

3.3 有機電極反応

大阪大学工学部
応用化学教室 小山 菊彦

3.3.1. はじめに

フリーラジカルを生成せしめる手段としての有機電極反応はすでに古くから知られているがそのラジカルの合成反応への利用は特殊な場合を除けば余りおこなわれていない。この理由についてはいろいろ枚挙できるであろうが、電極材質、溶媒の性質、その他反応条件が非常に制約を受けるため広く有機化学の分野に適用でき難いためであろうと思われる。たとえば従来の有機電極反応はほとんど水溶液中で行われるため直ちにプロトン化などを受けて狭義の酸化還元が起ると考えられる。しかしながら最近 Wawzonek らの研究をはじめとし非水溶液、就中 Aprotic Solvent 中での電極反応過程が研究され広く有機化学の分野へ進出できる可能性が示され、ESR などの併用と相俟って生成するラジカルの反応性が明らかになれば興味ある結果も現われることであろう。本文は以下陽極、陰極において生成すると考えられるラジカルの挙動について述べる。

3.3.2 陽極におけるラジカル反応

3.3.2.1 陽極での反応

いうまでもなく陽極において電子の放出による広義の酸化過程をとる。したがって陽極を強力な酸化剤とみなすことができる。その反応機構については未だ充分明らかになっていないが大別して次のような反応形式が考えられている。⁹²⁾

- i) 被酸化物が直接電子を放出して進行する場合

$$R \rightarrow R^+ + e^- \quad R^+ + OH^- \rightarrow ROH$$
- ii) 被酸化物が最初陰イオンとなって後、電極面で直接電子移動を経て進む場合

$$R + OH^- \rightarrow ROH^- \quad ROH^- \rightarrow ROH + e^-$$
- iii) Hydroxyl ion の電子放出による Hydroxyl radical, または酸素が消極剤と反応する場合

$$OH^- \rightarrow \cdot OH \text{ (または } O) + e^- \quad R + \cdot OH(O) \rightarrow ROH(RO)$$
- iv) 電極面に金属酸化物または吸着状態の酸素が形成され、それが間接的に酸化する場合

$$OH^- \rightarrow MO \text{ (または } O_{ad}) + e^- \quad R + MO \rightarrow RO + M$$
- v) 酸素伝媒体による間接的電極酸化をおこなう場合

$$X^- \rightarrow X + \overset{H_2O}{C} \quad X + R \rightarrow RO + X^-$$

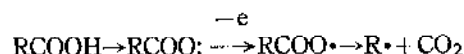
以上は主に水溶液中における陽極反応過程を示した

が、一般に非水溶液中などでは広義の酸化反応を経るであろうし、その中一電子移動 (One electron transfer) を伴う反応では中間的にラジカルを形成して進むと考えることができる。陽極反応過程でラジカルを形成して進む反応例も数多く知られているが、以下その数例について最近の報文より紹介する。

3.3.2.2 陽極合成

陽極反応中、有機化学特有の合成反応はいうまでもなく Kolbe 反応である。Kolbe 反応は陽極でカルボン酸塩を電解し炭化水素を生成する反応であるが、その類似反応も多数知られそれらを総括して陽極合成といわれている。この反応に関して最近綜説⁹³⁾も出されているのでなるべく重複を避けて述べる。

Kolbe 反応の機構に関しては Schall, Fichter らの Peroxide theory Glasstone および Hickling らによる Hydrogen Peroxide theory が出されたがこれらの機構は Kolbe 反応の全貌を充分説明できず、Clusius らの Radical theory が最も妥当な機構として広く受入れられている。すなわち次のように Carboxylate + ion が陽極酸化され Carboxylate radical を生成し、次いでその脱炭酸により Alkyl radical が形成される。

