

氏名・(本籍)	ひ の たか かず 日 野 賢 一
学位の種類	博 士 (理 学)
学位記番号	理博第1265号
学位授与年月日	平成4年3月27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	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 化学専攻
学位論文題目	Silyl-Based Lewis Acids in Solution (溶液中のシリル基盤ルイス酸)
論文審査委員	(主査) 教 授 櫻 井 英 樹 教 授 山 本 嘉 則 教 授 平 間 正 博 助 教 授 吉 良 満 夫

論 文 目 次

General Introduction

Chapter 1. Formation and Reactions of Silicenium-Ion Adducts with Ethers

Chapter 2. Intramolecular Formation of Silicenium-Ion Adducts with Ethers

Chapter 3. Formation of Silicenium-Ion Adducts with Acetonitrile. Evidence for Non-existence of the Free Silicenium Ions in Acetonitrile

Chapter 4. Formation of Silicenium-Ion Adducts with Ketones. Catalytic Role of the Adducts in the Reaction of Ketones with Nucleophiles

Chapter 5. Allylations of Carbonyl and Related Compounds Catalyzed by Silyl-Based Lewis Acids. Comparison of Lewis Acidity among Tri-, Tetra-, and Penta-Coordinate Silicon Compounds

論文内容要旨

序章

カルベニウムイオンに対応する 3 価のシリルカチオンすなわちシリセニウムイオンは、有機ケイ素反応性中間体として興味深い。シリセニウムイオンは気相中では容易に得られる化学種である。例えば、有機ケイ素化合物の Mass スペクトルでは、シリセニウムイオンがかなりの強度で観測される。しかし、溶液中もしくは固体状態でのシリセニウムイオンは、その存在が仮定されてから半世紀近くたつ現在においても、明確な証拠は得られていない。Lambert らは種々の過塩素酸シリルの、希薄溶液中での Si-O 結合の性質を詳細に検討し、0.01M 以下ではイオン化していると報告している。しかし、その測定の手段は電気伝導度、 $^{35,37}\text{Cl}$ NMR 等の間接的なものであった。一方、Olah らは、固相で過塩素酸シリルが共有結合性化合物であることを示し、また、希薄溶液中での ^{29}Si NMR スペクトルに基いて、シリセニウムイオンの生成を否定している。

ケイ素原子の高い酸素親和性等を考慮すると、溶液中シリセニウムイオンの生成と反応挙動の問題には、対アニオンの選択が重要であると考えられる。すなわち、対アニオンとして、従来用いられてきた過塩素酸イオンよりもさらに求核力の小さいアニオンを用いる必要がある。本研究では、対アニオンとしてテトラキス (3,5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル) ボラート (TFPB) を用い、溶液中シリセニウムイオンの生成を試みた。実際、遊離のシリセニウムイオンの直接観測には成功しなかったが、シリセニウムイオンがエーテルおよびアセトニトリルのような弱いルイス塩基で捕捉され付加体を与えることを、NMR スペクトルにより見いだした (スキーム 1)。このようなシリセニウムイオンの弱いルイス塩基との付加体の生成は、Lambert らにより報告された過塩素酸シリルからのシリセニウムイオンの生成を否定する証拠になる。第 1 章および第 2 章ではエーテルを、第 3 章ではアセトニトリルを、さらに第 4 章ではケトンをそれぞれルイス塩基とするシリセニウムイオン付加体の観測について報告する。またシリセニウムイオンを触媒とするいくつかの還元反応について第 4 章で示した。第 5 章では、ケイ素基盤ルイス酸を活性化剤とする反応において、ケイ素の配位数の違いによって反応がどのように変化するかを検討した。

第 1 章 シリセニウムイオンエーテル付加体の生成

まず溶液中遊離のシリセニウムイオン生成を検討した。式 1 のように、重塩化メチレン中、 Me_3SiCl と NaTFPB を反応させたが、 Me_3SiF の生成が見られるのみであった。また式 2 のように、あらかじめ、 NaTFPB と Ph_3CCl を反応させて、トリチルカチオン溶液を調製し、式 3 のように Me_3SiF と反応させた。(以降トリフェニルメチル基をトリチル基と略す。) この反応においても Me_3SiF が生成した。数種の水素シランについて同様のヒドリド引き抜き反応を行ったが、対応するフルオロシランが生成するのみであり、シリセニウムイオンはこれらの反

