

氏名	かまだ とおる 鎌田 徹
学位(専攻分野)	博 士 ( 工 学 )
学位記番号	博乙第1113号
学位授与の日付	平成15年3月25日
学位授与の要件	学位規程第3条第4項該当
学位論文題目	Development of New Synthetic Reactions via Electrochemically Generated Cationic Species (主査)
審査委員	教授 原田 俊郎 教授 石原 孝 教授 三木 定雄

### 論文内容の要旨

本論文は、電極反応により発生させたカチオン種の反応特性に注目して、従来法とくらべて反応効率や選択性に優れた新規な有機合成反応の開発を行った結果をまとめたものである。

第1章は序論であり、カチオン種の発生に用いた電極反応の原理と合成反応としての利点、および電極反応を支配する因子について概説するとともに、申請者の研究結果の概要が述べられている。

第2章では、電極酸化で発生したハロカチオンとアルドキシムとの反応が検討されている。ハロカチオンはアルコールのヒドロキシル基と反応し水素を置換することが知られているが、アルドキシムとの反応ではC(1)プロトンのハログン化を経由してニトリルオキシドが生成することを見いだし、温和な条件下で効率良く進行するニトリル合成反応へと展開している。脂肪族及び芳香族アルドキシムに対する適用範囲を示すとともに、反応機構の検討から、本反応が酸化と還元を組み合わせた新規な電気化学的脱水反応であることを明らかにしている。

第3章では、ヨードカチオン活性種を用いた芳香族化合物のヨウ素化反応を検討している。隔膜を用いた陽極酸化により過塩素酸リチウム水和物／オルトギ酸トリメチル中で発生したヨードカチオンを、溶液として取り出し活性種として用いることにより、新規な芳香族化合物のヨウ素化反応を開発している。各種置換ベンゼン誘導体に対する本反応の適用範囲を調べるとともに、認められた位置選択性の要因についても考察を加えている。

第4章では、 $\omega$ -(2-オキサシクロアルキル)アルキルカチオンの反応を用いて、極性条件下での分子内環状オニウムイオンの形成とその特性について検討している。極性は高いが求核力の弱い酢酸やトリフルオロ酢酸などの溶媒中で、 $\omega$ -(2-オキサシクロアルキル)アルキルブロミドに酸化銀を作用させると、非転位置換生成物以外に、環状オキソニウムイオン中間体を経由して、環拡大あるいは環組み換え生成物が得られることを見いだしている。また、種々の反応条件下における生成物分布の解析から、高極性条件下においても外部求核剤に比べて内部求核剤が強ければ分子内求核反応が優先することを明らかにしている。

第5章では、前章の研究で明らかにした環状オキソニウムイオン中間体の反応特性を活用して、立体選択性的な電極反応の開発を検討している。乳酸アミド誘導体の電極酸化において、分子内の酸素置換基よりも求核力が弱いアルコールを用いた場合には、立体選択性的なアルコキシ化が進行することを見いだすとともに、分子内不斉中心上のアルコキシ置換基と電極酸化により発生し

た炭素カチオンとが、分子内環状オキソニウムイオン中間体を形成して外部求核剤と反応することで、立体選択性が発現することを明らかにしている。

第6章では、電極反応を構成する化学反応過程と電子移動過程を分子内環状オキソニウムイオン形成により制御する可能性を検討している。*N*-アルキル-*N*- $\alpha$ -シリルアルキル (*N*-トシル)アミノ酸アミドは*N*-アルキル-*N*- $\alpha$ -シリルアルキル脂肪酸アミドよりも速く電極酸化を受けることを見いだし、この反応性の差異は、一電子酸化で生じるカチオンラジカル中間体における正電荷が局在したシリル基と、分子内アミノ基との間での環状アンモニウムイオン中間体形成の有無に因ることを示している。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、電気エネルギーを化学反応の駆動力とする有機電解反応の特性を活かせば、従来法にくらべ資源・エネルギー効率に優れた合成プロセスを開発できるとの考えに基づき、電気化学的手法により発生させたカチオン性反応活性種を用いて、効率的かつ選択性的な有機合成反応の開発を検討したものである。これらの検討により、オキシムからのニトリル類の効率的な合成手法及び芳香族化合物の高選択性的なヨウ素化法の開発に成功するとともに、有機電解反応による精密有機合成を可能とする新規な反応制御法を開発している。これらの結果は、有機電気化学の分野において高く評価されると同時に、広く有機合成化学及び有機工業化学の分野に寄与するものと考えられる。

以下に示すように、本論文の内容は5編の論文（いずれもレフェリー制）に発表されており、それらのうち申請者を筆頭著者とするものは3編である。

1. “Electroorganic Chemistry. 116. Electrochemical Transformation of Aldoximes to Nitriles Using Halogen Ions as Mediators: Intermediary Formation of Nitrile Oxides” Shono, T.; Matsumura, Y.; Tsubata, K.; Kamada, T.; Kishi, K. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2249-2251.
2. “Aromatic Iodination by Positive Iodine Active Species Generated by Anodic Oxidation in Trimethyl Orthoformate” Shono, T.; Matsumura, Y.; Katoh, S.; Ikeda, K.; Kamada, T. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 1649-1650.
3. “Selectivity in the Ring-Expansion and Ring-Switching Reactions of Bicycloxonium Ions” Kamada, T.; Ge-Qing; Abe, M.; Oku, A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1996**, 413-416.
4. “Diastereoselective  $\alpha$ -Alkoxylation of Lactamide *N*-Alkyl Groups via Intramolecular Formation of Oxonium Ions as the Key Intermediate” Kamada, T.; Oku, A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1998**, 3381-3388.

“Intramolecular Acceleration Effect of a Tosylamide Group on the Electrochemical Oxidation of *N*- $\alpha$ -Silylalkyl Amides” Kamada, T.; Oku, A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2002**, 1105-1110.