

学 位 論 文 題 名

Synthesis of Functionalized Aromatic Compounds by Utilizing Clean Processes

（クリーンプロセスを用いた官能基を有する芳香族化合物の合成）

学位論文内容の要旨

高度に複雑化した現代社会においては、化学物質は必要不可欠なものであり、現在も多種多様の化合物が設計・合成・使用されている。しかし、近年これらの大量生産された人工化学物質が地球環境や生態系へ与える影響が問題となっている。従来の工業的化学合成においては、生産効率が最重要課題であったが、現在は化学物質による環境汚染の深刻化が生産される化学物質とプロセスの見直しを迫っている。有機合成化学においても、光反応や電極反応等がクリーンプロセスの一つとして研究されてきたが、今のところ、その応用範囲は一部に限られている。

様々な化学物質の中で、官能基を有する芳香族化合物は、抗生物質等の医薬品の前駆体として、あるいは現在多用されているポリエチレンテレフタレート等汎用ポリマーを高機能化するためのモノマーとして、その利用が大いに期待されている。しかし、その合成は、複雑・多段階の経路で、多種の試薬を使用していることが多い。

本論文では、クリーンなプロセスの開発を目的として、光反応及び電極反応を用い、官能基を有する芳香族化合物の合成について研究を行った。

光反応では、光による付加あるいは環化反応を利用した選択的な芳香族化合物の合成について研究した。また、電極反応では、従来の溶媒と比較して特異な性質を持ち、かつ無害である超臨界二酸化炭素を溶媒として反応を行い、官能基を有する芳香族化合物合成への応用並びにその特性について研究を行った。

本論文は6章で構成されている。

第1章では、本研究の背景と目的について述べた。

第2章では、2-ヒドロキシ-1,4-ナフトキノンとオレフィン類の[2+3]型光付加反応による多環芳香族化合物の合成について述べた。

2-ヒドロキシ-1,4-ナフトキノンと様々なアルケン・アルキン類が[2+3]型光付加反応により、相当する5員環のナフトフラン誘導体を高収率で生成することを示した。

第3章では、2-アミノ-1,4-ナフトキノンとオレフィン類の[2+2]型光付加・環化反応による多環芳香族化合物の合成について述べた。

2-アミノ-1,4-ナフトキノンと様々なオレフィン類による[2+2]型光付加反応により、相当するシクロブタノール誘導体が高収率で合成できることを示した。さらに、得られたシクロブタノール誘導体が β -開裂によりナフトフラン誘導体に転換できること、光付加反応のオレフィンの種類によって、2種類のナフトフラン誘導体を選択的に合成できることを明らかにした。

第4章では、ジオン誘導体あるいは、その誘導体に相当するヘミアセタール誘導体の光反応を用いた β -開裂によるフタリド誘導体の合成について述べた。

この反応により、従来困難であった3位が置換されたフタリド誘導体を、一段階で高選択的に合成できることを明らかにした。また、同様の反応により、環状ジオン誘導体及びそのヘミアセタール誘導体から各種置換ラクトン類が容易に合成できることを示した。

第5章では、コルベ-シュミット反応における超臨界二酸化炭素の影響について述べた。コルベ-シュミット反応として知られている、ナトリウムフェノキシドの二酸化炭素によるカルボキシ化反応について、反応時間、反応温度、反応圧力等の反応条件と反応生成物及び収率との関係を検討した。その結果から、本反応の反応速度定数を決定するとともに、コルベ-シュミット反応への超臨界二酸化炭素の影響について考察した。

第6章では、超臨界二酸化炭素中での有機ハロゲン化合物の電解カルボキシ化反応について述べた。

従来常圧で行われていた有機ハロゲン化合物の電解カルボキシ化反応を、超臨界二酸化炭素中で実施することにより、反応終了後、溶媒として使用した二酸化炭素を容易に回収できる、環境調和型の合成プロセスの構築を試みた。各種条件を検討した結果、僅かな共溶媒の添加により、電解カルボキシ化反応が可能になることを世界で初めて見いだすことができた。この反応により、ハロゲン化ベンジルあるいは芳香族ハロゲン化合物から、相当するフェニル酢酸あるいは芳香族カルボン酸が高収率で合成できることを示した。これらの多環芳香族カルボン酸類は、高分子原料としての利用が期待できるものである。さらに、超臨界条件下の電解カルボキシ化反応の特徴について検討し、共溶媒がアセトニトリルとジメチルホルムアミドの場合では、電解反応の状態が異なる事が判明した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 徳 田 昌 生

