

Title	脱炭酸反応に基づくラジカル種の高効率生成とその有機合成への応用
Author(s)	大久保, 桂
Citation	大阪大学, 1993, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/38867
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	おおくぼ かつら 桂
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 0 9 3 9 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 5 年 9 月 27 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科 有機化学専攻
学 位 論 文 名	脱炭酸反応に基づくラジカル種の高効率生成とその有機合成への応用
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 小 田 雅 司 (副査) 教 授 大 野 健 教 授 井 畑 敏 一 助 教 授 岡 田 恵 次

論 文 内 容 の 要 旨

ラジカル種の発生については数多くの研究が行われているが、効率良くラジカルを発生でき、かつ有機合成の手段となる反応は少ない。カルボン酸類を脱炭酸させ効率良くラジカルを発生できれば有機合成の手段となり得ることが期待される。本研究ではカルボン酸を一旦誘導体に変換してから、あるいはそのままの形で脱炭酸させラジカルを発生させる方法を検討すると共に発生したラジカル種の有機合成への応用を検討した。

当研究室ではカルボン酸から容易に高収率で合成できる N-アシルオキシフタルイミドを 1, 6-ビス (ジメチルアミノ) ピレンを増感剤として光照射すると脱炭酸することを既に報告したが、その量子収率は 0.1 程度であり満足できるものではなかった。反応効率を増大させるため 2 価ルテニウム錯体と 1-ベンジル-1, 4-ジヒドロニコチンアミド (BNAH) の酸化還元系を導入したところ、脱炭酸反応が高い化学収率と量子収率で進行することを見出した。N-アシルオキシフタルイミドを含水溶媒中、ルテニウム錯体あるいはテトラフェニルポルフィン (TPP)、BNAH とラジカル捕捉剤 (t-ブチルメルカプタン、ジフェニルジセレニド、ジフェニルジテルリド) と共に 0.5-2 時間可視光照射すると炭化水素、フェニルセレニド、フェニルテルリドがそれぞれ高収率で生成する。これらの反応は種々の光源 (キセノン灯、ハロゲン灯、タンゲステン灯、プロジェクター用ランプ) や太陽光でも進行し、スケールアップして行うこともできる。これらの反応はジヒドロピリジルラジカル (BNA \cdot) を媒体とする連鎖機構で進行し、同様な反応はアゾビスイソブチロニトリルを開始剤として加熱しても進行する。

上記の方法に対してカルボン酸を修飾することなくそのままの形で脱炭酸させる方法はより簡便である。種々の一級、二級、三級のカルボン酸をベンゼン中、含窒素芳香族化合物 (アクリジン、フェナンスリジン、フェナジン、フェナントロリン、キノリン、4-ジメチルアミノピリジン) と t-ブチルメルカプタンの存在下、窒素雰囲気下、高圧水銀灯で 2-10 時間光照射すると炭化水素が 50-80% の収率で生成する。含窒素芳香族化合物の量がカルボン酸に対し 0.2 当量程度でも反応は進行する。この反応の副生成物としてアルキル化されたアクリジン及びフェナンスリジンが生成するが、炭化水素との分離は容易である。この脱炭酸反応においてはカルボン酸と含窒素芳香族化合物との水素結合錯体が光を吸収して脱炭酸反応を起こしアルキルラジカルを生成する。

本方法は α -ヒドロキシカルボン酸から炭素数の1個少ないカルボニル化合物への変換反応に適用できる。さらに本方法は光反応を酸素雰囲気下で行った後、反応混合物を還元的に処理することによりカルボン酸から炭素数の1個少ないアルコールへの変換にも応用することができる。

論文審査の結果の要旨

大久保 桂君の研究は、カルボン酸の脱炭酸反応について主として光を用いる2種の新規な方法を開発し、それらがラジカル中間体を経ることを明らかにするとともに、有機合成への有用性を実証したものである。そのうちの一つはラジカル連鎖機構による効率の高い方法であり、他方は効率は少し落ちるが簡便性に優れている。これらは有機光化学及び有機合成化学に重要な知見を加えるものであり、博士(理学)の学位論文として十分価値あるものと認める。