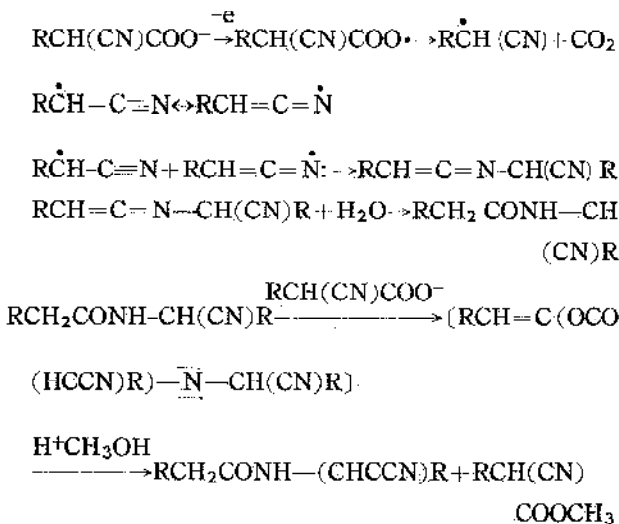


Lippincott および Wilson⁹⁴⁾は矩形波電流 (Square-Wave Current) を用い、水溶液または酢酸溶液中における酢酸塩などの電解過程を検討し、いずれの溶液中においても酢酸塩は同様の単分子反応で進行し、その律速段階は Acetoxy radical の単分子分解過程であることを明らかにした。T. Dickinson と W. F. K. Wynne-Jones⁹⁵⁾は白金などの金属を陽極として酢酸塩の水溶液を電解し、陽極電位、電流密度などの陽極生成物に及ぼす影響について検討し、Pt, Ir を陽極とした場合臨界電流密度が存在し、その密度以下では酸素が主陽極生成物となり、臨界電流密度以上ではエタンが主生成物であることを認め、その臨界電流密度値は陽極材質、酢酸塩濃度などに関係することを見出した。さらに Pt, Ir を陽極としてエタン生成に適切な条件下で陽極電位—電流密度の関係などを検索した結果、現在までの機構では充分理解しえないとして Radical theory をさらに進め、放電により生成した Acetoxy (および Hydroxyl) radical が電極表面に吸着安定化されること、放電 (radical 生成反

応)とその後の反応との相対速度は電極表面およびその近傍における種々の条件によつて生成物の変化、副反応などを説明した。このような電気化学的研究により電極で生成するラジカル挙動の特異性が今後とも明らかにされ、興味ある結果が示されるであろう。

すべてのカルボン酸およびジカルボ酸の半エステルが陽極合成をおこなうとは限らず、その構造上に制限のあることがすでに実験的に知られている。

特に、脂肪族カルボン酸について、鎖長、置換基の種類および置換位置の影響などについて検討され α -位に置換基を有する酸は一般的に Kolbe dimer を与え難い、この理由については従来の実験条件が適当でなかったためか、生成するラジカルの安定性などによるものであるか明らかでない。M. Finkelstein らは従来 Methanol, Methanol-Pyridine 溶液中では正常な Kolbe 生成物がえ難い Diphenyl acetic acid を Dimethylformamide 中で塩基として Triethylamine を添加し、電解した結果24%の比較的好収率で Kolbe dimer の Tetraphenylethane をえた。Hydratropic acidの電解の場合には41%の収率で Meso および dl-2,3-Diphenylbutane をえている。また L. Ebersohn⁷⁷⁾は α -cyano-acetic acid および Tert-butylcyanoacetic acid を Methanol 溶液中で電解し、その主生成物は Cyanoalkyl radical の正常な Coupling による Succinonitrile 化合物ではなくて、炭素-窒素 Coupling による Ketenimine を経ると思われる N-acylated glycinonitrile がえられた。その反応過程は次のようである。

