反応性電極を用いる新しい有機合成反応

柏村成史*・石船 学*・村井義洋*

New Synthetic Reactions Using Chemically Reactive Electrodes

Shigenori KASHIMURA*, Manabu ISHIFUNE* and Yoshihiro MURAI*

Some synthetic electroorganic reactions promoted by chemically reactive electrodes (CRE) have recently been exploited and CRE is one of the most attractive new techniques in electroorganic chemistry (EOC). Although the definition of CRE is not always clear at present, the role of electrode in CRE method is quite different from that in the conventional EOC. Namely, the role of electrode in the conventional EOC is generally just a donor or acceptor of an electron and it is not involved in the organic reaction as a reagent. On the other hand, in CRE method, some electrode materials made of chemically reactive materials such as Mg, Al, and Zn are involved in the reaction as reagents and promote unique reactions which are not attained under the usual conditions of EOC. In this article, some synthetic reactions using CRE are described, and the main contents of the article are as follows: 1) Electrorreduction of aliphatic ester and amide and related C-C bond forming reactions, 2) Si-Si and Ge-Ge bonds formation reactions and their application to the synthesis of polysilane and polygermane high polymers, 3) Coupling of dienes and styrenes with aliphatic esters, 4) Reduction of aromatic compounds, 5) Generation of highly reactive metals (Electrogenerated metals).

Key words: Electrorreduction, Chemically reactive electrode, Magnesium, Zinc, Polysilane, Polygermane, Highly reactive metal.

1. はじめに

反応性電極(Chemically Reactive Electrode, CRE)を用いる電極反応は、有機電極反応(Electroorganic Chemistry, EOC)の新しい手法の1つである。

この分野の研究が本格的に開始されたのは比較的最近であるので、CREという語も専門外の研究者には馴染みの薄いものであると思われる。そこで、CREを用いた有機合成反応を述べる前に、EOC全体の中でのCREの位置付けおよび、CREの特徴などを簡単に解説する。

有機電極反応(EOC)は、基質と電極との間の電子授受により基質の酸化・還元を行うものである。これまでに開発されたEOCの手法は、その電子移動の形態や反応の種類により、①直接電子移動反応、②間接電子移動反

応、③活性反応試薬の生成、④修飾電極を用いる反応、⑤反応性電極(CRE)を用いる反応、に大きく分類することができる。この分類の中で、①～④の反応と⑤のCREを用いる反応とでは、電極の果たす役割が大きく異なっている。すなわち、①～④の反応における電極の役割が、基質となる有機化合物との間で電子授受を行うことのみであるのに対し、CREは電極自体が、電子移動過程および電子移動後のバルク中での化学反応において一種の反応試薬として積極的な役割を担う。CREの定義は、現在のところ完全に確立されている訳ではないが、広義の意味でのCREの働きとしては、①陽極から電気化学的に溶出した金属による有機金属化合物の形成や、②意識的に溶出性の金属を陽極に用いることによる酸化反応の抑制(犠牲電極としての働き)が含まれると考えられる。これらについてはいくつかの総説で紹介されているので参照されたい¹⁻⁴⁾。

ここでは、上記の範疇に必ずしも収まらないケースとして、電極材質としての金属(M)そのもの、または、電

* 近畿大学理工学部 ()

* Faculty of Science and Engineering, Kinki University ()

極反応単独では進行しない反応で、CRE として M を用いることにより初めて達成できる反応を紹介し、その有機合成への応用および、現在までに明らかにされている CRE の作用機構等について述べたい。

2. 脂肪族エステルおよびアミド類の電極還元反応⁵⁾

脂肪族エステルおよびアミド類は還元電位が高く⁶⁾、通常の電極還元条件下で還元することも⁷⁾、また、金属 Mg で還元することも不可能である⁸⁾。ところが、Mg を CRE に用い、水素源として *t*-BuOH の共存下で脂肪族エステルを電極還元すると、対応するアルコールが高収率で得られる(スキーム 1)。表 1 に電極の効果を示すが、この還元反応は Mg および Al を CRE に用いた場合のみ特徴的なものであり、その他の電極材質では全く進行しない。

Table 1 Effect of electrode materials.

Electrodes	Alcohols ^a Yield (%)	Electrodes	Alcohols ^a Yield (%)
Mg	88 %	Cu	0 %
Al	74 %	Ni	0 %
Pt	0 %	Zn	0 %
carbon	0 %		

a) R = C₆H₁₃.