応条件では、安定に生成しないことが分かった。

しかし、エーテル存在下で生成させたシリセニウムイオンは、エーテル付加体として NMR により観測できた。すなわち第 1 法として式 4 のように、トリチルカチオン溶液に Et_2O と Me_3SiH を導入し約 -60°C で反応させた。第 2 法では、式 5 のように Et_2O 存在下に Me_3SiCl と NaTFPB を直接反応させた。以上 2 つの方法により生成した化学種は ^{29}Si NMR において $\delta 66.9$ ppm と通常の 4 配位ケイ素化合物よりもかなり低磁場シフトした吸収を示し **1a** に帰属された。表 1 にまとめて示したように、メチルジフェニルシリル体 **1b** およびメチルジフェニルシリル体 **1c** においてもジエチルエーテル付加体を観測した。

第 2 章 分子内エーテル付加体の生成

第 1 章で、分子間のシリセニウムイオン—ジエチルエーテル付加体の生成を明らかにした。シリセニウムイオンとエーテルとの 1 対 1 付加体であることのさらなる証拠を得るため、分子内のエーテル付加の可能な系として **2a, b** を合成した。式 6, 7 のようにトリチル TFPB による **2a, b** のヒドリド引き抜き反応を行った。また、式 9 のように **2a** と Ph_3CClO_4 との反応により過塩素酸 (3-エトキシプロピル) ジメチルシリル **4** を得た。図 1 に 3-エトキシプロピルケイ素化合物および関連化合物の ^{29}Si NMR の化学シフトをまとめて示した。本章で観測した **3a** および **3b** の ^{29}Si NMR 化学シフトは、第 1 章で述べたシリセニウムイオンジエチルエーテル付加体 **1a, b** の値と比較でき、R がメチルにおいてもフェルにおいても非常によい一致を示している。このことは、**3a, b** が環状分子内付加体として存在すること、および **1a, b** がエーテル—シリセニウムイオン 1 対 1 付加体であることを強く示すものである。一方、過塩素酸シリル **4** のケイ素の化学シフトは $\delta 38.6$ であり、これは $\text{Me}_3\text{SiClO}_4$ の $\delta 45.1$ とほぼ同じであり、置換基の違いを考慮しても、むしろ高磁場シフトしている。このことは過塩素酸シリルが共有結合性化合物であることを示している。

第 3 章 シリセニウムイオン—アセトニトリル付加体の生成

Lambert らは一連の報告で、アセトニトリル中、高希釈条件下で過塩素酸シリルがイオン化し、そのシリセニウムイオンは、アセトニトリルとは付加体を生成しないと結論付けている。本章では TFPB を対アニオンとするシリセニウムイオンのアセトニトリル中の挙動を報告する。

アセトニトリル存在下、トリチル TFPB と Me_3SiH を反応させた。その後、アセトニトリルおよび揮発性物質を留去し、重塩化メチレンに溶媒交換し NMR を測定した (式 9)。 -20°C での ^1H NMR スペクトルを図 2 に示す。アセトニトリルのメチルシグナルは遊離のアセトニトリルに比べ低磁場シフトしており、シリセニウムイオン—アセトニトリル付加体の生成を示している。 -30°C での ^{13}C NMR スペクトルを図 3 に示す。数回の試行にもかかわらず、過剰のアセトニトリルを完全に留去することはできなかった。表 4 に示したようにアセトニトリルおよびト

リメチルシリル部分の化学シフトは、両者の濃度比により変化した。すなわちアセトニトリルとトリメチルシリルの比が小さくなるに従い、 ^{29}Si NMR の化学シフトは大体低磁場シフトした。そこで1対1付加体の ^{29}Si NMR 化学シフトを約 40 ppm と予想した。以上のようにシリセニウムイオンとアセトニトリルとの強い相互作用を明らかにし、このような溶液中での遊離のシリセニウムイオン存在を否定した。

第4章 シリセニウムイオン-ケトン付加体の生成とその触媒作用

式10に示したように、ベンゾフェノン存在下で Me_3SiCl と NaTFPB を反応させ ^{29}Si NMR スペクトルを観測した。52.3 ppm のシグナルをベンゾフェノン付加体 **5a** に帰属した。

