 Ph_3P のcyclic voltammetry (CV) をglassy carbon (GC) 電極を用いて測定した場合、そのCVにおいて Ph_3P 自身の酸化波と、その電極課程で生成する $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{H} \cdot \text{ClO}_4^-$ に由来すると考えられる酸化波が存在することを見いだした。そこでこのことを明白にするため、 Ph_3P 及び $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{H} \cdot \text{ClO}_4^-$ のCVをGC電極を用いて種々の条件下測定した結果、 $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{H} \cdot \text{ClO}_4^-$ が電極表面において存在する酸塩基平衡により Ph_3P を与えることから、 Ph_3P が HClO_4 酸性下においても陽極酸化を受けることを明らかにした。

次に, thioester 化剤及び非対称 sulfide 合成試薬として合成化学上有用であるが, 通常の化学反応では methyl 及び ethylthioalkoxy 基以外の alkylthioalkoxy 基を持つものの合成は困難だと考えられる, thioalkoxytributylphosphonium 塩の, Bu_3P と disulfide を出発原料とする電気化学的及び非電気化学的一般合成法を確立し, その生成機構を明らかにした。また, 先に 柊井らが電気化学的に合成し, 非対称ジスルフィド合成試薬となることを見いだしている, thioalkoxytriphenylphosphonium 塩も非電気化学的に合成できることを見いだした。ついで得られた種々の thioalkoxytributylphosphonium 塩により carboxylic acid 及び alcohol をそれぞれ収率良く thioester, 非対称 sulfide へ変換することができた。

また, Ph_3P 又は $(\text{PhO})_3\text{P}$ 共存下, ロダニオンを陽極酸化することにより, 先に 田村らが開発し, -40°C においてのみ安定に取り扱える, Ph_3P とチオシアノーゲンの組み合わせ試薬, トリフェニルホスフィンチオシアノーゲンと同様に, alcohol をチオシアノ体及びイソチオシアノ体へ, インドール類を 3-シアノ体へ室温で変換できる四価リン試薬が生成することを明らかにした。またこの四価リン試薬の生成機構を CV を用いて解明し, その構造は $\text{N-methylbenzylamine}$ によるトラップ反応により $\text{R}_3\text{P}^+-\text{NCS}$ であると推定された。

さらに, 合成化学上有用な acetylenic ketone を熱分解反応によって与える, α, α' -dioxoalkyldenetriphenylphosphorane の, Ph_3P と 1,3-dicarbonyl 化合物の陽極酸化による簡便で収率の良い一般的合成法を確立した。ついで通常の化学的方法では合成困難で, この電解法でのみ得られる α, α' -dioxocycloalkyldenetriphenylphosphorane が減圧下, 封管中 anthracene とともに 330°C に加熱すると Diels-Alder タイプの環状付加体を与え, cycloalkynone 等価体としての可能性を有することを見いだした。また, 同様な方法で Bu_3P と 1,3-dicarbonyl 化合物から合成した種々の α, α' -dioxocycloalkyldenetriphenylphosphorane が $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 存在下 homophthalic anhydride 又は 1,3-diphenylisobenzofuran と熱環状付加反応を起こし, それぞれ対応する付加体を与えることを見だし, この phosphorane を cycloalkynone 等価体として合成化学反応へ適用できることが明らかになった。

論文の審査結果の要旨

電極表面での有機化合物の電子移行によって発生する活性種を合成反応に応用する試みが近年注目されている。これは有機化合物の極性変換を容易に行い得ることにより, 通常の化学的方法では困難な反応を実現する可能性や, 通常の化学的方法を著しく簡素化し得る可能性が大きいためである。しかし, 有機リン化合物より発生する活性種を利用した例は少ない。

本研究では, 三価リン化合物であるトリフェニルおよびトリブチルホスフィンの電極酸化により発生するラジカルカチオンと種々の求核試薬との反応を検討し, その反応機構を明らかにした。またこれらの結果に基づき, 非対称スルフィドおよびチオールエステル合成試薬としてのトリブチルチオアルコキシホスホニウム塩の簡便な合成法を確立するとともに, シクロアルキノン等価体として種々の合成反応への利用が期待される α, α' -ジオキシシクロアルキリデン-トリフェニルおよびトリブチルホスホラ

ンの一段階合成法を確立した。さらに、これらの研究に関連して、ロダンイオンのトリフェニルホスフィンあるいはトリフェニルホスファイト共存下の電極酸化により、緩和な条件下で利用しうるチオシアノ化剤が生成することを明らかにした。これらの結果は、有機リン化学の新しい分野を開拓したものであり学位論文として価値あるものと認めた。