

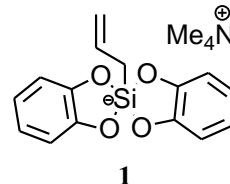
氏名 松岡 大介  
学位の種類 博士 (理学)  
学位記番号 総博甲第97号  
学位授与年月日 平成27年3月25日  
学位授与の要件 学位規則第4条第1項  
文部科学省報告番号 甲第538号  
専攻名 マテリアル創成工学専攻

学位論文題目 高配位化有機ケイ素反応剤を用いた電子移動型光化学的反應に関する研究  
(Studies on the photochemical reactions via electron transfer using hypercoordinate organosilicon reagents)

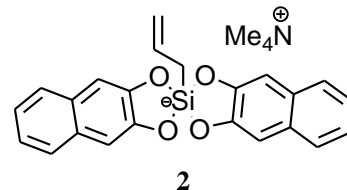
論文審査委員 主査 島根大学教授 西垣内 寛  
島根大学教授 久保 恭男  
島根大学教授 半田 真

## 論文内容の要旨

光誘起電子移動 (PET) 反応は、有機光反応において鍵段階として用いられる重要な反応のひとつである。しかしながら、一般的には逆電子移動も競争的に起こるために、効率の良い PET 反応の開発が求められている。その中で、14 族の有機金属反応剤を用いる方法が注目されており、4 配位の有機ケイ素化合物を用いた光反応がいくつか報告されている。しかし、電子供与能が十分でないことから、カルボニル化合物との光反応では、目的の付加生成物を得ることが困難であった。そこで、ケイ素が高配位化可能であることに着目し、高配位化アリルケイ素反応剤 **1** を用いて、光反応を試みたところ、カルボニル化合物の光アリル化反応を達成したことが既に報告されている。本研究において前半部分では、高配位化アリルケイ素反応剤のさらなる活性化をめざして、ケイ素に結合する配位子を様々なものに変え、カルボニル化合物との光アリル化反応においてその評価を行った。後半部分では、高配位化有機ケイ素反応剤の有用性を広げるために、カルボニル化合物



だけでなく、ジシアノアレーン類にも適用した結果を述べる。まず、芳香族 1,2-ジオールであるカテコールが配位子に用いられていることに注目し、その  $\pi$  共役を拡張させた種々のナフタレンジオールやアルカン-1,2-ジオールを用いて高配位化アリルケイ素反応剤の合成を試みた。その結果、単離された 2,3-ジヒドロキシナフタレンを配位子とした **2** を用いた場合、**1** よりも効率よくカルボニル化合物であるベンジル (**BZ**) との光アリル化反応が進行することが明らかとなった。また、反応剤の単離ができなかったものについては、系中で調製して光反応を行う手法 (one-pot 法) で検討を行ったが、反応効率の向上は見られなかった。次に **2** を用いた光アリル化反応の一般性を確かめるために、**BZ** 以外の 1,2-ジケトンとして 9,10-フェナントレンキノンやアセナフテンキノン、モノケトンとしてベンゾフェノンやアセトフェノンを基質に用いて検討を行った。結果として、いずれの基質を用いた場合にも、**1** よりも **2** を用いたほうがアリル化反応の効率がよかった。以上の結果から、新規に合成した **2** は、**1** よりも反応性に富む高配位化アリルケイ素反応剤であることが明らかとなった。この反応性の高さは、**2** の酸化電位が +0.99 V と **1** の酸化電位 (+1.12 V) より低下していることから支持される。



次に、高配位化有機ケイ素反応剤の有用性を広げるために、ジシアノアレーン類との光反応を検討した。この反応は、既に 4 配位型のアリルケイ素反応剤であるアリルシランとの反