Mg を CRE に用いて電極還元を行った代表的な結果を表 2 に示すが、この反応は常温・常圧の穏和な条件下で進行するため、脂肪族エステルの実用的な還元法になりうる。

上述の反応を *t*-BuOD の共存下に行うと、重水素化アルコールが高収率かつ、高重水素含有率で得られる。代

Table 2 Reduction of aliphatic esters.

Ester R=	Alcohols Yield (%) ^{a,b}	Ester R=	Alcohols Yield (%) ^{a,b}
Me(CH ₂) ₅ -	88 %	MeO ₂ C(CH ₂) ₈ -	70 % ^{c,d}
81 %		80 %
(CH ₂) ₂ -	86 %		87 %
(CH ₂) ₃ -	90 %	(CH ₂) ₂ -	87 %

a) Cathode and anode were alternated with interval of 1 min. b) Isolated.
c) Product was diol. d) 14 F/mol of electricity was passed.

表的な結果を表 3 に示すが⁵⁾、この反応は LiAlD₄ 等の高価な還元剤を用いない重水素化アルコールの簡便な合成法としても有用であると考えられる。

Table 3 Synthesis of deuterated alcohols.

Ester R=	Alcohol Yield (%) ^{a,b}	Deuterium Incorporation (%)
n-C ₆ H ₁₃ -	88	93
Me(CH ₂) ₅ CHCH=CH(CH ₂) ₇ - OH	93	90
(CH ₂) ₂ -	86	89

a) Cathode and anode were alternated with interval of 1 min.
b) Isolated.

脂肪族アミドも通常の方法で電極還元することは不可能であるが、CRE として Mg を陰陽極に用いると効率よく電極還元することができる。この反応では、電気量および *t*-BuOH の量を調節することで、アルコールおよびアルデヒドをそれぞれ選択的に得ることもできる。また、反応を *t*-BuOD の共存下で行うと、重水素化アルデヒドが得られる(スキーム 2)⁵⁾。

上述の反応では、脂肪族エステルおよび脂肪族アミド

Scheme 2

の一電子還元によって生ずるアニオンラジカルが中間体として考えられるが、このアニオンラジカルは極めて興味深い反応性を有する。例えば、脂肪族エステルを無水系で電極還元すると、中間に生成するアニオンラジカル⁹⁾の2量化により、一段階で1,2-ジケトンが得られ、また、 Me_3SiCl (TMSCl)の共存下で反応を行うとアシロイン縮合反応が進行する(スキーム3)⁹⁾。1,2-ジケトンおよび、アシロイン縮合反応の代表的な結果をそれぞれ表4および、表5に示す。芳香族エステルの場合には(表4, Run 5), Mgを陰陽極に用いたCRE法では収率が低い⁹⁾が、陽極にカドミウムを被覆した電極を用いると収率が向上することが報告されている¹⁰⁾。

脂肪族エステルをNa等の還元剤を用いて還元する

と、中間に生成する1,2-ジケトンがさらに還元されて α -ヒドロキシケトン(アシロイン)を与えることは衆知であるが、上述のCREを用いた反応で1,2-ジケトンが直接得られることは興味深く、CREに特徴的な反応であると言える。還元が1,2-ジケトンの段階で止まる理由として、CREにMgを用いた反応では、1,2-ジケトンがスキーム4に示したようなマグネシウム塩の形で生成し、これが溶媒のTHFに不溶であり、さらなる還元を受けないことが挙げられる⁹⁾。

脂肪族アミドの還元により生成するアニオンラジカル種も興味深い反応性を示す。例えば、脂肪族アミドをTMSClの共存下、CREとしてMgを用いて電極還元すると2分子反応によりアミノアシロインが得られるが、

Scheme 3

Table 4 Synthesis of 1,2-diketone.

Run	Ester	Yield (%) ^{a,b)}	Run	Ester	Yield (%) ^{a,b)}
1	$\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}_2\text{Me}$	65	4		46
2	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CO}_2\text{Me}$	63	5		33
3	$(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{Me}$	58			

a) Isolated. b) 2.2 F/mol of electricity based on Ester was passed.

Table 5 Synthesis of bis(trimethylsilyloxy)alkene.

