

称号及び氏名 博士（工学） 富坂 友里

学位授与の日付 平成 23 年 9 月 30 日

論文名 「Studies on Clarification of Characteristic Features of Low-Valent Rare Earth Reagents under Photoirradiation and Application to Polysilane Synthesis
(光照射下における低原子価希土類試薬の反応特性の解明とポリシラン合成への応用に関する研究)」

論文審査委員 主査 小川 昭弥
副査 水野 一彦
副査 白井 正充

論文要旨

希土類とは、周期表 3 族のスカンジウム (Sc)、イットリウム (Y) に、第 6 周期に属するランタン (La) からルテチウム (Lu) を加えた 17 元素を総称して呼ぶ。厳密にはランタニドとは周期表中でセリウム (Ce) からルテチウムまでの 14 元素であり、ランタンの電子配置に 4f 電子が順次加えられていくときの元素群を意味し、ランタノイドとはこれらにランタンを含めた 15 元素について呼ぶことが多い。ランタノイドは、原子番号の増加とともに内殻の 4f 軌道に電子が充填されることにより、原子半径、イオン半径が小さくなる「ランタニド収縮」を起こすことが知られている。しかしながら、最外殻の 5d、6s 軌道の電子状態はランタノイド間で変わらないため、その化学的性質は第 5 周期までの d-軌道遷移金属と異なり、あまり変化しないと考えられていた。

有機合成における希土類試薬の利用としては、酸素親和性の高さを利用した Lewis 酸としての利用が広く知られている。また、希土類金属は 3 価が安定な酸化状態であることから、4 価のセリウム (Ce) は酸化剤として、一方 2 価のサマリウム (Sm)、ユウロピウム (Eu)、およびイッテルビウム (Yb) は還元剤として利用されている。さらに、最近では 2 価のネオジム (Nd)、ツリウム (Tm)、およびジスプロシウム (Dy) も還元能を示すことが報告されており、今後有機合成における利用が期待される。

本論文は、希土類の光反応特性を解明し、その還元特性を活かした合成反応を開発するとともに、材料科学分野への展開について述べたものである。本論文は全 6 章から構成されており、各章の内容は以下の通りである。

第 1 章では、本研究の背景と目的、および概要について述べた。

第 2 章では、低原子価希土類試薬の調製、および低原子価希土類試薬と 0 価希土類金属の複合効果、さらに光の効果について述べた。現在、有機合成において希土類試薬の開発は行われているものの、個々の希土類元素の特徴を示す反応についてはあまり知られていない。本章では、1-ヨードドデカンの還元をモデル反応として取り上げ、各希土類試薬の還元特性を系統的に検討し

た。

まず、希土類金属 (0 価) (1.0 mmol) と 1,2-ジヨードメタン (0.2 mmol) を THF (2 mL) 中、室温で 1.5 時間攪拌することにより着色した反応溶液を得た。2 価のヨウ化サマリウム (SmI_2) -THF 溶液が濃青色を呈していることから、これらの溶液でも低原子価希土類試薬が生成し、これと未反応の 0 価希土類金属から低原子価-0 価希土類金属の複合試薬を調製した。調製した試薬を用いて 1-ヨードドデカンの還元をプロトン源の 2-プロパノール共存下で行い、反応後に得られたドデカンの GC 収率を求めた。その結果、希土類金属単独系、および低原子価希土類試薬単独系では還元がほとんど進行しないのに対し、軽希土の La から Eu までの 6 元素と Yb の低原子価-0 価希土類複合試薬において、ドデカンが良好な収率で得られ、これらの金属における複合効果が確認された。

また、希土類試薬に対する光の効果についても検討した。先ほどの複合系にキセノンランプによる光照射 ($h\nu > 300 \text{ nm}$) を行い、同様の還元反応を検討した結果、複合系で反応が進行した軽希土 (La-Eu) と Yb においては還元効率向上し、一方、複合系では反応が全く進行しなかった重希土のガドリニウム (Gd)、テルビウム (Tb)、ホルミウム (Ho)、エルビウム (Er) の場合も還元体の生成が確認され、さらにこれらの系に熱を加えて反応時間を延長することで、良好な収率で還元体を得ることに成功した。これらの結果より、放射性元素のプロメチウム (Pm) を除くすべての希土類で「低原子価-0 価希土類試薬」を調製し、その複合効果および光の効果を一系統的に明らかにした。

第 3 章では、第 2 章で述べたアルキルハライドの還元反応を一酸化炭素共存下で行うことにより、アルキルハライドの光誘起常圧カルボニル化が進行することを述べた。 SmI_2 (2 mmol) を 1 電子還元剤として用いたアルキルハライド (R-I) (0.5 mmol) の常圧カルボニル化 ($\text{CO}: 1 \text{ atm}$) を光照射下で行うことで非対称ケトン ($\text{RC(O)CH}_2\text{R}$) が得られることを見出した。この反応は遮光条件では全く進行しない。一つの可能な経路として、R-I が SmI_2 による 1 電子還元を受けた後、アルキルラジカル ($\text{R}\cdot$) が生成し、これがサマリウムカルボニル錯体 ($\text{SmI}_2(\text{CO})_n$) で捕捉されてアシルサマリウム (RC(O)SmI_2) を与え、反応が進行する経路が考えられる。

