

称号及び氏名 博士（工学） 吉村 彩

学位授与の日付 平成 27 年 3 月 31 日

論 文 名 「共役系分子構築を目指した典型元素の特性に基づく
新反応開発に関する研究」

論文審査委員 主査 小川 昭弥
副査 松本 章一
副査 松岡 雅也

論文要旨

有機合成化学は、有機化学の基盤研究分野であり、多種多様な物質変換法を開発しターゲット分子の合成を可能にしてきた。高分子化学もまた著しい発展を遂げ、合成繊維、合成ゴム、プラスチック等、現代社会を支える数多くの材料を創出している。高分子化合物は、炭素を基本骨格とする有機高分子化合物と、炭素以外を基本骨格とする無機高分子化合物に大別され、現在もおお、より高機能な有機および無機高分子材料の開発を求めて研究が続けられている。さらに、2000年のノーベル化学賞が「導電性ポリマーの発見と開発」に贈られたように、導電性高分子材料が脚光を浴びており、中でもポリピレンに代表される炭素-炭素二重結合を有する π -共役系分子および、ポリシランに代表されるケイ素-ケイ素結合を骨格とする σ -共役系分子には高い期待が寄せられ、それらのさらなる機能化は重要な研究課題である。この要求に応えるために、近年では炭素以外の典型元素を含む π および σ -共役系分子が研究されるようになり、各典型元素の特徴を活かした機能性材料も報告されている。このように、種々の典型元素を共役系分子に導入することは、共役系分子に対する機能性付与という点で非常に有効な手段となることが期待でき、それらの合成方法の開発が切望されている。

16族のスルフィド化合物はその原子上の孤立電子対が炭素-炭素二重結合と共役するため、 π -共役系分子に組み込むことで新規な物性が付与されることが期待できる。空のp軌道を有するホウ素は、 π -共役系分子に組み込むことでその π^* 軌道と共役し高い電子受容性を発現する。これらの π -共役系構造は、分子の物性を支配する最少単位であるため、その合成法の確立はますます重要度を増している。さらに、骨格内にケイ素を含む有機ケイ素材料は、発光材料として幅広く利用されており、特に σ -共役分子であるポリシランは、ホール輸送性材料として有機発光

ダイオードへの利用が可能である。また、17 族のフッ素原子を分子内に導入することは、耐熱性や撥水性を向上させる手段であるため、ポリシランに対してフッ素原子を挿入することでポリシランにこれらの機能を付与できると期待される。このような背景のもと、本研究では、各種典型元素を有する共役系分子構築を目指し、典型元素の反応特性に基づく新規有機反応の開発を目的に研究を行った。

本論文は、共役系分子構築を目指し、多種多様な典型元素の反応特性を利用した新しい有機反応の開発に関する研究について述べたものであり、全 6 章から構成されている。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、目的、および概要について述べた。

第 2 章では、 σ -共役系分子の構築とその機能化を取り上げ、ビニルシラン類に対する光誘起ペルフルオロアルキル化反応の開発、および撥水性ポリシランの作製について述べた。

上述したように、 σ -共役系分子であるポリシランは電子が非局在化できるために興味深い特性を有し、その機能化は重要な研究課題の一つである。また、ポリシランは、側鎖の置換基を変換することで屈折率や樹脂相溶性を制御できることから、コーティング剤、樹脂改質剤としての利用例も報告されている。一方、17 族のフッ素原子を有機分子に導入することは、その分子に興味深い反応性や物性を付与するための重要な手法である。特に、ペルフルオロアルキルヨージド(**R-F**)は有機分子にペルフルオロアルキル基(フルオラス基)を導入する上で非常に利用し易く、光照射下、アルキンやアルケン、アレン、イソシアニドに対して付加することが知られている。そこでこの手法を利用し、ビニル基を有するケイ素化合物に対してフルオラス基の導入を詳細に検討した。まず初めに、本研究の原料となるビニル基を有するポリシランを合成した。すなわち、高い還元力を示すことが知られている光誘起 **SmI₂/Sm** 複合還元系を用いてジクロロシランの還元的カップリング反応を行うことで、効率良くビニル基含有ポリシランを合成することに成功した。次に、モデル実験として、モノビニルシラン化合物やジビニルジシラン化合物に対する光照射下でのフルオラス基の導入を検討したところ、良好な収率で期待したフルオラス基を有するケイ素化合物が得られた。そこで、撥水性ポリシラン薄膜の作製を目的に、ガラス板上にビニル基含有ポリシランとペルフルオロアルキルヨージドを塗布し、光を照射した。その結果、ガラス板上でビニル基へのフルオラス化が進行し、撥水性を有するポリシラン薄膜を作製することに成功した。