Run	Ester	Yield (%) ^{a,b)}	Run	Ester	Yield (%) ^{a,b)}
1	$\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}_2\text{Me}$	76	5	$\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{Me}$	55
2	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CO}_2\text{Me}$	77	6		67
3	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{CO}_2\text{Me}$	78			
4	$\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{CO}_2\text{Me}$	77			

a) Isolated. b) 4 F/mol of electricity based on ester was passed.

Scheme 4

Scheme 5

還元剤に Na を用いた場合には 1 分子反応が起こり、全く異なった生成物を与える(スキーム 5)¹¹⁾。

この理由は、中間に生成するアニオンラジカルに 2 価の Mg が配位して分子間反応を容易にするためと考えられる。上述の反応はアミドのアシロイン型縮合反応の初めての例であるだけでなく、生成物を加水分解すると α -アミノケトンが得られることから α -アミノケトンの簡便な合成法として有機合成的にも興味深い。代表例を

Table 6 Reduction of aliphatic amides.

Aliphatic Amides		
Run	R	Yield, %
1	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	70
2	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	67
3	Me_2CHCH_2	64
4	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3$	65
5	$\text{MeCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3$	63

表 6 に示す。

脂肪酸エステルおよび脂肪酸アミドの一電子還元によって生成するアニオンラジカルに興味深い反応の 1 つに、分子内オレフィンへの位置および立体選択的付加反応がある。例えば、分子内にオレフィンを有する脂肪酸エステルを $t\text{-BuOH}$ の共存下に電極還元反応すると、中間に生成するアニオンラジカルがオレフィンに位置選択的付加し、2 環性のアルコールが立体選択的に得られる。また、 Me_3SiCl 共存下に電極還元反応すると、3 環性の化合物が得られる。これらの反応は電極反応に固有のものであり、同様の化合物を Na で還元しても環状化合物は全く得られず、対応するアシロインのみが得られる(スキーム 6)。この反応では脂肪酸アミドを基質に用いた方が環化生成物の収率が向上し、4~6 員環化合物の合成に適用することができる。代表例を表 7 に示す¹²⁾。

この環化反応をキーステップとして用い、天然物であるムスコンを合成することができる(スキーム 7)。

Scheme 6

Table 7 Reductive cyclization of esters and amides.

Run	Substrate	Product	Y	Yield (%)	Run	Substrate	Product	Y	Yield (%)
1			OMe	36	4			OMe	60
			NMe ₂	64				NMe ₂	84
2			OMe	52	5				20
			NMe ₂	76					
3			OMe	51					
			NMe ₂	81

Scheme 7

3. Si-Si 結合の生成とそのポリシラン合成への応用^{13,14)}

Si-Si 結合を主鎖に持つ高分子化合物であるポリシランは、二十一世紀の新しい機能性高分子材料として近年注目を集めている化合物であるが、その有効な合成法はこれまで確立されていなかった。ポリシランを合成するためには、Si-Si 結合の形成を高効率で行う反応の開拓が不可欠であるが、従来の方法では反応条件が過酷であるために満足のいく結果は得られなかった。また、電極還元により Si-Si 結合を形成させることは 1970 年代の後半より試みられていたが、反応の収率が低く、ポリシランの合成に発展するだけの成果は得られていなかった¹⁵⁾。ところが、CRE として Mg¹³⁾、Al¹⁶⁾、Cu¹⁷⁾ 等の金属を電極に用いると、Si-Si 結合が効率よく形成されることが最近明らかになった(スキーム 8)。これらの CRE 法の特徴は、陽極が犠牲電極として作用して生成物の酸化を抑制するために、隔膜を用いない単一セル中、常温・常圧の反応が可能で、危険なアルカリ金属を用いないことであり、ポリシランの実用的合成法となりうる可能性が高い。

Scheme 8

例えば、CRE として Mg を陰陽極に用いてフェニルジメチルクロロシランを電極還元すると Si-Si 結合の形成が高効率で起こり、対応するジシランが高収率で得られる。この反応の収率は CRE として用いる電極の材質に大きく左右され、Pt, C, Ni, Pb 等を電極に用いた場合、ジシランはほとんど得られないのに対し、CRE として Mg を用いると、種々のジシランを高収率で合成することができる(表 8)。

この方法はポリシラン類の合成にも極めて有効であり、例えば、フェニルメチルジクロロシランを基質とし

Table 8 Synthesis of disilanes.

