



|              |  |
|--------------|--|
| 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          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/35881">https://hdl.handle.net/11094/35881</a>  |
| 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=" <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> ">大阪大学の博士論文について</a>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) | 前田 初男   |
| 学位の種類   | 薬学博士  |
| 学位記番号   | 第 8149 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<br>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 枝井雅一郎<br>(副査) 教授 岩田 宙造 教授 北川 真 教授 田村 恒光 |

### 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、枝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  $\text{Ph}_3\text{P}$  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ただしている。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、 $\text{Ph}_3\text{P}$  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  $\text{Ph}_3\text{P}$  自身の酸化波と、その電極課程で生成する  $\text{Ph}_3\text{P}^+ \cdot \text{H} \cdot \text{ClO}_4^-$  に由来すると考えられる酸化波が存在することを見いたした。そこでこのことを明白にするため、 $\text{Ph}_3\text{P}$  及び  $\text{Ph}_3\text{P}^+ \cdot \text{H} \cdot \text{ClO}_4^-$  の CV を GC 電極を用いて種々の条件下測定した結果、 $\text{Ph}_3\text{P}^+ \cdot \text{H} \cdot \text{ClO}_4^-$  が電極表面において存在する酸塩基平衡により  $\text{Ph}_3\text{P}$  を与えることから、 $\text{Ph}_3\text{P}$  が  $\text{HClO}_4$  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, 先に舟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 $(PhO)_3P$ 共存下, ロダンイオンを陽極酸化することにより, 先に田村らが開発し,  $-40^{\circ}C$ 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合せ試薬, 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N-methylbenzylamineによるトラップ反応により $R_3P^+ - NCS$ 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,  $\alpha, \alpha'$ -dioxoalkylidenetriphenylphosphorane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 $\alpha, \alpha'$ -dioxocycloalkylidenetriphenylphosphoraneが減圧下, 封管中anthraceneとともに $330^{\circ}C$ 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 $\alpha, \alpha'$ -dioxocycloalkylidene-tripbutylphosphoraneが $(CH_3)_3SiCl$ 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いだし, 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プ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プ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 $\alpha, \alpha'$ -ジオキソシクロアルキリデンートリフェニルおよびトリプチルホスホラ

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。