第 3 章では、**SmI₂/Sm/Me₃SiCl** 複合還元系の応用例とし、カルボニル化合物のピナコールカップリング反応について述べた。

vic-ジオールは天然物や医薬品に含まれる重要骨格であり、その簡便な合成法であるカルボニル化合物のピナコールカップリング反応は炭素-炭素結合形成手段として非常に利便性の高い反応である。第 2 章で、光照射下 **SmI₂/Sm** 複合還元系を用いたジクロロシランの還元的カップリング反応によりポリシランを得ることに成功した。そこで、本還元系を用いたカルボニル化合物のピナコールカップリング反応について系統的に調査した。調製した **SmI₂/Sm** 複合還元系に添加剤として **Me₃SiCl** を加え、各種カルボニル化合物の還元的二量化を試みたところ、良好な収率で対応する *vic*-ジオールを得た。さらに、*vic*-ジオールのジアステレオ選択性について検討したところ、芳香族アルデヒドでは、*meso* 体のジオールが優先して生成し、一方、芳香族ケトンや脂肪族カルボニル化合物では *dl* 体が優先して得られた。これは、芳香族アルデヒドの場合には反応性が高く、1 電子還元を受けやすいため、系内で発生したケチルラジカル種同士が容易に二量化したためと考えられる。一方、芳香族ケトンや脂肪族カルボニル化合物では、反応性が低いため、系内で徐々に生成するケチルラジカル種が基質のカルボニル化合物と二量化する。この際、**SmI₂** が両者のカルボニル酸素原子に配位し、立体を制御すると考えられる。また、本反応において **Me₃SiCl** は、生成物の *meso* 体の分解を抑制していることが明らかとなった。

第4章では、硫黄含有 π -共役系分子の構築法として、ロジウム触媒を用いたアルキン類のヒドロチオレーションについて述べた。

16族の硫黄含有 π -共役系分子は光化学・電気化学的特性から注目を集めている物質である。さらに、これらの物理特性を制御するために、高選択的な硫黄含有 π -共役系分子の高選択的な合成方法の確立が強く求められており、重要な課題となっている。遷移金属触媒による共重合手法は高選択的に π -共役系分子を合成する最も適した手法であるが、硫黄化合物が遷移金属触媒に対して触媒毒を示すという難点から十分な合成方法は未だ確立されていない。これに対して、触媒分子の配位形態を制御することで、硫黄化合物についても触媒反応が可能なが最近明らかとなってきた。例えば、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ を触媒に用いた場合に、末端アセチレンに対するチオールの付加反応がMarkovnikov型で進行すること、一方、Wilkinson触媒($\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$)存在下では、逆-Markovnikov型、かつ*syn*-付加で進行することが報告されている。そこで、Wilkinson触媒存在下、有機硫黄分子であるエチニルチオフェン誘導体にチオール誘導体を付加することにより、硫黄含有 π -共役系分子の合成を試みた。初めに、Wilkinson触媒存在下2-エチニルチオフェンにベンゼンジチオールを作用させると、対応する共役系分子を高収率で得た。さらに、2,5-ジエチニルチオフェン誘導体を用いることで硫黄含有共役高分子の合成に成功した。NMR分光法での測定結果から、合成した共役系高分子が位置、および立体選択的な付加反応により、生成していることが確認された。また、UV-visスペクトル測定から、フェニル基、ビニル基、および硫黄官能基による π -共役系が拡張していることを確認した。