R ¹	R ²	R ³	Yield (%)
Me	Me	Me	81.8
Me	Me	Ph	92.3
Me	Ph	Ph	77.3
Ph	Ph	Ph	85.3
Me	Me	Benzyl	78.0

て反応を行った結果、重量平均分子量 100, 000 程度のポリシランが 80% の高収率で得られた(スキーム 9)。上述の方法は、ポリシランの合成法として現在のところ最も有効な方法の 1 つである。その他に、CRE として Al や Cu を用いたポリシランの合成法が報告されている^{18,19)}。

Scheme 9

この反応は、Si-Si 結合を主鎖に持つポリシランだけでなく、Si-Si 結合と炭素-炭素結合を交互に持つポリカルボシランの合成法としても(スキーム 10)²⁰⁾、また、三

Scheme 10

$M_n = 7,100$, Yield ; 71 %

Scheme 11

次元構造を有するシリコンネットワークポリマーの合成法としても有効であった(スキーム 11)²¹⁾。

本反応を利用すると、ポリゲルマン(スキーム 12)、および、シラン-ゲルマン共重合体を穏和な条件下で合成することもできる(スキーム 13)¹⁴⁾。

Scheme 12

Scheme 13

スキーム 13 の反応で特に興味深いことは、原料モノマーの比率を変えることにより、シラン-ゲルマン共重合体の UV 吸収を連続的に変化させられることである(表 9)。

このことは、光機能性材料として注目されているシラン-ゲルマン共重合体の光反応性を容易に制御できることを示している。なお、ポリシランの合成に関する詳細は総説を参照させたい^{22,23)}。

4. オレフィン類と脂肪族エステルとの特異的カップリング反応²⁴⁾

Mg を CRE に用いる特異的な炭素-炭素結合形成反応を行うことができる。すなわち、ジエンを脂肪族エステルの共存下、Mg を陰陽極に用いて電極還元すると、シクロペンテノール誘導体が得られた(スキーム 14)。この反応は、形式的には[4+1]の還元反応に相当し、5員環骨格の形成が一段階で収率よく起こる点で有機合成的に興味深いと考えられる。

スキーム 14 の反応では、中間にジエン-Mg 錯体が生成していると考えられるが²⁵⁾、このことは電極の Mg が反応に関与していることを示す顕著な例である。なお、本反応は Mg 以外の電極を用いた場合には全く生成物が得られなかった。

表 10 に代表的な結果を示すが、一般の化学的方法ではジエン-Mg 錯体の生成が難しいジメチルプタジエンを基質に用いた場合にも反応が収率よく進行している点は電極還元法の特徴であり特に興味深いと考えられる

Table 9 UV spectra of copolymers.

Molar Ratio of Monomer	Yield (%) ^a	Germanium Content in Copolymer $R = (x/x+y)$ ^b	M_n ^c	$I_{\max}(\text{nm})$ ^d
0.39	34	0.16	17000	330
1.04	33	0.45	20600	335

a) Isolated yields obtained by reprecipitation from benzene:EtOH=1:20. b) Determined by ¹H-NMR (200 MHz). c) Determined by GPC based on polystyrene standard. d) UV spectra were measured in THF at 20 °C.

Scheme 14

Table 10 Coupling of dienes and esters.

Run	Diene		Ester	Product Yield (%)
	R ¹	R ²	R ³	
1	Me	H	n-Bu	76
2	Me	H	iso-Pr	71
3	Me	H	PhCH ₂ CH ₂	56
4	CH ₂ CH ₂ CH=C(CH ₃) ₃ H		Et	63
5	Me	Me	iso-Pr	88

(表 10, Run 5)²⁶⁾。

この反応は、ヒドロアズレノールやヒドロインデノール誘導体の合成に応用することができる(スキーム 15)。

反応の基質としてスチレンを用いると、立体選択的にフェニルシクロプロパノール誘導体が得られた(スキーム 16)²⁴⁾。

この反応は、一段階でシクロプロパノール骨格が得られる点で有機合成上重要なだけでなく、立体選択的に反応が進行する点で反応機構的にも興味深い。表 11 に若干の例を示す。

Table 11 Coupling of styrene and esters.

Run	R ¹	R ²	Yield (%) ^a
1	H	Me	71
2	H	Et	67
3	H	iso-Pr	55
4	Me	Me	94

a) Isolated yields.