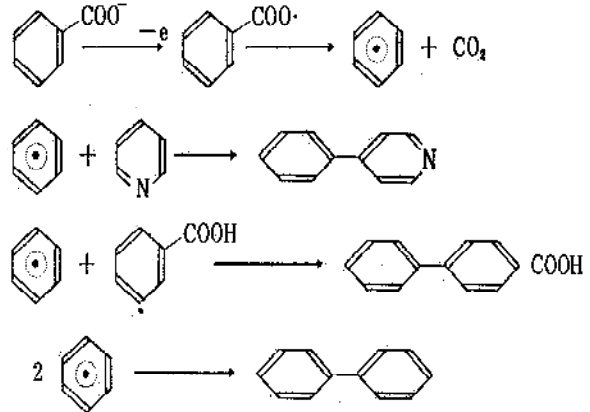


(但しRはHまたはtert-butyl)

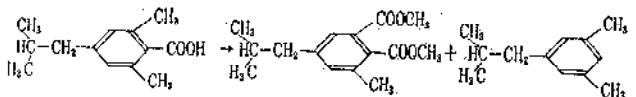
これらの結果は Weedon の指摘するように従来の実験結果の再検討を必要とする実例であり、また α -位の置換基が電解生成ラジカルの安定性に与える影響を示した例である。

芳香族カルボン酸塩の電解についても一般に正常な

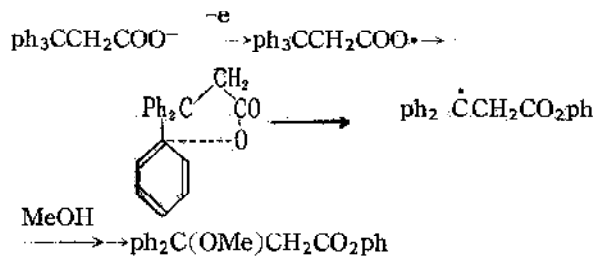
Kolbe dimer を生成し難いとされている。たとえば安息香酸塩の電解ではアセチレンおよび炭酸ガスが生成したという報告もあり、また Methanol 中ではベンゼンがえられている。しかしながら Fichter および Stenzl⁷⁸⁾ は Pyridine 中で安息香酸 Diethylamine 塩を電解して 4-phenylpyridine 4 phenylbenzoic acid および微量の Diphenyl をえたこの反応は恐らく次のような Phenyl radical の生成を経て進むと考えられる。



また 4-tert-butyl 2,6-dimethylbenzoic acid より次の生成物がえられることも Fichter らによってみとめられている。

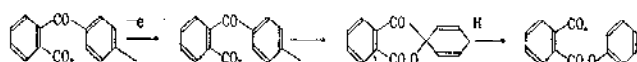


電解生成ラジカルが転位を伴う反応は Breederveld と Kooyman によってみとめられている。すなわち β, β - β -triphenylpropionic acid および β, β, β -tri-p-tert-butylphenylpropionic acid を電解する時前者より、 β -methoxy- β, β -diphenylpropionic acid の Phenyl ester, 後者より p-tert-butylphenyl- β -methoxy β, β -di-p-tert-butylphenylpropionate がそれぞれえられることよりいずれも Acyloxy radical の転位したものと考えられる。

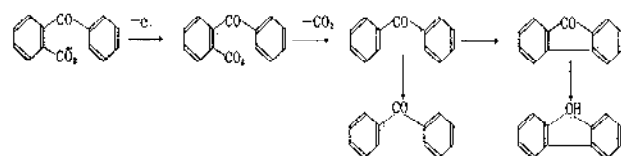


しかしながら β -phenylpropionic acid および Phenyl acetic acid の場合には Kolbe dimer がえられている。P. J. Bunyan および Hey らは O-benzoylbenzoic acid および関連化合物を Methanol-Sodium-methoxide 中20~30°Cで電解した。この実験において Hey らは先ず O-benzoylbenzoxy radical が脱炭酸して生成すると

考えられる *O*-benzoylphenyl radical の分子内環化で Fluorenone 誘導体のえられることを予期したが *O*-*p*-bromobenzoylbenzoic acid, *O*-benzoylbenzoic acid の場合のみその過程を経たと思われる化合物 3-bromo fluorenone および微量の fluoren-9-ol がえられ、全実験を通じ主生成物は 3-arylphthalide と Aryl methyl phthalate であった。そうして後者の生成過程として次のような酸触媒による Hyashi の転位と類似の中間生成 *O*-benzoylbenzoxy-radical の転位を経るとした。



