

氏名	むらせ ひろあき 村瀬 裕明
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博乙第199号
学位授与の日付	平成27年9月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文題目	A Method for Reducing Organic Compounds Using Electron-transfer Reactions and its Applications to Organic Synthesis (電子移動反応を用いた有機化合物の還元法とその有機合成への応用)
審査委員	(主査)教授 西村寛之 教授 濱田泰以 准教授 奥林里子 大阪ガスケミカル(株) 執行役員 有機材料部門長 川崎真一

論文内容の要旨

本論文序論である第1章に続く第2章から第5章においては、その高い還元電位のためにこれまで電極還元することが困難であった脂肪族エステル、脂肪族アミド、クロロシラン類、クロロゲルマン類などの有機化合物の電極還元を可能とするマグネシウム電極を用いた電極還元法について述べている。通常電極反応では、電極の役割は電子のドナーもしくはアクセプターであり、反応試薬として反応に関与しないが、申請者が見出したマグネシウム電極を用いる電極還元法では、電極は電子のドナーもしくはアクセプターとして働くだけでなく、反応試薬としても作用する。

上述のマグネシウム電極を用いた電極還元法を用いることにより、様々な反応を見出し、代表例として脂肪族エステル、脂肪族アミドを、プロトン源として t -ブタノール存在下に還元することにより、対応する1級アルコール、アルデヒドを、またアプロティック条件下では1, 2-ジケトン、アシロイン縮合物、ならびに他の特異なカップリング化合物を得ている。また、クロロシラン類ならびにクロロゲルマン類を電極還元した場合には、機能性ポリマーとして知られているポリシラン、ポリゲルマン、シランゲルマンコポリマーの合成に成功している。

本論文第6章ではポリシランの実用的製法について述べている。申請者は上記電極反応を用いたポリシランの工業化の検討を通じて、還元剤として取扱い容易な粒状の金属マグネシウム、触媒として塩化リチウムと塩化亜鉛などのルイス酸触媒、溶媒としてテトラヒドロフランを用いることにより、汎用の化学反応装置を用いて室温程度の温度条件で攪拌するのみでポリシランを合成できる製法を見出した。さらに本反応の反応機構解析を行い、シリルアニオンを活性種とするアニオン機構で進行していると考えるのが妥当であるという結論に至った。本製法を用いることにより様々なタイプのポリシランを合成できることを見出した。本成果を活用してポリシランを工業生産することに成功し、大阪ガスケミカル株式会社にて2001年以降ポリシランを工業生産するに至り、工業的にも学術的にも大変有意義である。

本論文第7章では、前章で得られたポリシランを用いる用途開発研究について述べている。都市ガス導管に幅広く用いられているポリエチレン管の接合には、融着界面に通電して熔融接合させるエレクトロフュージョン(EF)継手が主に用いられている。屋外で融着作業を行う場合、

融着界面に砂などの異物が付着することがあり、融着強度の低下を招く可能性のあることが知られている。本章ではポリシランを融着界面にコーティングすることにより、砂が付着した場合においても融着強度の低下を抑制できることを見出した。また、その機構解明を行った結果、融着界面に塗布したポリシランが融着時にポリエチレン層深くにまで浸透しており、ポリエチレンと相溶することによりポリエチレンの熔融粘度を低下させていることがわかった。その結果、融着界面に砂などの異物が存在した場合であっても空隙を埋め、融着強度の低下を抑制しているものと考えられる。本成果はポリシランの独創的な新用途として期待される。

論文審査の結果の要旨

本論文は、電子移動反応を用いた有機化合物の還元法とその有機合成への応用に関するものであり、化学反応性電極を用いた電極還元反応により、機能性ポリマーであるポリシランをはじめとする様々な有用物質の合成について述べている。また、ポリシランの工業化の検討では、還元剤として取扱い容易な粒状の金属マグネシウム、触媒として塩化リチウムと塩化亜鉛などのルイス酸触媒、溶媒としてテトラヒドロフランを用いることにより、汎用の化学反応装置を用いて室温程度の温度条件で攪拌するのみでポリシランを合成できる製法を見出し、この電極反応をきっかけとする金属マグネシウムとルイス酸触媒を用いたポリシランの工業的な製造法を開発し、その反応機構の解明も行っている。その結果、現在年産 1 トン以上のスケールで工業生産されていることから、工業的ならびに学術的な観点から高く評価できる。さらに得られたポリシランの応用研究として低圧ガス管に用いられているポリエチレン管の融着強度保持効果についてまとめており、ポリシランの独創的な新規用途として期待できる。これらの研究成果については、下記の英語論文 10 報に報告されており、そのうち 2 報は申請者を筆頭著者とするものである。

