

博士論文

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)

村瀬 裕明

論文要旨

本論文は、申請者のこれまでの研究活動をまとめたものであり、1989年から1991年まで京都大学大学院合成化学専攻にて、1991年以降大阪ガス株式会社にて実施した内容である。

本論文序論第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。一方、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。陽極ではマグネシウム自らが酸化され溶出していくことにより、反応系内で反応基質が酸化されることを防いでいる。そのため、通常酸化系の陽極溶液と還元系の陰極溶液の混合を防ぐために用いる隔膜を使用する必要がなく、電極反応装置は一液系の簡便な装置を用いることが可能である。また、反応温度も室温程度となるなど、マイルドな反応条件で行うことが可能である。具体的には、陰陽極として金属マグネシウム、溶媒としてテトラヒドロフラン、支持電解質として過塩素酸リチウムをそれぞれ用い、通常の三口フラスコなどの無隔膜の電解槽中で、反応基質に直流電流を通電することによって反応を行った。通電により陰極表面にマグネシウム塩などの絶縁物が付着して抵抗が高まる場合には、超音波照射もしくは、陰陽極の極性を15-60秒程度の一定間隔で切り替えることが有効であった。

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た。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ることができた。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などを合成できることを見出した。

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。ポリシランの代表的製法として知られているキッピング法は、クロロシラン類を有機溶媒中、100℃以上の高温下、取扱い困難な金属ナトリウムを還元剤として用いてポリシランを得る製法であるため、安全上の問題から工業スケールでの生産は難しい。また、上述の電極還元法はラボスケールにおいては高品質のポリシランを合成することができるものの、工業レベルで生産するためには溶出していく陽極マグネシウムを自動補給する必要があり、申請者は鋭意開発を進めたが、工業生産技術を確立するには至らなかった。そのため、上述の電極還元法をベースに研究開発を進めた結果、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っている。

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。数種のポリシランを検討した結果、置換基としてメチル基とフェニル基を有する分子量1000程度の低分子量タイプのポリシランが有効であることを見出した。また、その機構解明を行った結果、ポリシランが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。