式11のように、触媒量の塩化トリチルおよび NaTFPB の存在下、ベンゾフェノンおよび Et_3SiH を反応させ、ジフェニルメタンを87%収率で単離できた。式12のシクロドデカノンの還元反応では、従来の還元的カップリング反応により期待されるエーテルではなく α 位水素の脱離をともなう還元反応が進行し、シクロドデセンが収率91%で単離された。また式13のように、 β -脱離の不利な2-アダマンタノンの還元反応では、アダマンタン、2-アダマンチルアルコール、およびジ(2-アダマンチル)エーテルの混合物が得られた。この反応では用いるヒドロシランの量によって生成物の比が変化した。シリルトリフラートを触媒とする、同様な2-アダマンタノンの還元では、エーテルのみが定量的に生成すると、Olahらにより報告されている。

スキーム2に示したように式11~13の反応では、まず、トリメチルシリセニウムイオンとケトンとが先に NMR で観測したケトン付加体 **5** を生成する。**5** はヒドロシランとの段階的もしくは協奏的な反応により、ビスシリルオキシニウムイオン型の **6** のような鍵中間体を生成する。対アニオンを TFPB としたシリセニウムイオンがルイス塩基性の小さいシリルエーテルにも付加でき、**6** を生成したと考えられる。**6** はケトンの置換基の性質によりいくつかの生成物を与える。

第5章 シリル基盤ルイス酸を活性化剤とするアリル化反応

現在有機合成に使用されているケイ素基盤ルイス酸は、3配位シリセニウムイオン、4配位シラン、および5配位シリカート型の3種に分類することができる。ケイ素基盤ルイス酸を活性化剤とする反応において、配位数の違いによって反応性がどのように変化するかを検討した。

式14のように、シリル TFPB 触媒存在下大過剰のアリルシランを用いベンジルシリルエーテルのアリル化を行い4-フェニルブテンを70%の収率で得た。これは既に報告されている、 TiCl_4 をルイス酸とするベンジルメチルエーテルのアリル化が、進行しないことと対照的であり、シリル TFPB のルイス酸性の強さが示された。

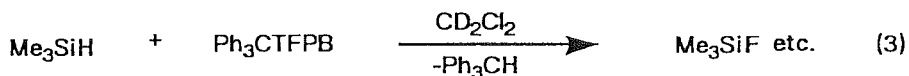
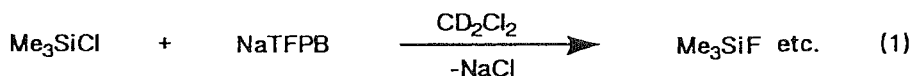
クロチルトリフルオロシランはフッ化セシウムとの反応によって5配位ケイ素種を生成する。この5配位クロチルシリカートは、アルジミンとの反応で位置特異的かつ立体選択的にクロチル化生成物を与えることが分かった(式15, 16)。この選択性はスキーム3のように、主に

いす型 6 員環状遷移状態を經由し反応が進行するためと考えられる。スキーム 4 のように 5 配位クロチルシリカートがアリル求核中心を有すると共に 5 配位ケイ素のルイス酸性を有していることが分かった。ケイ素の配位数を変化させることにより目的に応じたケイ素基盤ルイス酸を設計できる可能性が示された。

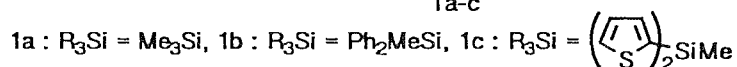
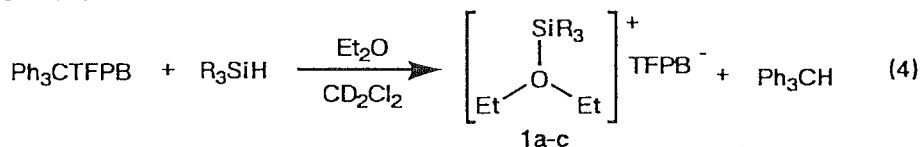
Scheme 1



Base; ether (Chaps. 1 and 2), nitrile (Chap. 3), ketone (Chap. 4).