第 4 章では、*N,N*-ジメチルアセトアミド (DMA) 溶媒中、希土類金属共存下における、酸クロリドと共役ジエンおよびスチレンの還元的カップリング反応について述べた。第 3 章のカルボニル化ではアシルサマリウムを鍵活性種としてカルボニル化が進行しているため、本章では一酸化炭素を用いず、アルキルハライドの代わりに酸クロリドを用いることにより、アシルユニットの変換反応を検討した。希土類金属として、Sm、Ce、Nd および Eu の 0 価金属を用い、塩化ベンゾイルの還元を 2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン共存下で行った。DMA 溶媒中、室温で攪拌することによりアシルユニットがジエンで捕捉された還元的カップリング生成物が良好な収率で得られることを見出した。さらに反応溶液に光照射を行うことで、各金属における収率が大幅に向上した。この系については、ジエンをイソプレン、1,3-シクロヘキサジエン、スチレンにした場合においても良好な収率でカップリング反応が進行した。本反応は、これまで有機合成に利用されることがほとんどなかった Nd 金属が有用な 1 電子還元剤として作用し、クロスカップリング反応が進行することを見出しており、希土類元素の新反応特性を明らかにした。

第 5 章では、前章までに明らかとなった希土類-光反応系の材料科学分野への展開として、 SmI_2 -光反応系によるクロロシランの還元的カップリングに基づくポリシラン合成について述べた。まず、第 1 章において低原子価希土類試薬が炭素-塩素結合の還元により有用であることが明らかとなったことから、第 5 章ではケイ素-塩素結合の還元について検討した。ジメチルフェニルシリルクロリドの還元的カップリング反応を、 SmI_2 の溶解性が高いテトラヒドロフラン (THF) を溶媒にして試みたところ、系中でシリルヨードが生成し、溶媒である THF の開環シリルヨード化反応が目的のクロロシランの還元よりも優先して進行したことから、THF は本反応には適さないことが明らかとなった。そこで、溶媒としてアセトニトリル、トルエン-ヘキサメチルホスホリックトリアミド (HMPA) (10:1)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) についても同様の実験を行ったが反応は全く進行しなかった。これに対し、

1,2-ジメトキシエタン (DME) を用いた場合、副反応であるシリルエーテルによるエーテル結合の開裂は認められず、目的のジシランが 46% の収率で得られることが見出された。そこで DME を溶媒に用いて本還元的カップリング反応について詳細に検討した。SmI₂ 単独、または Sm 金属単独では反応が全く進行しないのに対して、SmI₂-Sm 複合系では、クロロシランの還元的カップリングが良好に進行し、ジシランが遮光条件下では 80%、光照射下では 90% で得られた。さらに種々のメチルフェニルシリルクロリドおよびビニルシリルクロリドについて同様の条件下で反応を行ったところ、すべての基質で光による反応の促進効果が確認された。

次に、SmI₂-Sm 複合系を用いたポリシラン合成を試みた。SmI₂-Sm 複合試薬を DME 溶媒中で調製後、メチルフェニルジクロロシランの還元的カップリング反応を加熱還流条件下、可視光 ($h\nu > 435 \text{ nm}$) を照射することにより行った。その結果、 $M_n = 2400$ 、多分散度 1.3 の非常に分子量分布の狭い高純度ポリシランが生成した。さらに、315 nm 以上の光照射により $M_n = 2300$ 、多分散度 1.1 の高純度ポリシランを得ることに成功した。また、基質にビニルシリルジクロリドを用いることで側鎖にビニル基を有するポリシランを得た。合成したポリシランのビニル基を手掛かりとして種々の置換基をポリシランに導入することが可能と期待される。

第 6 章では、本論文で得られた結果を総括した。

以上、本論文では、希土類の還元特性、および光励起電子移動特性を系統的に調べることにより、新しい希土類還元系の開発に成功した。さらにこれら新反応系を合成反応に利用するとともに、ポリシランの高純度合成に応用し、材料科学への展開を示した。

審査結果の要旨

本論文は、有機合成における希土類試薬の開発および材料合成分野への展開を目的に、光照射下における低原子価希土類試薬の反応特性の解明とポリシラン合成への応用について研究したものであり、以下の成果を得ている。

- (1) 2価希土類ヨージドと0価希土類金属の複合効果について、1-ヨードドデカンの還元をモデル反応として取り上げ、系統的に検討したところ、軽希土とイッテルビウムについて、これらの複合系が、各々の単独系に比べて高い還元能を有することを明らかにしている。さらに、2価希土類ヨージドに光照射を行うと著しく還元能力が向上するとともに、軽希土だけではなく重希土についても還元反応が進行することから、重希土の還元剤としての有機合成への利用の可能性を示唆している。
- (2) アルキルハライドの還元反応を一酸化炭素共存下で行うことにより、アルキルハライドの光誘起常圧カルボニル化が進行し、非対称ケトンが得られることを明らかにしている。さらに、反応経路について詳細な検討がなされ、サマリウムカルボニル錯体が鍵中間体として生成し、カルボニル化が進行する可能性を強く示唆する実験結果を得ている。
- (3) *N,N*-ジメチルアセトアミド (DMA) 溶媒中、ネオジムなどの希土類金属共存下における、酸クロリドと共役ジエンおよびスチレンの還元的カップリング反応を見出している。これは希土類金属が有する3電子を有効に活かした還元反応であり、0価希土類金属が有機合成に、有効に利用可能であることを示している。
- (4) サマリウム試薬を用いた光照射下でのクロロシランの還元的カップリング反応によるケイ素-ケイ素単結合の生成について詳細に検討し、可視光照射下でポリシランの合成に成功している。この手法で合成されたポリシランは、従来法に比べて高純度で、かつ分子量分布が狭いという特徴を有し、ポリシラン重合法として材料科学分野において応用可能な研究成果といえる。

以上の諸成果は、希土類試薬の複合特性および光反応特性について系統的な研究をはじめて行ったものである。さらに、明らかとなった希土類反応系はカルボニル化合物や分子量分布の狭いポリシランの合成に有効であることから、有機合成および材料科学においても大きく貢献するものである。また、申請者が自立して研究活動を行うにあたり、十分な能力と学識を有することを証したものである。