第5章では、ホウ素含有 π -共役系分子の構築法として、ジボロンを用いたアルキン類の光誘起ジボレーションについて述べた。

π -共役系分子が主鎖を介して電子が非局在化するために興味深い特性を示すことはすでに述べた。一般に、電子豊富な π -共役系分子は容易に合成することが可能であり、このため、導電性高分子の中でもポリチオフェンは最も研究が進んでいる例である。一方、13族ホウ素原子は、その空軌道のために炭素-炭素二重結合と共役するが、ホウ素原子の空のp軌道を介した強い電子受容性により、ホールが主鎖に組み込まれた従来とは異なる電子状態の π -共役系分子の構築が期待できる。アルキン類に対してホウ素置換基を導入しホウ素含有 π -共役系分子であるアルケニルボロン酸を合成する手法としては、遷移金属触媒反応が通常利用されている。これらは非常に利便性の高い反応であるが、遷移金属の反応系への混入は合成した共役系分子の材料特性に影響を与える可能性があり、遷移金属を用いないホウ素含有 π -共役系分子の合成法の開発が強く望まれている。そこで、本研究では、16族化合物であるジスルフィドの、光照射によるチイラジカル種の発生に着目し、この特性を利用することでアルキンに対してホウ素基が導入され、対応するアルケニルボロン酸が合成可能と考えて詳細に検討した。アセチレン、ホウ素化合物であるジボラン、およびジスルフィドを混合し、光を照射したところ、良好な収率で目的としたアルケニルボロン酸が生成することを明らかにした。さらに、15族のホスフィン化合物についても、本反応を誘起できることも見出した。本反応は種々の脂肪族末端アセチレンに対して適用可能である。

第6章では、これまでの章で得られた結果を総括した。

以上、本論文では、各種典型元素の反応特性の解明に基づいて、炭素-炭素不飽和結合に対して、ホウ素、硫黄、フッ素などの典型元素官能基を高選択的に導入できる手法を明らかにした。この手法の確立により、様々な構造の共役系分子の構築が可能となった。

審査結果の要旨

本論文は、共役系分子の構築と官能基化を目指して、多様な典型元素の反応特性を活かした新しい有機反応の開発について研究したものであり、以下の成果を得ている。

- (1) ビニル基を有するケイ素化合物に対する光誘起ペルフルオロアルキル化反応により、17族のフッ素含有置換基を σ -共役系分子であるポリシランに導入する反応を開発している。この手法を利用することにより、撥水性を有するポリシラン薄膜の作製に成功している。
- (2) ヨウ化サマリウム-金属サマリウム複合還元系にトリメチルクロロシランを添加することで、各種カルボニル化合物のピナコールカップリング反応が良好に進行し、*vic*-ジオールが得られることを見出している。一般に反応性の低い脂肪族カルボニル化合物についても、本還元系を用いることにより *vic*-ジオールへの変換が可能であり、多くの基質について高いジアステレオ選択性を示すことを見出している。
- (3) ロジウム触媒を用いた末端アルキン類に対するチオール類の付加反応を応用し、炭素-炭素二重結合部位の位置および立体が制御された硫黄含有 π -共役系ポリマーの合成に成功している。
- (4) 光照射下、末端アルキン類に対するホウ素置換基の選択的な導入反応を開発している。本反応は、金属フリーの条件下で、スルフィドおよびホスフィン化合物の添加により生起することを見出している。

以上の諸成果は、ホウ素、硫黄、フッ素などの典型元素官能基を高選択的に有機分子に導入することにより、新しい π -共役系分子および σ -共役系分子の創生につながるものであり、有機合成化学および材料科学の分野に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するものである。