フェニルシクロプロパノール類の立体選択的な合成はこれまで確立されておらず、したがって、フェニルシクロプロパノール類の反応性についてはほとんど未知であった。そこで、上述の反応により得られるフェニルシクロプロパノール類の反応を検討した結果、例えば、アルカリまたは酸触媒によりシクロプロパン環のそれぞれ異なった部分が切断され、対応するケトンが生成すること、また、無触媒で酸素と反応して環状の過酸化物を与

えることを見いだした(スキーム 17)。

上述の反応は、天然物である *ar*-dihydroturmerone および curcumone の合成に応用できる(スキーム 18)。

5. ベンゼン環の電極還元反応^{27,28)}

ベンゼン環はその還元電位が -3 V vs. SCE 以上であり、通常の条件下で電極還元することは容易ではない。ところが、Mg を CRE に用い、水素源として *t*-BuOH の存在下に還元すると高収率で対応するシクロヘキサジェン誘導体が得られる(スキーム 19)。代表的な結果を表 12 に示すように、種々の電子供与性置換基を有する還元電位の高い芳香族化合物を高収率で対応するシクロヘキサジェン誘導体に還元することができる。

Scheme 19

この反応は、Birch 還元のように危険性の高いアルカリ金属を用いることなく、穏和な条件下で対応するジェンを合成できる点で有機合成上有用である。

また、*t*-BuOD の共存下に電極還元を行うと、位置選択的に重水素化されたジェンが高い重水素化率かつ高収率で得られる(表 13)。これまで重水素化されたジェンの一般的な合成法は確立されていないため、上述の方法は有機合成上興味深いと考えられる。

この反応を利用すると、重水素化されたテルペン類が容易に合成できる(スキーム 20)。

非ベンゼン系芳香族化合物も還元電位が高く、通常の EOC の条件下では還元することが困難であるが、CRE を用いることにより容易に還元することができる。例えば、アズレン類を Mg 電極を用いて電極還元すると還元二量化反応が進行する(スキーム 21)²⁹⁾。

Table 12 Electroreduction of aromatic compounds.

Run	Substrate	Product	Yield (%)	Run	Substrate	Product	Yield (%)
1			80	4			84
2			83	5			91
3			94	6			80

Table 13 Synthesis of deuterated dienes.

Substrate	Product	D%	Yield (%)	Substrate	Product	D%	Yield (%)
		~100	50			~100	45
		~100	70			~100	79
		~100	80			~100	67

Scheme 21

6. CRE の作用機構

CRE を用いた電極還元反応の機構は、CRE として用いる金属や反応の種類により異なっているため、現在のところ不明な点が多い。しかし、最近の研究により CRE として Zn や Mg を用いた場合の作用機構が一部明らかにされている。

6.1. CRE による活性金属の生成

CRE として Zn, Mg, Al 等の金属を用いた高効率の炭素-炭素結合形成反応として、有機ハロゲン化物のカルボニル化反応(スキーム 22)や³⁰⁾、カルボニル化合物への付加反応(スキーム 23)²⁾が報告されている。

Scheme 22

Scheme 23

これらの反応の中で、特に Zn を CRE として用いた有機ハロゲン化物のカルボニル化合物への付加反応の機構が詳細に検討された結果、Zn イオンの電極還元により生成する活性 Zn が反応を進行させていることが明らかになった³¹⁾。この電解生成 Zn(EGZn)は、市販の Zn や既知の方法で活性化した Zn とは異なった反応性を有しており、例えば、EGZn を用いるとスキーム 24 に示す反応を高収率で行うことができる³²⁾。

Scheme 24

6.2. CRE の電子移動触媒としての作用

Mg を CRE に用いた場合には、Zn の場合のように活性 Mg の生成は認められなかった。そこで、脂肪酸エステルの電極還元反応(スキーム 1)を基本反応に用いて Mg の作用機構に関する若干の検討を行った。

前述のように、脂肪酸エステルを還元するためには Mg を CRE として用いることが必要であったが、この反応を詳細に検討した結果、陰陽極に Pt を用いた場合でも触媒量の Mg イオンを共存させることで脂肪酸エステルが電極還元されスキーム 25 の反応が効率よく進行することが明らかになった³³⁾。

この反応は、陽極上で溶媒の THF が酸化されたカチオン中間体を生じ、さらに、陰極上ではエステルがアルコールに還元されるという両極反応により進行していると考えられ、Mg イオンが存在すれば Pt 電極を用いてもエステルが還元されることを示している。

このような共存イオンの働きについては、最近、筆者らの研究室で、ランタノイド金属イオンが Mg イオンと同様の効果を発揮し、触媒量のランタノイドイオン存在下でもスキーム 25 の反応が進行することが明らかになった(表 14)³⁴⁾。

Table 14 Reduction of aliphatic esters^{a)}.