1. “Facile Electroreduction of Methyl Esters and N,N-Dimethylamides of Aliphatic Carboxylic Acids to Primary Alcohols”, Tatsuya Shono, Haruhisa Masuda, Hiroaki Murase, Masatoshi Shimomura, and Shigenori Kashimura, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1061-1063.
2. “Electroreductive Intramolecular Cyclization of Olefinic Esters and its Application to the Synthesis of Muscone”, Shigenori Kashimura, Yoshihiro Murai, Manabu Ishifune, Haruhisa Masuda, Masatoshi Shimomura, Hiroaki Murase, and Tatsuya Shono, *Acta Chemica Scandinavica*, **1999**, *53*, 949-951.
3. “Electroreduction of aliphatic esters using new paired electrolysis systems”, Manabu Ishifune, Hajime Yamashita, Masaharu Matsuda, Hajime Ishida, Natsuki Yamashita, Yoshiya Kera, Shigenori Kashimura, Haruhisa Masuda, and Hiroaki Murase, *Electrochimica Acta*, **2001**, *46*, 3259-3264.
4. “Cathodic Coupling of Aliphatic Esters. Useful Reaction for the Synthesis of 1,2-Diketone and Acyloin”, Shigenori Kashimura, Yoshihiro Murai, Manabu Ishifune, Haruhisa Masuda, Hiroaki Murase, and Tatsuya Shono, *Tetrahedron Letters*, **1995**, *36*(27), 4805-4808.

5. "Synthesis of Symmetrical and Unsymmetrical 1,2-Diketones through Cathodic Intramolecular Coupling of Diesters", Shigenori Kashimura, Yoshihiro Murai, Chise Washika, Daisuke Yoshihara, Yasuki Kataoka, Hiroaki Murase, and Tatsuya Shono, *Tetrahedron Letters*, **1997**, *38(38)*, 6717-6720.
6. "Electroreductive Coupling of Aliphatic Amides. A Useful Method for the Synthesis of α -Amino Ketones", Shigenori Kashimura, Manabu Ishifune, Yoshihiro Murai, Hiroaki Murase, Masatoshi Shimomura, and Tatsuya Shono, *Tetrahedron Letters*, **1998**, *39*, 6199-6202.
7. "Electro-reductive Synthesis of Digermanes, Germane-silane Dimers Polygermanes and Germane-silane Copolymers Using Mg Electrodes", Tatsuya Shono, Shigenori Kashimura, and Hiroaki Murase, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 896-897.
8. "Practical method for the synthesis of polysilanes using Mg and Lewis acid system", Shigenori Kashimura, Yoshiyuki Tane, Manabu Ishifune, Yoshihiro Murai, Sho Hashimoto, Tomohiro Nakai, Ryuich.Hirose, and Hiroaki Murase, *Tetrahedron Letters*, **2008**, *49*, 269-271.
9. "Synthesis of polysilanes using Mg and Lewis acid and the consideration of this reaction mechanism", Hiroaki Murase, Masayuki Sugimoto, Hiroyuki Nishimura, and Kazushi Yamada, *Materials Sciences and Applications*, **2015**, *6*, 576-590.
10. "Effects of Polysilane-Coating on Interface of Electrofusion Joints for Maintaining Strength", Hiroaki Murase, Shinichi Kawasaki, Toshimichi Kitaoka, Jouji Furukawa, Hirofumi Ueda, Hiroyuki Nishimura, and Kazushi Yamada, *Materials Sciences and Applications*, **2015**, *6*, 322-331.

以上の結果より、本論文の内容は十分な新規性と独創性、さらに工業的な意義があり、博士論文として優秀であると審査員全員が認めた。