

氏名	仁木 祐太		
授与した学位	博 士		
専攻分野の名称	工 学		
学位授与番号	博甲第	7 2 8 4	号
学位授与の日付	2 0 2 5 年 3 月 2 5 日		
学位授与の要件	自然科学研究科 応用化学専攻 (学位規則第4条第1項該当)		
学位論文の題目	Deeper Mechanistic Understanding of Some Reaction Processes in Electroorganic Synthesis (有機電解合成における反応素過程の機構解明のための事例研究)		
論文審査委員	教授 菅 誠治	教授 坂倉 彰	教授 三浦 智也
学位論文内容の要旨			
本学位論文は全4章で構成されている。第1章では、有機電解合成における反応素過程の理解の重要性を記した。外部から電流を印加することで有機化合物の酸化や還元を行う本手法は、その非可逆な電子移動過程のためにラジカルイオンをはじめとする活性種を温和な条件で生成できる。電気化学測定技術の発展や装置の普及に伴い目覚ましい発展を遂げ、現在では環境負荷の低さと、従来の化学的酸化/還元剤では困難な反応を可能にする手法として注目されている。一方で、外部電流の印加による電子移動の強制は、多くの場合、目的の反応と並行して望まぬ副反応を引き起こしてしまう。支持電解質や溶媒の酸化/還元により陽陰極の近傍がそれぞれ酸性/塩基性となる現象はその代表例であり、電解発生酸/電解発生塩基と呼称される。このような反応場の環境変化は目的の反応にも大きな影響を与えるはずだが、見落とされがちである。その理由の一つに、用いる支持電解質や溶媒の種類により生成する酸/塩基の活性が千差万別であり、また、その生成機構も不明瞭な点があった。以上の背景のもと、Lewis 酸や Brønsted 酸により触媒され、それぞれ異なる生成物を与える芳香族 Claisen 転位反応を用いた事例研究を通じた電解発生酸の実体を調査した。第2章では、$\text{Bu}_4\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ を支持電解質に用いる反応系においては、このプロトノリシスによるホウ素系 Lewis 酸が生成することが明らかとなった。第3章では、それ以外の電解発生酸に着目し、これらがしばしば有機酸よりも高い反応性を示す理由を考察した。 もう一つの重要な反応素過程として、生成物の過剰酸化に伴う分解がある。従来の化学的酸化剤は、各々固有の酸化力を持つ一方で、有機電解法では各電極に印加された電圧よりも小さな過電圧を持つ化合物はすべて酸化される。そのため、出発原料よりも酸化されやすい中間体や生成物を与える反応系への適応は難しい。この課題に対し、第4章では1,2-ジメトキシベンゼンの酸化的環化三量化によるトリフェニレンの合成研究を通して、支持電解質の対アニオンによる反応中間体の安定性の制御と交流電解の利用という二つの手法による解決案を示した。			

論文審査結果の要旨

本研究は、有機電解合成における反応の素過程に関して、その実態の解明と効果的な利用法を提案及び実証した一連の研究成果をまとめたものである。本論文は、全4章で構成されている。第1章「序論」では、有機電解法が従来の酸化・還元剤を用いる反応と異なる反応性を示す理由について述べ、さらにこれを可能にする電解反応特有の電子移動過程が多くの場合、様々な副反応も引き起こすことを説明している。このような副反応のうち、特に実態や制御方法が不明瞭であった電解酸の生成と生成物の過剰酸化について、その実態を解明し効果的な利用法を実証することを論文の目標に掲げている。第2章「電解発生Lewis酸を用いた芳香族Claisen転位反応」では、系中の水やアルコールの酸化により生じるBrønsted酸と解釈されてきた電解酸について、真の活性種は条件により異なること、とくに $\text{Bu}_4\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ を支持電解質に用いる条件では $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ をはじめとする高活性なLewis酸が系中で生成し、これを用いて従来の酸触媒では加熱や長時間の反応を要していた芳香族Claisen転位が室温にて数分で進行させることが述べられている。第3章「電解発生Brønsted酸の活性に関する調査」では、電解発生Brønsted酸が従来の酸と比較して非常に高い反応性を有することに着目し、その理由を明らかにしている。第4章「2つのアプローチによるトリフェニレンの合成: トリフェニレンラジカルカチオンの安定化と交流電解」では、トリフェニレンの電解合成を題材に、この分野における積年の課題である生成物の過剰酸化に伴う分解の抑制に取り組み、直流及び交流の二つの手法にてトリフェニレンの効果的な合成を達成している。

総括として、本論文では、有機電解合成は酸化・還元剤に代わる、環境調和型のプロセスとして盛んに研究されている一方で、これらが示す反応性の違いに関する考察が不十分なこと、このような違いは多くの場合電解反応特有の素過程に起因することを述べた上で、これまでブラックボックスであった電解酸の実体を明らかにし、過剰酸化に伴う分解を抑制する新しい方法論を見出したこと、および、有機電解合成における素過程への理解を大きく進展させる内容になっている点で高く評価できる。また、一般に、空気中での取り扱いが難しく工業的な利用の難しい高活性な化学種を、安定な化合物から電気化学的に系中で生成する電解酸に関する研究成果は、新しい酸触媒としての実用的な利用可能性を明確に示すものであり、研究の実社会へのインパクトの観点からも非常に意義のあるものと言える。