

学位論文内容の要旨

電気分解反応を利用する有機化合物の合成は、通常の触媒や強塩基、強酸などを用いる合成反応と比べ、温和な条件で反応が進行する環境に優しい合成反応として注目されている。さらに、通常の化学反応では起こりにくい電子移動反応も容易に進行し、不安定な医薬品中間体のような貴重な化合物の合成に適していると考えられる。

本研究では、電気分解酸化（電解酸化）反応を利用して、新しい有機合成反応を開発し通常の化学反応では合成し難い医薬品中間体のような有機化合物の合成に成功した。本論文は四章から成っている。序論に続き、第二章として種々のケトン *N*-フェニルセミカルバゾンのメチル *N*-フェニルカルバメイトと対応するジメチルアセタールへの陽極開裂反応について述べ、第三章では 2-(ヒドロキシメチル)もしくは 2-(2-ヒドロキシエチル) ピペリジンとケトンとの縮合によるオキサゾリジンおよび新規テトラヒドロオキサジン誘導体の生成に成功した。第四章は結言である。

(1) ジメチルアセタールへの陽極開裂反応

ケトンヒドラゾン類の電解酸化については既に複数の報文があり、通常の酸化剤を用いても得られない化合物を得た例も認められる。しかし、ケトン *N*-フェニルセミカルバゾン類の酸化反応については報告が見当たらず、電解酸化に関しての研究例は無い。これはカルバゾン類自体、すでにセミカルバジドの酸化体であることに起因するものと推測される。本研究では、このケトン *N*-フェニルセミカルバゾン類の電解酸化を試みた。その結果、収率よくメチル *N*-フェニルカルバメイトと対応するジメチルアセタールおよび窒素へと分解することを見いだした。得られた化合物自体はありふれているが、この、開裂を引き起こすという発見自体、新規であり興味深い。さらに、ケトンのジメチルアセタールの合成手段と言う観点から常法との比較をおこなった。その結果、ベンゾフェノンのようなかさ高なケトンの場合には常法では殆ど反応が進行しなかったが、本電解法では効率的に進行した。

(2) オキサゾリジンおよび新規テトラヒドロオキサジン誘導体の生成

エナミン窒素の β -位炭素は求電子攻撃を受け新たな炭素-炭素結合を形成する。この置換体を加水分解すると、 β -位に置換基を有するケトンが得られることから、エナミンはケトン修飾の中間体として利用される。一方、エナミンを電解酸化するとその β -位炭素は、有機アニオンにより求核攻撃を受けるという正反対の反応が起こることが知られている。そこで同一分子内にアルコール部分を有するエナミンを合成し、それを電解酸化すれば、その水酸基による同一分子に対する求核攻撃が起こるものと期待した。ところが実際、原料合成のためピペリジンアルコールとケトンを反応させたところ、予想に反しスピロ炭素を有する三環系化合物であるオキサゾリジンやテトラヒドロオキサジン誘導体が収率よく生成することを偶然発見した。その多くは新規化合物であり、これらの合成について反応条件等を系統立てて調べた文献は見当たらなかった。本研究では、反応に要する時間がピペリジン環のアルコール部分の構造さらにケトン部分の形状により大きく左右されることを明らかにした。

以上のように、本研究では新しい有機電解酸化反応を利用して、通常の化学反応では合成し難い有機化合物の合成に成功した。これらの基礎的な電解酸化反応を応用すれば、複雑な構造を有する医薬品中間体の合成へ応用可能となると考える。

論文審査結果の要旨

電気分解反応を利用する有機化合物の合成は、触媒や強塩基、強酸などを用いる通常の化学合成反応と比べ、温和な条件で反応が進行する環境に優しい方法である。さらに、通常の化学反応では起こりにくい電子移動反応も容易に進行し、不安定であるが貴重な医薬品および医薬品中間体のような有機化合物の合成に適している。

本研究では、通常の化学反応では合成が難しい環状含窒素化合物の合成を目的に、電気分解酸化（電解酸化）反応を利用して新しい有機電解酸化反応を開発し、医薬品中に含まれる構造の構築に成功した。これらの新規反応によりN-フェニルカルバメイト誘導体、複素環状含窒素化合物誘導体、オキサゾリジンやテトラヒドロオキサジン誘導体などの生成に成功したことは高く評価できる。

これらの成果は、国際専門学術誌に総合論文として掲載および掲載決定され、専門学術学会等でも発表されている。本研究の成果は博士論文として必要な事項をすべて満たし、かつ研究の発展性も期待できる。よって、申請者は北見工業大学博士（工学）の学位を授与される資格があると審査委員会は認めた。