

氏 名	まる やま とも かず 丸 山 友 和
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2840 号
学位授与の日付	平 成 19 年 7 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 合 成 ・ 生 物 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Reactions of Cation Pools based on Characteristic Features of Group 14 Elements (14族元素の特性を生かしたカチオンプールの反応)
論文調査委員	(主 査) 教 授 吉 田 潤 一 教 授 檜 山 爲 次 郎 教 授 杉 野 目 道 紀

論 文 内 容 の 要 旨

近年、その多様な反応性から、有機ケイ素、有機スズ化合物の合成反応への利用が大きな注目を集めている。それらの化合物の最も重要な特性のひとつとして、酸化還元反応における反応挙動が挙げられる。たとえば、ベンジルシランやベンジルスタンナンといった化合物は容易に酸化され、対応するラジカルカチオンを生成することがよく知られている。またジスタンナンなどの金属—金属結合を持つ有機ケイ素、スズ化合物も低い酸化電位を持ち、1電子還元剤として働く例なども報告されている。

もうひとつの有機ケイ素、スズ化合物の特性として、 β 効果や γ 効果も広く有機合成反応に用いられている。有機ケイ素、スズ化合物の β 効果、 γ 効果とは、ケイ素やスズ置換基が、その β 位や γ 位のカチオンの生成を促進し、安定化する効果であり、多くの場合、置換基の脱離をとまって、C-C二重結合やシクロプロパン環を生成する。

これらの有機ケイ素、スズ化合物の興味深い特性は、そのC-M及び、M-M (M=Si, Sn) 結合の σ 軌道のエネルギーが、C-C及び、C-H結合の σ 軌道のエネルギーに比べて高いことに起因している。C-Si結合やC-Sn結合は、そのエネルギーの高さから、その σ 軌道が、隣り合った π 軌道、ヘテロ原子の非結合性軌道、あるいは空のp軌道などと相互作用することができる。その相互作用のために分子のHOMOのエネルギーが上昇による酸化電位の低下や、近接するカチオンの安定化などの現象がおきると考えられている。

一方、申請者の所属していた研究室において、カチオンプール法という方法論の開発を行ってきた。本手法は低温電解酸化の手法を用いて、非常に求電子性の高いカチオン種を不可逆的に発生させ高濃度で蓄え反応に利用できるという利点をもっている。

このような背景のもとに、本論文は、有機ケイ素、スズ化合物の特性を生かしたカチオンプールの新規な反応の開発を行った成果をまとめたものである。

本論文は2部構成になっており、第1部の第1章から第4章では14族元素の特性を用いたカチオンプールに対するラジカルの付加反応について述べている。また第2部の第5、6章では、ケイ素置換基の γ 効果を用いた新規シクロプロパン化反応について述べている。

第1章は、N-アシルイミニウムイオンに対するアルキルラジカルの付加反応を試みた結果をまとめたものである。カチオンプール法を用いて発生させたN-アシルイミニウムイオンに対し、ハロゲン化アルキルとラジカル開始剤を加えることで反応の検討を行い、ラジカル開始剤としてヘキサブチルジスタンナン1.5当量用いることにより、 -20°C 、1時間の反応条件で種々のハロゲン化アルキルから目的の付加生成物を収率良く得ることに成功した。

第2、3章では、カチオンプールに対するベンジルシランやベンジルスタンナンの反応についての検討結果を述べている。1.5当量の電解基質より発生させたカチオンプール溶液に、 -50°C の条件でフェニル基上に様々な置換基を持ったベンジルシラン、ベンジルスタンナンを加え、1.5時間反応させた。その結果、ベンジルシラン類の酸化電位が1.5V付近を境に、そ

れ以上の酸化電位を持つ基質ではほとんど反応が進行しないものの、それ以下の酸化電位を持つ基質を用いた場合では、高収率で種々のベンジル基がカチオンに対して付加した生成物を得た。また、比較的高い酸化電位を持つベンジルシランを用いた場合でも、酸化電位の低いベンジルシランやベンジルスタンナンを反応に添加することで生成物の収率が顕著に向上するという興味深い結果を得ている。

第4章は、カチオンプールとアリール（スタンニルメチル）エーテル、アリール（スタンニルメチル）チオエーテルとの反応について検討を行った結果をまとめたものである。 -50°C 、1.5時間の反応条件で、フェニル基上に様々な置換基を持つ基質を用いて、収率良く対応する生成物を得ることに成功した。また一部のアリール（シリルメチル）チオエーテルでも反応温度を 0°C まで上げることで反応が進行することを明らかにした。本反応は、カチオンプールとベンジルシランやベンジルスタンナンとの反応と同様に、ラジカル/カチオン/ラジカルカチオンを含んだ連鎖機構により進行しているということが推定される。

第5、6章ではカチオン炭素にケイ素置換基を持つ *N*-アシルイミニウムイオンに対してオレフィンを作用させることによる、ケイ素置換基の γ 効果を用いたシクロプロパン化反応について述べている。カチオンとしては、窒素の α 位に2つのケイ素置換基を持つカルバメートからカチオンプール法により発生させた *N*-アシルイミニウムイオンを用いている。ビニルシランやビニルスタンナンをオレフィンとして用い、大過剰の1,4-ジオキサンを添加して反応を行うことで、高収率、ジアステレオ選択的に、シクロプロパン化反応を行うことに成功した。また、立体選択性発現の機構を明らかにするために、反応の低温NMRを用いた観察を行った結果、*N*-アシルイミニウムイオンは反応系中で約1:1のE-Z異性体の混合物として存在し、そのうちZ体のみが選択的にシクロプロパン化反応を進行することを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

本論文は14族元素の特性を生かしたカチオンプールの反応を新規に開発した研究について記述したものであり、その概要は以下の通りである。

1. ヘキサブチルジスタンナンを促進剤とした *N*-アシルイミニウムイオンに対するハロゲン化アルキルの付加反応を新規に開発した。本反応は、ヘキサブチルジスタンナンの酸化的開裂反応によるスタンニルラジカルの発生によって開始し、スタンニルラジカルがハロゲン化アルキルからハロゲン原子を引き抜くことによりアルキルラジカルが生成し、アルキルラジカルが *N*-アシルイミニウムイオンに対して付加することによって反応が進行していることを明らかにした。
2. カチオンプールに対するベンジルシラン、ベンジルスタンナンの付加反応を開発した。本反応はベンジルシラン、ベンジルスタンナンの酸化的開裂により生成したベンジルラジカルがカチオンプールに対して付加することにより進行していることを明らかにした。また、比較的高い酸化電位のベンジルシランを用いた場合には目的生成物を得ることは困難であったが、反応系中に比較的低い酸化電位のベンジルシラン、ベンジルスタンナンを添加することにより、目的生成物の収率が飛躍的に向上するという非常に興味深い現象を明らかにした。
3. ケイ素置換基の γ 効果を利用し、カチオン炭素の α 位にケイ素置換基を持つ *N*-アシルイミニウムイオンとオレフィンを反応させることにより、ジアステレオ選択的シクロプロパン化反応を開発した。また、その立体選択性の発現の機構を検証するために、低温NMRを用いて反応を観測することにより、*N*-アシルイミニウムイオンが溶液中で1:1のE-Z異性体として存在しており、シクロプロパン化反応はそのうちZ体でのみ選択的に進行することにより選択性が発現していることを明らかにした。

以上、本論文は、14族元素化合物を用いた有機カチオンの反応に新しい可能性を示唆するものであり、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）の学位論文としての価値のあるものと認めた。また、平成19年5月26日、論文内容とそれに関連する事項について試問を行った結果、合格と認めた。