副 査 教 授 宮 浦 憲 夫

副 査 教 授 米 田 徳 彦

副 査 助 教 授 折 登 一 彦

学 位 論 文 題 名

Synthesis of Functionalized Aromatic Compounds by Utilizing Clean Processes

(クリーンプロセスを用いた官能基を有する芳香族化合物の合成)

高度に複雑化した現代社会においては化学物質は必要不可欠なものであり、現在も多種多様の化合物が設計・合成・使用されている。しかしながら、近年、大量生産されてきたこれらの化学物質の地球環境や生態系への影響が問題となっており、可能な限り環境への負荷の低い合成プロセスの開発が現在求められている。光反応や電極反応は有機合成化学の分野においてクリーンなプロセスのひとつとして従来から注目されてきたが、現在のところその応用範囲は限られている。

一方、様々な化学物質の中で官能基を有する芳香族化合物は、抗生物質等の医薬品の中間体として、またポリエチレンテレフタレートなどの現在多量に使用されている汎用ポリマー類の高機能化用モノマーとして、その重要性が益々高くなってきている。しかしながら、それらの合成手法は複雑・多段階の経路を用いたり、多種の試薬や有害物質を使用することが多い。

本論文は、官能基を有する芳香族化合物のクリーンな合成プロセスの開発を目的として、光による付加あるいは環化反応の利用、あるいは従来の溶媒と比較して特異な性質を有しかつ無害である超臨界二酸化炭素を溶媒とする電極反応の利用などについて研究を行い、クリーンで効率的な合成法を開発した成果についてまとめたものである。

第1章は序論であり、本研究の背景と目的が述べられている。

第2章では、2-ヒドロキシ-1,4-ナフトキノンとオレフィン類の新規な[2+3]型光付加反応による多環芳香族化合物の合成について述べられている。2-ヒドロキシ-1,4-ナフトキノンと様々なアルケンやアルキン類を光照射することによって新規な[2+3]型光付加反応が進行し、相当する5員環のナフトフラン誘導体が一段階かつ高収率で

合成されることを見出している。

第3章では、2-アミノ-1,4-ナフトキノンとオレフィン類の[2+2]型光付加・環化反応による多環芳香族化合物の合成について述べられている。2-アミノ-1,4-ナフトキノンと様々なオレフィン類による[2+2]型光付加反応により相当するシクロブタノール誘導体が高収率で合成され、さらに生成されたシクロブタノール誘導体が β -開裂によりナフトフラン誘導体に転換できることを新たに明らかにしている。

第4章では、ジケトン誘導体あるいはその誘導体に相当するヘミアセタール誘導体の光反応を用い、 β -開裂によるフタリド誘導体の合成について述べられている。この反応により、従来困難であった3位に置換基を有するフタリド類を一段階かつ高選択的に合成できることを明らかにしている。また、同様の反応により、環状ジケトン誘導体およびそのヘミアセタール誘導体から、各種置換ラクトン類が容易に合成できることを見出している。

第5章では、コルベ-シュミット反応における超臨界二酸化炭素の影響について述べられている。コルベ-シュミット反応として知られているナトリウムフェノキシドの二酸化炭素によるカルボキシル化反応について、反応時間、反応温度、反応圧力等の反応条件と反応生成物および収率との関係を検討している。それらの結果から、本反応の反応速度定数や活性化エネルギーが決定され、コルベ-シュミット反応への超臨界二酸化炭素の影響が明らかにされた。

第6章では、超臨界二酸化炭素中での有機ハロゲン化合物の電解カルボキシル化反応について述べられている。従来は有機溶媒を用い常圧の二酸化炭素の条件下で行われていた有機ハロゲン化合物の電解カルボキシル化反応を、超臨界二酸化炭素中で行い、反応終了後に溶媒として使用した二酸化炭素を回収する環境調和型合成プロセスの構築が試みられた。種々の条件を検討した結果、少量の共溶媒の添加によって効率的な電解カルボキシル化反応が可能になることを、世界で最初に見出している。この反応により、ハロゲン化ベンジルあるいは芳香族ハロゲン化合物から、相当するフェニル酢酸あるいは芳香族カルボン酸が高収率で合成できることを示した。これらの多環芳香族カルボン酸類は高分子原料としての利用が期待できるものである。さらに、超臨界条件下の電解カルボキシル化反応の特徴について検討し、共溶媒がアセトニトリルとジメチルホルムアミドの場合では電解反応の状態が異なることを明らかにしている。

これを要するに、著者はクリーンな合成手法である光反応および電極反応を用い、ナフトフラン誘導体、フタリド誘導体および芳香族カルボン酸などの官能基を有する芳香族化合物を高収率で合成することに成功し、さらに環境調和的な媒体である超臨界二酸化炭素を反応場とする新規な電極反応を開発したものであり、有機合成化学ならびに有機工業化学に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。