Run	Lanthanoid Metal Salts ^{b)}	Product (%)
1	SmCl ₃ · 6H ₂ O (0.1)	77
2	SmCl ₃ · 6H ₂ O (0.01)	64
3	EuCl ₃ · 6H ₂ O (0.01)	50
4	YbCl ₃ · 6H ₂ O (0.01)	72

a) R=C₉H₁₉. b) Equiv. based on ester.

Scheme 25

Scheme 26

これら Mg イオンやランタノイドイオンの作用機構については、まず、スキーム 26 に示す間接電極還元系の電子移動担体(メディエーター)としての働きが考えられる。

特に、ランタノイド類の場合には低原子価金属イオンが溶液中に安定に存在し、この低原子価金属が化学的にも高い還元力を有していることはよく知られており、これが還元活性種(M_{red}^*)として働いている可能性がある。しかしながら、最も還元力の強い Sm(II)を用いても脂肪酸エステルを還元することはできないことに加え、表 14(Run 4)に示すように、Sm より還元力の劣ると考えられる Yb を用いた場合に最も収率よくエステルが還元されることなどから、活性種(M_{red}^*)の正体が不明なことも含め、作用機構がメディエーター系形成に基づくものであるという明確な結論には至っていない³⁵⁾。

一方、Mg イオンやランタノイドイオンがルイス酸として興味深い反応性を有し、電子移動触媒として特異な作用を示すことが、最近報告されている^{36,37)}。CRE においても、溶出する金属イオンがこの種のルイス酸触媒として働き、電極からの電子移動の効率を飛躍的に向上させている可能性も考えられ、この電子移動触媒としての作用機構および上記の電子移動担体(メディエーター)としての作用機構、さらにはこれらの複合過程の可能性も含め今後の詳細な検討が待たれる。

7. おわりに

以上のように、CRE を用いることにより、有機合成の新しい分野を開拓することができる。CRE として機能する金属は Mg, Al, Zn 以外にも数多く存在すると考えられる。今後それぞれの金属の特性を有効に利用した反応性電極が開発され、有機合成化学に貢献することが期待できる。

(平成 8 年 2 月 22 日受理)

文 献

- 1) J. Chaussard, J.C. Folest, J. Nedelec, J. Perichon, S. Sibill, M. Troupel, *Synthesis*, **1990**, 369
- 2) 徳田昌生, *DENKI KAGAKU*, **60**, 9 (1992)
- 3) R.D. Little, N.L. Weinberg, "Electroorganic Synthesis", Marcel Dekker, Inc., New York (1991)
- 4) 徳田昌生, 杉野目 浩, 化学と工業, **43**, 44 (1990)
- 5) T. Shono, H. Masuda, H. Murase, M. Shimomura, S. Kashimura, *J. Org. Chem.*, **57**, 1061 (1992)
- 6) D. Belotti, J. Cossy, J.P. Pete, C. Portella, *J. Org. Chem.*, **51**, 4196 (1986)
- 7) 脂肪酸エステルは、Rieke の Mg を用いても還元することはできない。Rieke の Mg については、例えば、R.D. Rieke, H. Xiong, *J. Org. Chem.*, **56**, 3109 (1991)
- 8) 電極還元的に発生する溶媒和電子による Birch 型の還元が報告されている。J.C. Chaussard, A. Combellas, A. Thiebault, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 1173 (1987)
- 9) S. Kashimura, Y. Murai, M. Ishifune, H. Masuda, H. Murase, T. Shono, *Tetrahedron Lett.*, **36**, 4805 (1995)
- 10) M. Heintz, M. Devaud, H. Hebri, E. Dunach, M. Troupel, *Tetrahedron*, **49**, 2249 (1993)
- 11) S. Kashimura, M. Ishifune, T. Tanaka, T. Shono, *67th Annual Meeting of Chem. Soc. Japan*, Abstract, p.1335 (1994)
- 12) S. Kashimura, Symposium on Novel Aspect of Electrogenenerated Active Species and their Reaction, Abstract, p.17 (1994)
- 13) T. Shono, S. Kashimura, M. Ishifune, R. Nishida, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 1160
- 14) T. Shono, S. Kashimura, H. Murase, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 896
- 15) E. Hengge, H. Firgo, *J. Organomet. Chem.*,

