

氏 名	こん どう じゅん いち 近 藤 淳 一
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 2661 号
学位授与の日付	平成 18 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	工学研究科材料化学専攻
学位論文題目	Studies on Oxidation Reaction of α -Silylcarbon Species with Molecular Oxygen (分子状酸素を用いた α -シリル置換炭素活性種の酸化的変換反応に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教授 大 塚 幸 一 郎 教授 檜 山 爲 次 郎 教授 吉 田 潤 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、酸化剤として分子状酸素を用いる有機ケイ素化合物の新規酸化的変換法の開発を目的として行った、一連の研究をまとめたものである。具体的には、序章および第 1 章から第 6 章までの 7 章で構成され、 α -シリル炭素活性種の効率的発生法の開発および、それらの分子状酸素との反応に関する研究について述べている。

序章では、分子状酸素の基本的性質ならびに、酸化剤や酸素導入反応剤としてこれまでに開発されてきた有機化合物の変換反応例について挙げている。加えて、有機金属反応剤の酸素との反応およびその合成的利用について触れている。

第 1 章では、 α -シリル炭素銅種が分子状酸素との反応によりカルボニル化合物へ変換される現象の一般化について検討した結果について述べている。系中で調製したりチウムジシリルカルベノイドに対し、化学量論量のグリニャール反応剤とシアン化銅(Ⅰ)を連続的に加え、反応させることで銅上でのアルキル基の 1,2-転位反応が進行し、1,1-ジシリルアルキル銅種を効率的に、そして多種多様に調製できることを見出した。得られた銅種は塩化アンモニウム水溶液共存下で空気と反応させることで、収率よくアシルシランへと導くことができた。一方密度汎関数法を用いた反応機構解析により、この銅種と酸素分子との反応により生成するペルオキシド中間体上でのケイ素の転位反応がアンモニウムイオンにより促進されることを明らかにした。

第 2 章では、 α -シリル炭素ラジカルの空気酸化によるカルボニル化合物への変換反応について述べている。すなわち系中で発生させたシリル基置換炭素ラジカルを、分子状酸素との反応によりペルオキシド中間体としたのち、第 1 章で示したようなケイ素の転位反応を経由して、アルデヒドやケトン類へと変換する。具体的には、ビニルシランとヨウ化アルキルから原子移動型ラジカル付加反応により、炭素ラジカルの前駆体である 1-シリルアルキルヨードを合成した。トリエチルボランを開始剤とし、次亜リン酸とピリジン存在下ベンゼン中室温でこれらヨウ素化物のラジカル条件下での空気酸化をおこなったところ、対応するアルデヒドに収率よく変換できることを明らかにした。さらに、塩化アンモニウム水溶液中、 α 位置換型ビニルシランとヨウ化アルキルを出発原料とし、タンデム型ラジカル付加-空気酸化反応によるケトンのワンポット合成法を開発した。これらの手法は、ビニルシラン類の新規利用法を提示するものである。

第 3 章では、銅カルベノイドからのビニルグリニャール反応剤の 1,2-転位を利用したアリル銅反応剤の調製法と、各種求電子剤との反応について述べている。具体的には、リチウムジシリルカルベノイドに対しビニルグリニャール反応剤とシアン化銅(Ⅰ)を作用させると、一つ増炭された 1,1-ジシリルアリル銅種が簡便に調製できることを示した。またこれらのアリル型銅反応剤は、種々の求電子剤と γ 位で選択的に反応して、1,1-ジシリルアルケン類を収率よく与えた。

第 4 章では、本論文での空気酸化法においてのみならず、有機合成化学的に重要である α -シリルカルバニオンの広範な調製法の開発を目的として行った研究について述べている。シリルジクロロカルベノイドに対して各種有機銅反応剤を用いてアルキル基の 1,2-転位反応をおこし、2 官能基化された銅種を選択的に調製するというものである。種々の検討の結果、使用する銅塩および導入する有機基の対カチオン(リチウムやマグネシウム)の組み合わせの適切な選択により、ジハロカ

ルベノイドの連続的2官能基化反応を制御する方法を確立した。

第5章では、リチウムホスフィドを用いた銅カルベノイドのホスフィン化反応について述べている。通常一価銅のダミー配位子として用いられるリンアニオンは有機銅の熱的安定性および反応性を改善する目的で用いられ、それ自身は反応に直接は関与しない。しかしこの反応系では、アート型銅中心での1,2-転位反応によって、リンアニオンが基質に導入されることを見出した。この手法を用いて合成できる、三価の α 位ジシリル置換メチルジフェニルホスフィンは、空气中で安定でかつ立体的に嵩高く電子豊富な配位子として種々の遷移金属触媒反応の配位子として利用できることを明らかにした。

第6章では、第1章で用いた α , α -ジシリルカルバニオンの、一つのケイ素をホウ素に置換した α -ボリル- α -シリルカルバニオンを取り上げ、分子状酸素との反応について述べている。具体的には、まずリチウムボリルシリルカルベノイドに対して各種グリニャール反応剤とシアン化銅を作用させることで、ボリルシリルアルキル銅種を調製できることを見いだした。この銅種は酸素分子との反応後、ペルオキシ中間体からのホウ素の選択的脱離を経て収率よくアシルシランへ変換された。出発原料のシリル基を広く選ぶことができるこの方法はアシルシラン合成法を拡張するものである。

論文審査の結果の要旨

本論文は、原子効率に優れ環境負荷の小さい酸化剤である分子状酸素を用いて有機ケイ素化合物を酸化的に変換する新規方法の開発を目的として行った一連の研究をまとめたものである。得られた主な成果は次のとおりである。

1. リチウムジシリルカルベノイドに対し各種グリニャール反応剤とシアン化銅(I)を作用させることにより、簡便かつ効率的に α -シリルアルキル銅種を調製できることを見いだした。これらの銅種は塩化アンモニウム水溶液共存下空気と反応することによって、収率よくアシルシランに変換された。反応機構は有機-水2相系での銅種と酸素分子との反応により、まずペルオキシ中間体が生成し、その後ペルオキシ末端側での水酸基の脱離が起こるとともにシリル基がもうひとつの酸素原子上に転位し、生成系に至ると考えられている。またこの新規な機構は密度汎関数法を用いた計算によって支持されている。
2. ビニルシランとヨウ化アルキルから合成した α -シリルアルキルヨードをラジカル条件下、空気酸化によって対応するアルデヒドに変換できることを明らかにした。また α 位置換ビニルシランとヨウ化アルキルを用いて、ラジカル付加と空気酸化を水中で連続的に行うことでケトンのワンポット合成法を開発した。先に述べた炭素アニオンと同様、炭素ラジカルも空気酸化によってカルボニル化合物へ変換できることを明らかにした。
3. リチウムボリルシリルカルベノイドに対して各種グリニャール反応剤とシアン化銅を作用させることにより、ボリルシリルアルキル銅種が調製できることを見いだした。この銅種は酸素との反応後、ホウ素の選択的脱離を経て収率よくアシルシランへ変換できる。この方法はアシルシランの新しい合成法を提供するものである。

本論文は、有機反応化学や有機金属化学のみならず広く材料化学の分野で有効な有機ケイ素化合物の調製法ならびに変換法を数多く発見したものであり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成18年2月17日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。