

学位論文の要約

題目 Chemistry of Si(pan), a Seven-Membered Dialkoxysilyl Unit
 (七員環状ジアルコキシシリル基 Si(pan)の化学)

氏名 一入 賢之朗

序論

アルコキシシリル基はトリアルキルシリル基と比べて高いルイス酸性を有し、アルコキシドやフッ化物などの求核剤を加えることで、反応活性種であるシリカートを容易に形成できる。よって、アルコキシシリル基は優れた反応性を示し、檜山カップリングや玉尾酸化をはじめとする、様々な反応に利用されてきた。それに加え、アルコキシシランの加水分解によって得られるシラノールは、遷移金属触媒反応におけるカップリングパートナーとしてだけでなく、生理活性分子や機能性材料の部分構造としても注目されている。そのため、シラノールの前駆体としてもアルコキシシランは重要である。このように、アルコキシシリル基は有機化学において有用であるが、アルコキシシリル基は一般に水やシリカゲルに対して不安定であるため、実験操作上の取扱いにくさが課題であった。そのため、十分な反応性を有し、かつ高い安定性を示す新たなアルコキシシリル基の開発が求められている。

このような背景のもと、所属研究室では七員環構造を有する嵩高いジアルコキシシリル基であるジオキサシレパニル基 Si(pan)を開発した。特にメチル基が置換した Si(pan)Me は LiAlH_4 や $n\text{BuLi}$ を用いるような過酷な反応条件下においても安定でありながら、フッ化銀などの適切な活性化剤存在下で変換可能である。アルコキシシリル基がこれまで抱えてきた安定性の課題を、このジオキサシレパニル基によって克服することで、アルコキシシランやシラノールの化学のさらなる発展が期待できる。このような観点から、申請者は有機化合物にジオキサシレパニル基を導入するための方法論を拡張するとともに、有機合成におけるジオキサシレパニル基の新規活用方法を探求した。以下にその詳細を述べる。

第一章 系中発生させたシリルカリウムを用いる塩化アリールと塩化アルキルのジオキサシレパニル化反応

安定性と反応性を兼ね備えたジオキサシレパニル基を有機化合物に導入する方法としては、トリアルコキシシラン MeO-Si(pan)Me に対するメトキシ基選択的なアリールリチウム

の求核置換反応と、イリジウム触媒およびヒドロシラン HSi(pan)Me を用いた C-H シリル化反応が確立されている。そしてこのシリル基の合成的有用性を一層向上させるためには、さらなる新規導入方法の開発が必要であった。そこで申請者は、アルカリ金属アルコキシドとジシランから発生させたシリルアニオンを利用するハロゲン化アリーのシリル化反応に着目し、この反応がジオキサシレパニル基の導入に適用できることを期待して、種々検討を行った。その結果、ジオキサシレパニル基を有するジシランと KOtBu をベンゼン中で反応させることで、対応するシリルカリウムが発生し、塩化アリーのシリル化反応が円滑に進行することを見いだした。この反応においてシリルカリウムを発生させる際、 KOtBu が特異的に有効であった。さらに塩化アリーに対して確立した反応条件は、塩化アルキルに対しても適用可能であり、ジオキサシレパニル基を有するアルキルシランが得られた。そして、本シリル化反応の反応機構の解析に取り組んだ。まず、ジシランと KOtBu からシリルカリウムが発生していることを確かにすべく、ジオキサシレパニル基を有するシリルカリウムの単離を行い、X 線結晶構造解析によりその構造を明らかにした。これは、ジアルコキシシリルカリウムとして、単離・結晶構造の解明が行われた初の例である。さらに、系中で発生したシリルカリウムがどのように有機塩素化合物と反応しているのか、実験的に解析を行った。その結果、塩化アリーの場合はシリルカリウムとの間で塩素-カリウム交換が進行し、アリールカリウムが発生していることを突き止めた。これにより生じたアリールカリウムとクロシランの間に求核置換反応が起こることで、目的のシリル化体が生成すると考えられる。塩化アルキルに関しても第一級塩化アルキルは $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応との競合があるものの、概ね同様の交換機構と結論した。この反応機構については、DFT 計算によってもその妥当性が支持されている。

第二章 ジオキサシレパニル基を有するテトラアルコキシシランを用いた非対称ジアルコキシジアリールシランとジアリールシランジオールの合成

テトラアルコキシシランやトリアルコキシシランに対する有機金属反応剤を用いた求核置換反応は、生成物の不安定性に加え、過剰反応によって有機基が複数導入された副生成物が生じる課題を抱えていた。申請者は、 $n\text{BuLi}$ などの有機金属反応剤に対しても高い安定性を示す Si(pan) を用いることで、これらの問題を解決できると考え、 Si(pan) 上の他のアルコキシ基について検討を行った。その結果、一つ目のアリール基の導入ではトリフルオロエトキシ基、二つ目のアリール基の導入ではメトキシ基が最適であることを見いだした。一段階目の求核置換反応において残存するトリフルオロエトキシ基は、 Et_3N と MeOH を用いることでメトキシ基に変換可能であった。この一連の手法により、非対称なジアリールジアルコキシシランを合成することに成功した。さらに、得られた生成物をジアリール

シランジオールへ変換する手法も開発した。

第三章 安定で用途が広いメトキシジオキサシレパンのトリメトキシシラン前駆体としての利用

上記の合成において経由した $-\text{Si}(\text{pan})\text{OMe}$ は、従来のトリアルコキシシリル基よりも高い安定性を有することが期待された。安定性に関する定量的な評価を行った結果、酸性および塩基性いずれの条件下においても、 $-\text{Si}(\text{pan})\text{OMe}$ は $-\text{Si}(\text{pan})\text{Me}$ よりも高い安定性を有することが明らかになった。そして $\text{ArSi}(\text{pan})\text{OMe}$ は高い安定性を有するだけでなく、檜山カップリングにおけるカップリングパートナーとして利用できる反応性も有していた。さらに $-\text{Si}(\text{pan})\text{OMe}$ は、シラントリオールの前駆体として利用される $-\text{Si}(\text{OMe})_3$ へ簡便に変換可能であった。

結論

申請者は博士後期課程において、安定性と反応性を兼ね備えたジオキサシレパニル基 $\text{Si}(\text{pan})$ の導入法および合成的利用法の拡充を行った。系中発生させたシリルカリウムを用いたシリル化反応においては、新規導入法を開発したことに加え、実験および理論計算の結果に基づいて、その反応機構を明らかにした。また、 $\text{Si}(\text{pan})$ の高い安定性に着目し、従来のアルコキシシリル基では抑制困難であった過剰反応を抑制できることや、新規トリアルコキシシリル基である $-\text{Si}(\text{pan})\text{OMe}$ の合成的有用性を見いだした。さらに、目的の有機基を導入した後に得られるジアルコキシシランやトリアルコキシシランに対して適切な反応条件を用いることで、シランジオールやトリメトキシシランを得ることに成功した。