Method 1



Method 2

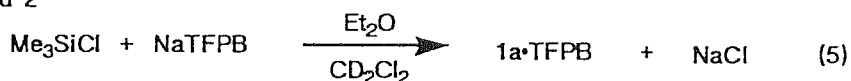
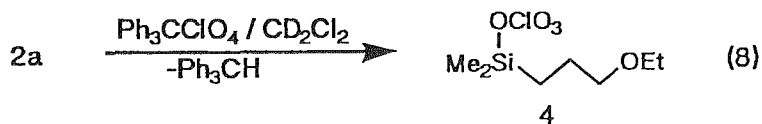
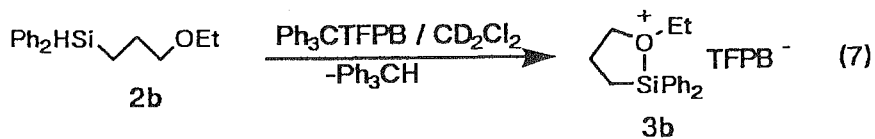
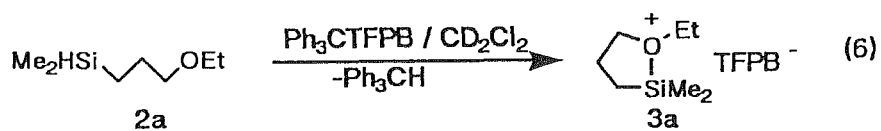


Table 1. NMR Chemical Shifts for Silicenium-Ion Adducts with Diethyl Ether (1a-c)

R_3Si		NMR Chemical Shifts / δ (CD_2Cl_2) ^{a)}		
		^{29}Si	^{13}C (Me)	^1H (Me)
Me_3Si	(1a)	66.9 ^{b)} [-15.5]	-1.1 ^{b)} [-3.4]	0.61 ^{d)} [0.08]
Ph_2MeSi	(1b)	38.0 ^{c)} [-17.4]	-4.5 ^{d)} [-5.3]	1.23 ^{c)} [0.74]
$\left(\begin{array}{c} \text{C} \\ // \quad \backslash \\ \text{S} \end{array} \right)_2 \text{SiMe}$	(1c)	21.4 ^{c)} [-31.5]	-2.9 ^{c)} [-3.2]	1.28 ^{d)} [0.81]

a) Chemical shifts for the corresponding R_3SiH are shown in brackets.

b) Measured at -70 °C. c) Measured at -40 °C, d) Measured at -30 °C.



$\text{R}_2\text{HSi-CH}_2\text{CH}_2\text{OEt}$		
2a, R = Me -12.9	3a, R = Me 67.1	4, R = Me 38.6
2b, R = Ph -13.3	3b, R = Ph 36.5	
R_2MeSiH		$\text{Me}_3\text{SiClO}_4$
R = Me -15.5	1a, R = Me 66.9	45.1 ^{a)}
R = Ph -17.4	2a, R = Ph 38.0	

a) A. R. Bassindale and T. Stout, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1986, 221.

Figure 1. ²⁹Si NMR chemical shifts (δ) for 3 and related compounds in CD₂Cl₂.