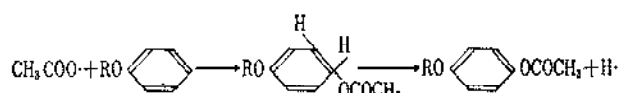
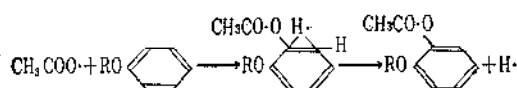
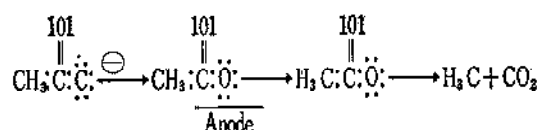
一方、21:4v/vのPyridine-methanol 混合溶媒中 93°Cでおこなった結果では、5種類の酸を通じ分子内環化物が主にえられる。この生成過程は脱炭酸して出来た *O*-benzoylphenyl-radical を経て進むと考えられる。



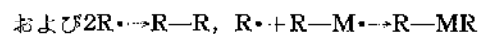
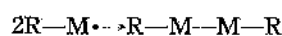
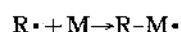
これらの実験結果の差異の主な理由は *O*-benzoylbenzoxy radical の安定性によるものとされた。このような分子内環化反応はAryl置換脂肪酸の電解においても認められている。すなわちP. J. Bunyan, D. H. Hey¹⁰³⁾らは *o*-phenylvaleric acid の低温、Methanol 中および高温、Pyridine 中での電解でそれぞれ 3.8, 4.5% 収率で Tetralineが、*β*-*O*-biphenylpropionic acid では高温 Methanol-pyridine 中で37%の好収率で分子内アルキル化物 9,10-dihydro-phenanthrene がえられている。とくに後者の場合には中間生成ラジカルの不均斉化物 2-ethylbiphenyl および 2-phenylstyrene が生成しないことはこの反応の特異性を示すものと考えられている。

以上は主に陽極合成に関連して生成するラジカルの反応中転位、環化などを伴う事例について述べたが溶媒または共存するラジカル捕促剤を攻撃して Homolytic に置換付加を起す例もすでに多く知られている。前述のように Pyridine 中における安息香酸塩の電解反応などはその一例であるが、Fieser らは酢酸溶液中における酢酸ナトリウムの電解時に Trinitrotoluene¹⁰⁴⁾を共存させると Trinitro-*m*-xylene の生成することをみとめた。同様に、Hayashi および Wilson は Anisole を共存させ *O*-および *P*-Acetoxyanisole が 2:1 の生成比率で収率30%でえている。同様の Acetoxylation は酢酸ナトリ

ウムを含む Methanol-Acetic acid 系でも起り Anisole 以外に Phenetole などの Aryl ether で *O*-, *P*-置換生成物がえられた。この反応は Acetoxy-radical の安定性を示すものであり次のように進むものと思われる。



S. Goldschmidt らはスチナレン—酢酸 ナトリウム、スチレン—プロピオン酸ナトリウムの系においてそれぞれ 3,4-diphenylhexane, 4,5-diphenyloctane が低分子量のPolystyrene および少量のエステルの副生と共にえているがこれは 2 重結合にラジカル付加した例として挙げられている。さらに R. V. Lindsey¹⁰⁹⁾らは Kolbe 反応過程で生成する Alkyl radical もまた Coffman らによってみとめられた Additive dimerization のラジカル源と有効であることを見出した。すなわちラジカル捕促剤として 1,3-diene (butadiene, isoprnee) を用い、Additive dimerization および 1,4-付加、通常のKolbe反応が酢酸、3弗化酢酸塩および Potassium ethyloxalate の電解時にみとめている。この反応はいうまでもなく次のように進むと考えられる。



