

氏 名	芳 野 英 明
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2660 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 the Structure of <i>gem</i> -Dizinc Compounds and Their Reactions (<i>gem</i> -二亜鉛種の構造と反応に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 大 寫 幸 一 郎 教 授 檜 山 爲 次 郎 助 教 授 松 原 誠 二 郎

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、THF 中ジハロ化合物を亜鉛粉末により還元して得られる、同一炭素上に2つの炭素-亜鉛結合を有する *gem*-二亜鉛種に関して、その溶液中での構造を解析し、その構造および反応性に基づいた新規分子変換反応を開発した結果をまとめたものであって、序論および5章からなっている。

序論では、有機亜鉛および *gem*-二亜鉛種の化学について歴史的背景を述べ、本論文の要旨がまとめられている。

第1章は、*gem*-二亜鉛種の溶液中での構造解析について述べている。Grignard 反応剤に代表される有機金属種は通常、化学式で示されるような単純な構造ではなく、Schlenk 平衡により多量体として溶液中で存在している。二亜鉛種は、濃縮すると Schlenk 平衡が移動して構造に変化が生じるため、調製したままの THF 溶液で解析する必要がある、単結晶回析のような厳密な解析をすることは不可能である。そこで、中性子散乱および X 線異常散乱を用いて溶質のおよその大きさを見積もることで、会合状態を解析している。その結果より、この二亜鉛種の分子の大きさは10 Å 以下と非常に小さく、Schlenk 平衡による多量化が進行していないことを確認している。また、溶媒を THF から、より配位能の高い THT に交換することで二亜鉛種分子のサイズがより小さくなり、Schlenk 平衡を阻害する効果があるとともに二亜鉛種の反応性を高めていることを明らかにしている。

第2章は、二亜鉛種を用いたカルボニル化合物のメチレン化反応について述べている。この二亜鉛種は単独でアルデヒドと反応してアルケンを与える。また、 α -アルコキシケトンに対しても、キレーション効果により単独で反応する。しかしながら、単純ケトンに関しては四塩化チタンの存在が必須とされてきた。従来の Barbier 型で行われた手法で再現性に問題があったのは、生成した *gem*-二亜鉛種および亜鉛により還元されたチタン塩が反応に大きく関与していることが原因であると考えられるため、チタン塩の検討を行い、四塩化チタンをヘキサメチルジシランで還元して得た、 β -三塩化チタンを用いると効率よくメチレン化が行えることを明らかにしている。また、TMEDA を添加することで、エステルメチレン化が進行することも見いだしている。チタン塩を用いない方法として、THT およびイオン性液体を添加することで、加熱条件下で二亜鉛種を Schlenk 平衡による構造変化を起こすことなく、構造を安定化し、単純ケトンのメチレン化を行えることを明らかにしている。さらには、これらカルボニル化合物の反応性の差を利用し、官能基選択的なメチレン化を行えることを見いだしている。

第3章は、二亜鉛種と二種類の求電子剤との段階的なカップリング反応について述べている。遷移金属触媒存在下、1段階目としてアリルハライド、アリールハライド、ビニルハライドをそれぞれカップリングさせることで、系中有機モノ亜鉛種が生成し、2段階目としてアリルハライドや酸クロリドを用いて2種の求電子剤をメチレン鎖で連結できることを見いだしている。また、 α 位にメチル基が置換した二亜鉛種とキラル配位子を用いることで、1段階目のカップリングで非対称化を起こし、系中有機キラルなモノ亜鉛種を生成させ、2段階目のカップリングにより不斉四級炭素を構築できることを見いだしている。

第4章は、アリールシランの脱アリール化における置換基による加速効果について述べている。アリールシランのアリール基にメトキシ基を導入することで、酸に敏感なアリールシランやビニルシランが分解を起こすことなく、脱アリール化が進行してフッ化シリル化合物が得られることを見いだしている。このフッ化シリル化合物は玉尾酸化によりアルコールに変換でき、また、檜山カップリングにより新たに炭素-炭素結合を形成することができるため、有機合成上有用な中間体であり、この反応は有用な合成ルート的一端を担っていると言える。

第5章は、フッ化水素をアニオン部位に含むイオン性液体を用いたフッ素化反応について述べている。有機化合物にフッ素原子を導入する、従来用いられてきたフッ素化剤は危険が伴い、取り扱いに注意を要するものであった。使い勝手が向上した様々なフッ素化剤が開発されてきたが、それでもなお後処理に水を用いフッ化水素が発生する危険性を伴う。本章では、フッ化水素をアニオン部位に含むイオン性液体を用いることで、生成物の単離を容易にし、水を後処理に用いないフッ素化反応の開発を行っている。アルケンのハロフッ素化反応では高収率かつ位置選択的に生成物が得られている。エポキシの開環フッ素化反応では、位置選択的、立体選択的に反応は進行しており、他のフッ素化剤で見られるようなエポキシ化合物のオリゴマーを生成することなく反応は進行している。これは、イオン性液体からフッ化水素が有機層へ徐々に放出されているためで常に低濃度のフッ化水素が存在するという穏和な環境を生み出していると考えられ、シリルエーテルの脱保護では、シリルエーテルのみが選択的に脱シリル化できることを見いだしている。

論文審査の結果の要旨

本論文では、従来用いられてきた有機亜鉛反応剤とは構造的に全く異なる、炭素上に亜鉛が二個置換した *gem*-二亜鉛種の構造解析、およびその結果をふまえた新規な分子変換反応の開発をめざした研究の成果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

1. 二亜鉛種の溶液中における構造を、中性子小角散乱、X線異常散乱、X線微細構造により解析を行った。その結果、この二亜鉛種は Schlenk 平衡によるポリメリックな構造をとっておらず、均一なモノメリック構造をとっていることが明らかとなった。
2. 二亜鉛種のテトラヒドロフラン溶液を用いるカルボニル化合物のメチレン化反応を検討した。ルイス酸として三塩化チタンを用いることによって、従来の Wittig 反応剤では困難であったエノール化しやすいケトンや嵩高いケトンに対しても収率よくメチレン化が行えることを見いだした。 α -ヒドロキシケトンを基質に用いると、キレーション効果によりチタン塩を用いることなくメチレン化が進行した。この反応性の差を利用し、官能基選択的なメチレン化が行えることを明らかにした。さらに、イオン性液体が二亜鉛種のモノメリックな構造を安定化することを見いだした。イオン性液体を用いることによって加熱条件下での反応が行えるようになり、この場合もチタン塩を加えることなく反応が進行することを明らかにした。
3. 二亜鉛種に2種類の異なる求電子剤を段階的に反応させることを検討した。求電子剤として、ビニルハライド、アリルハライド、アリールハライドを用い、遷移金属触媒存在下、2種類の求電子剤をメチレンで連結する反応を開発した。
4. ケイ素上のアリール基に置換基を導入することで脱シリル化反応を加速させ、酸で分解しやすい有機ケイ素化合物からでも玉尾酸化、檜山カップリングの前駆体であるフッ化シリル化合物が容易に得られることを見いだした。
5. フッ化水素をアニオン部位に含むイオン性液体を用いて、後処理が簡便なフッ素化反応が穏和な条件下で行えることを見いだした。

以上要するに、本論文は、*gem*-二亜鉛種という特異的な構造を持つ有機金属種を用いた新規な分子変換反応を開発したもので、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18年2月18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。