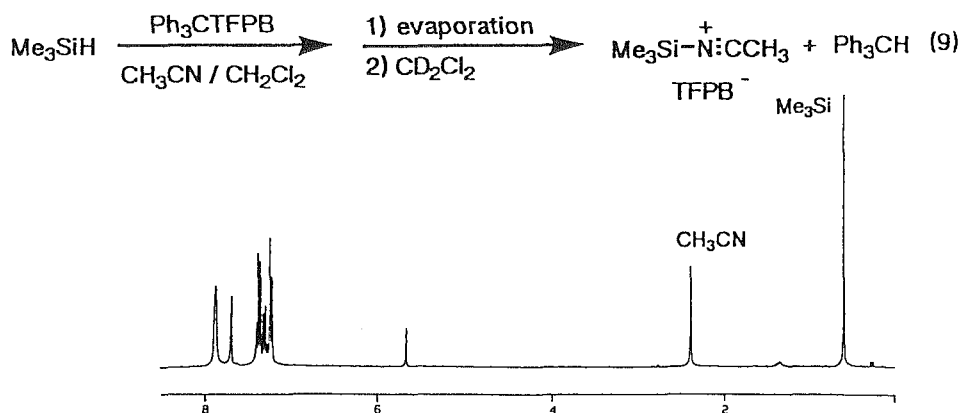
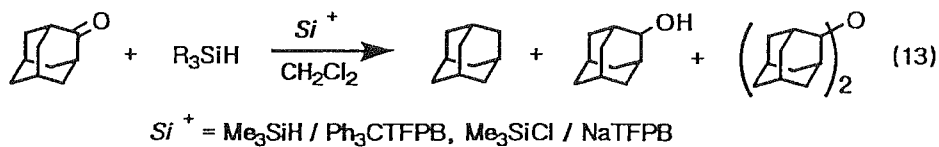
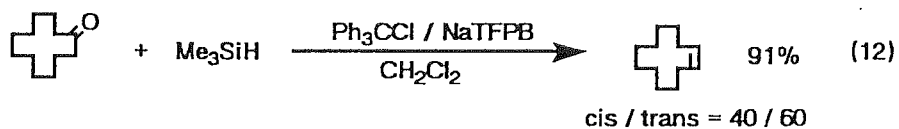
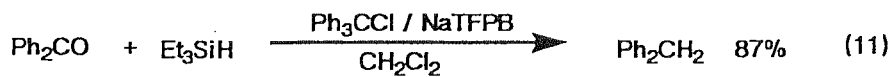
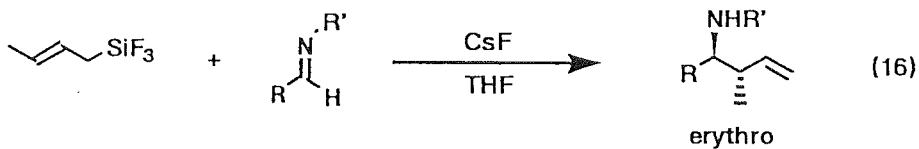
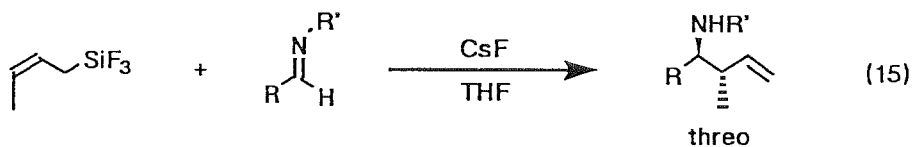
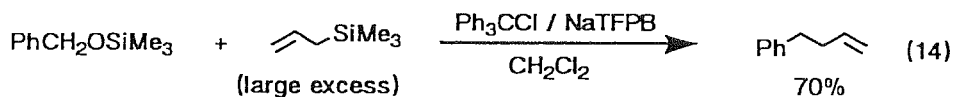
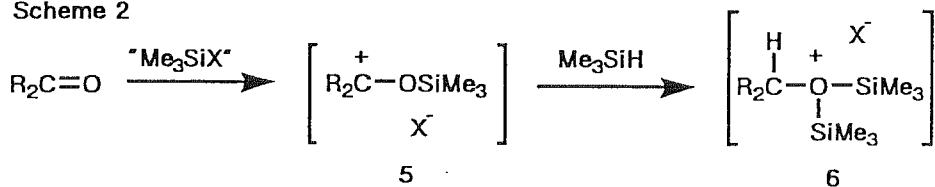


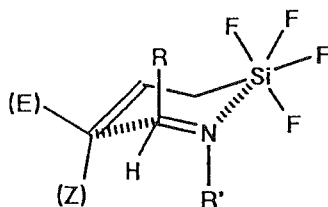
Figure 2. ¹H NMR spectrum for silicenium-ion adduct with acetonitrile at -20°C.