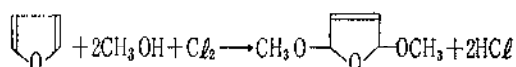
とくに Diene として Butadiene を用い Potassium ethyloxalate より 3,7-decadiene 1,10 dioateのえられることは興味深い。この方法による長鎖のジエステル合成については Fioshin¹¹⁰⁾によっても報告されている。さらにW. B. Smith¹¹¹⁾らはこの過程で脱炭酸する前の acetoxy-radical による additive dimerization も若干ながら起ることをみとめている。

なお Smith ら¹¹²⁾による kolbe 反応で生成するラジカルの 2 重結合に対する付加の立体化学的研究によればブタジエン存在下でプロピオン酸カリの電解では trans-4 Octeneが、cyclohexadiene 共存下、酢酸カリの電解においては 1,2-, 1,4-付加物で cis-および trans 異性体

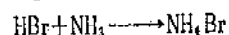
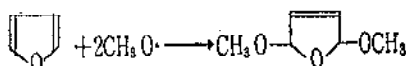
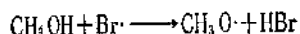
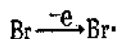
がえられている。光学活性な2-methyl butansic acidでは不活性なC₁₆H₃₀をえたという結果が報告された。またこれらのラジカルは酢酸ビニル methylmethacrylate, 塩化ビニルなどのラジカル重合開始能を有することもみとめられた。¹¹³⁾

3.3.2.3 alkoxylation

陽極合成の副反応として alkoxylation の起ることは知られているがフラン化合物を臭化アンモニウムを含む methanol 溶液中、-14°Cで Ni-陰極, Pt-陽極として電解すれば 2,5-dimethoxy-2,5-dihydrofuran が73%収率(電流効率86%)でえられる。¹¹⁴⁾ このようなフラン化合物の methoxylation は塩素を用いて純化学的にも行うことができるが電気化学的方法では不純物が少く電解法の特徴を示す好例として良く知られている。

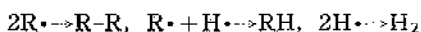
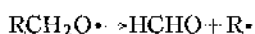
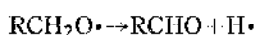
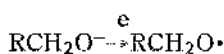
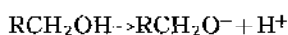


この反応は次のようにBr⁻の陽極酸化で brom radical を経て進むと考えることが出来る。



しかしながら臭化アンモニウムを用いなくともNaOH-CH₃OH系で本反応が進むこともみとめられ、恐らく、Methoxy radicalによる付加を考えることも可能であろう。

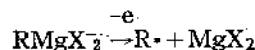
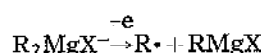
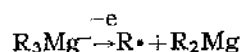
一般にアルコールの陽極酸化は酸性溶媒中または塩基性溶媒中で行われ、前者溶媒中ではアルデヒド、さらにカルボン酸がえられる。一方後者溶媒中ではアルデヒドを多量生成するが、決った主生成物はえられず、樹脂状物およびその他の縮合生成物を与える。また酸性物質、飽和炭化水素および水素などの生成することも稀ではない。このようなアルコールの酸化に関して Müller は hydro-oxidation theory¹¹⁵⁾ で説明した。溶液中でアルコールは alkoxyanion とプロトンに解離し、alkoxy anion が陽極で一電子移動を伴い alkoxy radical を形成する。次いで alkoxy radical の安定化の方向によってアルデヒド、炭化水素が生成すると考えている。すなわち



