

氏 名	まえ だ ひろ ふみ 前 田 博 文
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2079 号
学位授与の日付	平 成 13 年 5 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 物 質 エ ネ ル ギ ー 化 学 専 攻
学位論文題目	Novel Intramolecular Rearrangements of Functionalized Silyllithiums (官能性シリルリチウム化合物の新規分子内転位反応)

論文調査委員 (主 査) 教 授 玉 尾 皓 平 教 授 檜 山 爲 次 郎 教 授 吉 田 潤 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、主に官能性シリルリチウム化合物における新規分子内転位反応の開発と立体選択性について詳細な検討をおこなった結果をまとめたものである。本論文は6章から成っており、第1章から第4章まで表題の官能性シリルリチウム化合物における新規分子内転位反応について述べられている。また、第5章ではジ(アミノ)シリルリチウムのケイ素上の立体配置の安定性について、第6章では光学活性ケイ素化合物の新規合成法について述べられている。

第1章は、1級および2級アリルアルコール誘導体を用いた [2, 3]-シラ-Wittig 転位の開発について述べている。ここでは [(アリルオキシ) シリル] スタンナンのケイ素上にかさ高いメシチル基を導入し、ケイ素原子まわりを立体的に保護することで、スズ-リチウム交換反応の高効率化を達成している。1級および2級アリルアルコールから誘導した [(アリルオキシ) ジメシチルシリル] スタンナンをを用いると、[2, 3]-シラ-Wittig 転位が進行して、対応するアリルシランが高収率で得られた。

第2章では、[(*sec*-アリルオキシ) シリル] リチウムからシクロプロピルシランの立体選択的合成(シクロプロパン化反応)について述べている。オレフィン末端にフェニル基を有するシリルリチウムにおいて、オレフィンへの分子内付加(シリルリチオ化)とそれに続く環化反応が進行し、シクロプロピルシランが単一のジアステレオマーとして生成した。また、シリルリチウムとオレフィンの分子内反応における位置選択性は、分子軌道計算からオレフィン末端の置換基の電子的効果として説明した。

第3章では、光学活性アリルアルコールから誘導した光学活性 [(*sec*-アリルオキシ) シリル] リチウムの分子内転位反応における不斉転写について述べている。[2, 3]-シラ-Wittig 転位において、基質のアリル炭素上の不斉は新しく生成する不斉炭素へとほぼ完全に転写され、その立体配置は基質のオレフィン部分の幾何異性に依存した。シクロプロパン化反応においては基質のアリル炭素上の不斉はシクロプロパン環の3つの不斉炭素へと完全に転写され、その立体配置は基質のオレフィン部分の幾何異性には依存しなかった。これらの結果をもとに、立体選択性発現の機構について詳細に議論している。

第4章は、*sec*-アリルオキシおよび *sec*-プロパルギルオキシ-シリルリチウム化合物の分子内転位反応における置換基効果について述べている。オレフィン末端あるいはアセチレン末端に様々な置換基を有する [(*sec*-アリルオキシ) シリル] リチウムおよび [(*sec*-プロパルギルオキシ) シリル] リチウムにおいて、[2, 3]-シラ-Wittig 転位と分子内付加の2つの反応様式が存在した。これらの反応の位置選択性はいずれも置換基による電子的効果として分子軌道計算から説明された。

第5章は、アミノ基を有するシリルリチウム化合物のケイ素上の立体配置の安定性について述べている。ケイ素上の2個の窒素原子を炭素鎖で架橋した環状ジ(アミノ)シリルリチウム化合物を合成し、その温度可変 ^1H NMR を測定した。その結果、ケイ素上の立体配置は THF 中110°C 付近において安定であった。このように、官能性シリルリチウム化合物のケイ素上の立体配置の安定性が初めて明らかにされた。

第6章は、光学活性アミノ基をもつ(アミノ)フルオロシランの光学分割とエピメリ化について述べている。光学活性ア

ミンとプロキラルなジフルオロシランとの反応により、(アミノ)フルオロシランがジアステレオマー混合物として得られた。このジアステレオマー混合物はニトロメタンにより、容易に光学分割された。また、ジアステレオマー混合物に触媒量のフッ化銀を添加するとエピメリ化が進行し、片方のジアステレオマーが効率良く得られた。得られた光学活性(アミノ)フルオロシランとメチルリチウムとの反応、およびそれに引き続く脱アミノフッ素化反応はそれぞれ立体特異的に進行し、光学活性フルオロシランを生成した。

論文審査の結果の要旨

本論文は、主に官能性シリルリチウム化合物における新規分子内転位反応の開発と立体選択性について詳細な検討をおこなった結果をまとめたものである。得られた成果は次の通りである。

1. ケイ素原子上へのメシチル基の導入により、1級および2級アリルアルコールより誘導した[(アリルオキシ)シリル]リチウムを用いて[2, 3]-シラ-Wittig転位の開発に成功した。
2. オレフィン末端にフェニル基を有する[(アリルオキシ)シリル]リチウムにおいて、シクロプロピルシランが生成するシクロプロパン化反応という新しい様式の分子内反応を見いだした。
3. 光学活性アリルアルコール誘導体を用いることで、[2, 3]-シラ-Wittig転位とシクロプロパン化反応において不斉転写が達成されることを見いだした。また、立体選択性発現の機構を明らかにした。
4. オレフィン末端に様々な置換基をもつアリルアルコール誘導体やプロパルギルアルコール誘導体を用いた反応をおこなうことで、反応の位置選択性が置換基の電子的効果として説明できることを明らかにした。

以上のように本研究により、官能性シリルリチウム化合物の分子内転位反応が新たに確立された。

さらに、ケイ素上にアミノ基を有する化合物を用いて、以下の成果も得ている。

5. 環状構造を有するジ(アミノ)シリルリチウムを用いて、ケイ素上の立体配置の安定性を初めて明らかにした。
6. 光学活性アミンを用いることで、光学活性ケイ素化合物の簡便な新規合成法の開発に成功した。

このような研究は、今後の有機ケイ素化合物の合成や反応に関する研究において基礎的かつ極めて重要な知見を提供するものであり学術上、實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13年4月23日、論文内容とそれに関連した事項について試問をおこなった結果、合格と認めた。