- 212, 155 (1981)
- 16) C. Birian, M. Bordeau, P. Pons, M.P. Leger, J. Dunogues, *J. Organomet. Chem.*, **382**, C17 (1990)
 - 17) A. Kunai, T. Kawakami, E. Toyoda, M. Ishikawa, *Organometallics*, **10**, 893 (1991)
 - 18) (a) M. Unezawa, M. Takeda, H. Ichikawa, T. Ishikawa, T. Koizumi, T. Nonaka, *Electrochemica Acta*, **36**, 621 (1991); (b) M. Umezawa, H. Ichikawa, T. Ishikawa, T. Nonaka, *DENKI KAGAKU*, **59**, 421 (1991)
 - 19) A. Kunai, T. Kawakami, E. Toyoda, M. Ishikawa, *Organometallics*, **10**, 2001 (1991)
 - 20) S. Kashimura, T. Shono, M. Ishifune, *61st Annual Meeting of Chem. Soc. Japan*, Abstract, p.1159 (1991)
 - 21) S. Kashimura, T. Shono, R. Nishida, S. Kawasaki, *65th Annual Meeting of Chem. Soc. Japan*, Abstract, p.68 (1992)
 - 22) 庄野達哉, 機能材料, **12**, 1 (1992)
 - 23) 庄野達哉, 西田亮一, 化学と工業, **45**, 1107 (1992)
 - 24) T. Shono, M. Ishifune, H. Kinugasa, S. Kashimura, *J. Org. Chem.*, **57**, 5561 (1992)
 - 25) M. Yang, M. Ando, K. Takase, *Tetrahedron Lett.*, **1971**, 3529
 - 26) 2,3-ジメチルブタジエンと Rieke の Mg との反応により対応する Mg 錯体が生成することが報告されている。H. Xiong, R.D. Rieke, *J. Org. Chem.*, **54**, 3247 (1989)
 - 27) S. Kashimura, T. Shono, H. Masuda, K. Hirata, T. Furuse, *65th Annual Meeting of Chem. Soc. Japan*, Abstract, p.70 (1993)
 - 28) S. Kashimura, T. Shono, M. Ishifune, T. Furuse, H. Masuda, *15th Electroorganic Chemistry Conference*, Abstract, p.30 (1993)
 - 29) S. Kashimura, T. Shono, M. Ishifune, *International Symposium on Organic Reactions Taiwan*, Abstract, p.30 (1993)
 - 30) M. Tokuda, T. Kabuki, Y. Katoh, H. Sugimoto, *Tetrahedron Lett.*, **36**, 3345 (1995)
 - 31) M. Tokuda, "Novel Trend in Electroorganic Synthesis" ed. by S. Torii, Kodansha Ltd., Tokyo, p.241 (1995)
 - 32) M. Tokuda, N. Mimura, T. Karasawa, H. Fujita, H. Sugimoto, *Tetrahedron Lett.*, **34**, 7607 (1993)
 - 33) S. Kashimura, M. Ishifune, H. Ishida, T. Shono, "Novel Trend in Electroorganic Synthesis" ed. by S. Torii, Kodansha Ltd., Tokyo, p.133 (1995)
 - 34) S. Kashimura, Y. Murai, M. Ishifune, H. Ishida, C. Washika, T. Shono, *International Chem. Congress of Pacific Basin Soc.*, Abstract, 1071 (1995)
 - 35) 柏村成史, 石船 学, 村井義洋, 科学と工業, 印刷中 (1996)
 - 36) J. Otera, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4028 (1991)
 - 37) S. Fukuzumi, T. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 11600 (1993)

徳山科学技術振興財団 研究助成

助成の対象：無機材料，有機材料，高分子材料，複合材料，その他の材料の分野で，新規材料開発の基礎ならびに応用を指向する独創的な研究。大学等に常勤する 45 歳未満の研究者。

助成金額：1 件最高 200 万円（15 件程度） 応募締切日：11 月 15 日

連絡先：150 渋谷区渋谷 3-3-1 渋谷金王ビル（財）徳山科学技術振興財団 ☎03-3499-8483