しかし、このような系では alkoxy ion の濃度よりも相対的に hydroxyl ion の濃度が高く、当然 hydroxyl radical による攻撃を考える必要があるとされていた。筆者らの研究室では以上のことを加案して CH₃OH-CH₃ONa系でトルエン、クメン、ジフェニルメタン、アニソール、スチルベンなどを共存せしめ電解した結果、いずれも methoxylation の起ることを見出し、1) その置換される位置が核よりも側鎖において起ること、2) スチルベンでは hydrobenzoin の dimethyl ether および isohydrobenzoin の dimethyl ether がえられることよりラジカル的な水素引抜きにより進むことを認めた。¹¹⁶⁾

3.3.2.4 有機金属化合物の電解。

Grignard 試薬の電解反応については Evans¹¹⁷⁾らの多くの研究が報告されている。たとえばヨウ化メチルマグネシウムの場合ではメタン、エタン、エチレン、イソブチレンなどの炭化水素が生成し、陰極ではマグネシウムが析出する。Grignard 試薬の構造については多くの会合構造、錯イオンが考えられており、Evans らはそれらの中で陽極において次のような反応が起りラジカルを生成するとして実験結果を説明した。



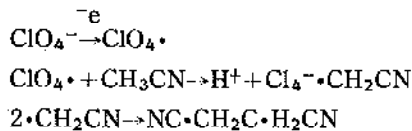
しかし、近年 zieglerら¹¹⁸⁾の研究によって有機金属化合物の電解反応が合成化学上注目されるに至ったことは周知の通りである。すなわち、トリエチルアルミニウムとフッ化ナトリウムの1:2錯塩 NaF•2Al(C₂H₅)₃はイオン性を有し、その比重導度は1×10⁻²Ω⁻¹cm⁻¹の良好な電気伝導性を持つことが知られ、陽極として銅、鉄、白金などを用いて電解する時、陽極ではエタン、エチレンを発生するが陽極にアルミニウムを用いると再びトリエチルアルミニウムが生成する。

さらに陽極に鉛、ゲルマニウム、錫、アンチモン、亜鉛、カドミウム、ビスマスなどを用いる場合それらの有機金属化合物が合成される。その中、陰極をアルミニウム、陽極を鉛とすれば四エチル鉛が陽極において合成され析出する。本法は副生するアルミニウム、水素エチレンを循環再使用してトリエチルアルミニウムを合成することが可能であり、結局鉛、エチレン、水素より四エチル鉛の直接連続的合成法として注目されるに至った。この反応も恐らく Grignard 試薬の電極反応と同様陽極表面上におけるアルキルラジカルの形成を経て進むものと考えられる。なおこの種有機金属化合物として NaB(C₂H₅)₄の水溶液中での電解反応についても報告され

ている。(119)

3.3.2.5 その他の陽極反応

最近A. H. Maki¹²⁰らは電極反応過程において生成するラジカルをESRにより確認しているが陽極反応で生成するラジカルとして過塩素酸リチウム、過塩素ナトリウムを電解質としてアセトニトリル中で電解酸化し、ClO₄⁻の存在を認めた。すなわち陽極部で強度の等しい4本のhfsを持つ吸収がえられ、これはSingle chlorine atomのFree radicalであることを示しg-factorは2.0075、hyperfine interactionは約42mcであった。なおこの系の反応として



を考察することが出来るが、 $\cdot\text{CH}_2\text{CN}$ は検出されなかった。この理由として $\cdot\text{CH}_2\text{CN}$ は寿命短く直ちに二量化するためと考えている。

Tsu Tzu Tsai¹²¹)は陽極還元という一連の特異な反応を報告しているが、最近Pyridine溶液中bromobenzeneの電解をMgを向電極とした場合およびMg-陰極、Pt-陰極とした場合について行いその電解生成物よりPhenyl radicalの生成を考えている。