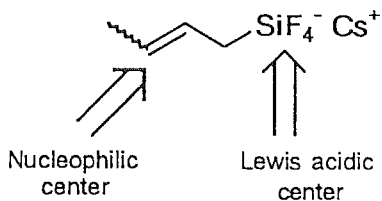
Scheme 2



Scheme 3



Scheme 4



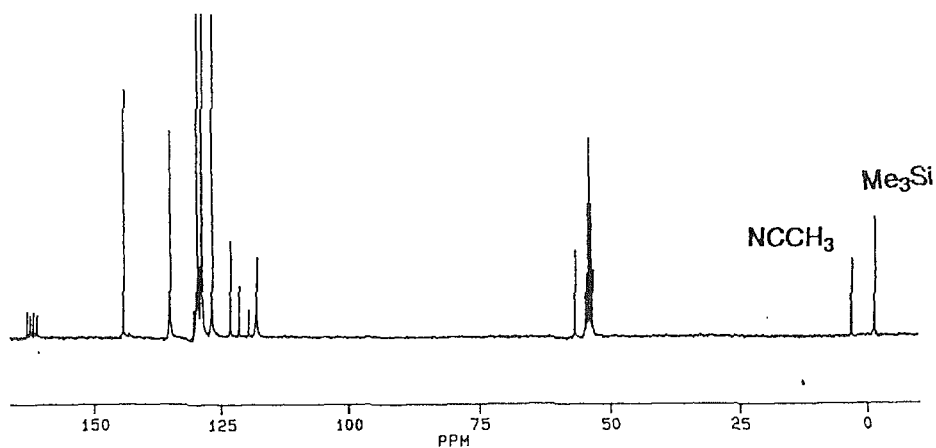
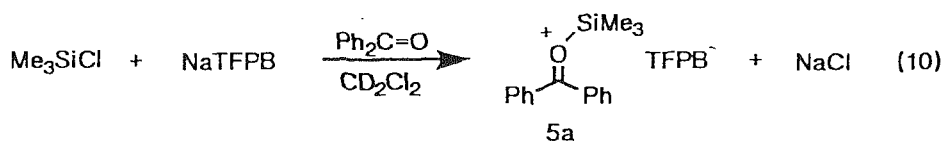


Figure 3. ^{13}C NMR spectrum for silicenium-ion adduct with acetonitrile at $-30\text{ }^\circ\text{C}$.

Table 2. NMR Chemical Shifts (δ^a) for Silicenium-Ion Adduct with Acetonitrile

$\text{CH}_3\text{CN} / \text{Me}_3\text{Si}^b$ (Temp. / K)	CH_3CN			MeSi		
	^1H	$^{13}\text{C}(\text{Me})$	$^{13}\text{C}(\text{CN})$	^1H	^{13}C	^{29}Si
CH_3CN only (243)	1.96	2.0	117.2	-	-	-
in CD_3CN (263)	1.96	1.3	118.5	0.63	-1.3	31.7^c
27 / 1 (213)	1.99^c	1.9^c	117.6	0.52	-1.8	28.4^c
1.7 / 1 (243)	2.42	2.8	121.4	0.63	-1.9	36.7
1.9 / 1 (263)	2.32	2.4	120.4	0.62	-1.5	38.5
estimated for 1 / 1	-	-	-	-	-	40

a) In CD_2Cl_2 unless noted. b) Molar ratio determined by ^1H NMR. c) Broad signal.



論文審査の結果の要旨

日野賢一提出の論文は序章及び5章からなっており、いずれも溶液中のシリル基盤ルイス酸に関するものである。

第1章では溶液中での遊離のシリルカチオンであるシリセニウムイオンの生成を検討しているが、溶液中3配位のシリセニウムイオンの存在は近年の論争の主題の一つである。

テトラキス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ボラートという現在考えられる最もケイ素に対し求核性の小さなアニオンを用いて検討したところ、シリセニウムイオンの直接観測には成功しなかったものの、弱い塩基であるエーテルとの錯体を NMR で初めて観測するのに成功した。また、以前に Lambert らは過塩素酸シリルからのシリセニウムイオン生成を報告しているが、これは完全に否定された。

第2章では分子内でエーテル錯体を生成するよう分子設計した系を用いて、第1章の結果をより明確に示した。同じく過塩素酸シリルからのシリセニウムイオンの生成は完全に否定された。

第3章ではさらに弱い塩基であるアセトニトリルとの錯形成を検討し、各種 NMR 技術を駆使して溶液中でのシリセニウムイオンについて明確な見解を示した。

第4章では塩基としてケトンを選び、そのシリセニウムイオンとの錯形成を検討するとともに、シリセニウムイオンを触媒とする還元反応を開発した。

第5章では上記の反応をさらに発展させて有機合成上有用な反応の一つであるアリルシランを用いるケトンのアリル化反応がシリセニウムイオンを触媒として起こること及びその反応機構について有用な知見を得ている。またアルジミンの位置特異的かつ立体選択的クロチル化反応についても成果をあげている。

以上、これらの成果は、本人が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有していることを示している。よって日野賢一提出の論文は、理学博士の学位論文として合格と認める。