3.3.3 陰極におけるラジカル反応

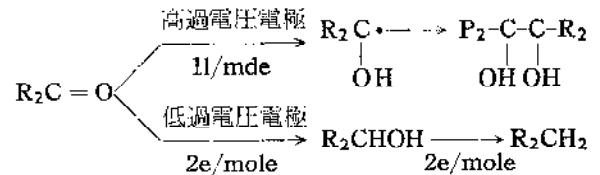
3.3.3.1 陰極での反応

陰極は陽極に対比して強力な還元剤と考えることができる。その機構については陽極に比べ非常に深く解明されている。とくにFritz Haberの定電位電解の概念がポーログラフィーの併用によって著しい進歩を遂げたためである。その反応形式は大別して次のようになるであろう。(92)

- i) 被還元物が直接電子を受ける場合
 $\text{R}^+ + e \rightarrow \text{R} \cdot, \text{R}^+ + \text{H}^+ \rightarrow \text{RH}$
- ii) 被還元物がプロトン化後電子を受けて進行する場合
 $\text{R} + \text{H}^+ \rightarrow \text{RH}^+ + e \rightarrow \text{RH}$
- iii) プロトンの電子受入れによる水素原子、水素分子が有機化合物と反応する場合
 $\text{H}^+ + e \rightarrow e \cdot \text{H} (\text{または } \text{H}_2) \cdot \text{R} + \cdot \text{H} \rightarrow \text{RH}$
- iv) 電極が解媒的に作用する場合
 $\text{H}^+ + e \rightarrow \text{Hads}, \text{Hads} + \text{R} \rightarrow \text{RH}$
- v) 水素過電圧による間接的電解還元
 $\text{M}^+ + e \rightarrow \text{M}, \text{M} + \overset{\text{RH}}{\text{RH}_2\text{O}} \rightarrow \text{M}^+ + \text{RH}$

これら陰極での反応も陽極の場合と同様aprotic solventを用いるときには広義の還元過程で反応が進行することはよく知られており、また一電子移動で進む場合

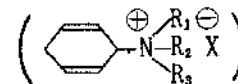
には中間的にラジカルを形成すると考えられるのもまた陽極反応の場合と同様である。一電子移動による還元か、多電子移動による還元が起るかは陰極の水素過電圧が大きく影響することが知られている。すなわち陰極過電圧が高い程、陰極表面より発生する水素原子のPotential Energyは高くなると考えられており、従ってケトン、アルデヒドの還元においては低水素過電圧の電極を用いた場合一電子移動によるPinacolは生成せずhydrolを与える。Eyring¹²²)はこの現象をさらに次のように説明した。すなわち低水素過電圧の電極では金属-水素結合が強く、高過電圧の電極では金属-水素結合は比較的弱い。したがって低過電圧電極では、金属-水素結合が強いため被還元物に電子が移動するのに十分な時間電極に吸着されるが、高過電圧電極では1電子移動しか起らないとした。すなわち



となり陰極の水素過電圧は還元の形式を決定する重要な因子であることが示されている。

3.3.3.2 第4級アンモニウム塩の電解

陰極における反応でラジカルを中間的に形成すると考えられる反応は前述のケトン、アルデヒドの場合のPinacol生成などにすでに示されたが、第4級アンモニウム塩もまた電解でラジカル的に進むと考えられている。B. Emmert¹²³)はAnilinium塩



の分解でR₁, R₂, R₃が簡単なalkylおよびhydroxyalyl基の場合にはベンゼンと相当する第3級アミンがえられるが、R₁=R₂=methyl, R₃=allylとするとジメチルアニリンとプロピレンがえられ、ベンゼンがえられない。ピリジウム塩およびキノリウム塩の分解では4-位でCouplingすることをすでに報告している。S. Ross¹²⁴)らは最近allyl, Benzyl, fluorenyl, Acenaphthenyl, Benzhydryl および Cinnamyl 基を有する第4級アンモニウム塩の水溶液を陰極において分解する時、それぞれプロピレン、トルエン、フルオレン、アセナフテン、ジフェニルメタンおよびアリルベンゼン、プロペニルベンゼンなどの混合物がえられることをみとめた。この反応で脱離する基はラジカルまたはイオンとして共鳴安定化され易い基程脱離することがわかった。また反応経路として