応が報告されており、アセトニトリル中、増感剤としてフェナントレン、大過剰量のアリルシラン、長い反応時間を経て良好な収率でシアノ基が一つ置換された生成物を与えることが知られている。はじめに、ジシアノアレーン類と **1** との光置換反応において反応条件の最適化を行ったところ、DMF 中、増感剤としてアントラセン、1.5 等量のケイ素反応剤 **1**、反応時間 7 時間の条件を用いることで良好な収率でアリル化生成物を与えた。次に、**1** の代わりに **2** を用いてジシアノアレーン類との光反応を行うと、増感剤を用いることなく 7 時間の光照射で良好な収率で生成物を与えた。対照的に、**1** との光反応では、増感剤を用いないと大幅な効率の低下が見られた。この反応性の違いについて、酸化電位以外の要因があると考え、紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、**2** が **1** よりも長波長領域に大きな吸収をもつことが明らかとなった。この結果は、**2** の光励起により、反応が進行していることを示唆している。そこで、**2** のみが選択的に励起する光を照射して実験を行ったところ、効率の低下は見られたものの置換反応が進行した。この結果は、光励起された **2** からの PET 反応によって進行していることを示しており、このことは **2** の蛍光が *p*-ジシアノベンゼンによって効果的に消光されたことから支持される。

以上の結果から、高配位化有機ケイ素反応剤の利用によりジシアノアレーン類との光反応においても、効果的なアリル化反応が進行することが明らかとなった。さらに **2** においては、**2** が光吸収し、PET 反応が進行する経路が新たに見出され、基質の光励起に依存しない反応系の構築に寄与すると期待される。

# 論文審査結果の要旨

光誘起電子移動 (PET) 反応は、有機光反応において鍵段階として用いられる重要な反応のひとつである。効率の良い PET 反応の開発において、14 族の有機金属反応剤を用いる方法が注目されており、有機ケイ素およびスズ化合物を用いた光反応がいくつか報告されている。しかし、有機ケイ素化合物の低反応性や有機スズ化合物の毒性が問題点となっている。そこで、申請者はケイ素が高配位化可能であることに着目し、種々の配位子を用いて高配位化有機ケイ素反応剤を調製し、カルボニル化合物の光アリル化反応を利用することで反応剤の評価を行った。この結果を基に芳香族ニトリル類と呼ばれる一群の化合物との効果的な反応を開発した。

まず、芳香族ジオールであるカテコールが高配位化有機ケイ素化合物の配位子に用いられていることに注目し、その  $\pi$  共役系を拡張させた種々のナフタレンジオールやアルカンジオールを用いて高配位化アリルケイ素反応剤の調製およびその反応を試みた。その結果、新規に合成した 2,3-ジヒドロキシナフタレンを配位子とした反応剤 (1) の場合、カテコールを配位子とした反応剤 (2) よりも効率よく種々のカルボニル化合物との光アリル化反応が進行することが明らかとなった。以上の結果から、1 が反応性に富む適切な高配位化有機ケイ素反応剤であると結論付けた。

次に、高配位化有機ケイ素反応剤の有用性を広げるために、芳香族ニトリル類との光反応を検討した。この反応は、既に 4 配位型のアリルケイ素反応剤であるアリルシランとの反応が報告されており、アセトニトリル中、増感剤としてフェナントレン、大過剰量のアリルシラン、長い反応時間を経てシアノ基が置換された生成物を与えることが知られている。良好な収率が得られているものの、効率の良い反応とはいえず、高配位化有機ケイ素反応剤 2 の適用を図った。芳香族ニトリル類と 2 との光置換反応において反応条件の最適化を行ったところ、ジメチルホルムアミド溶媒中、増感剤としてアントラセン、小過剰のケイ素反応剤、反応時間 7 時間の条件を用いることで、反応性が大幅に向上し、良好な収率でアリル置換生成物を与えることを見出した。

続いて、2 の代わりに 1 を用いて芳香族ニトリル類との光反応を行うと、増感剤を用いることなく 7 時間の光照射で良好な収率で生成物を与えた。対照的に、2 との光反応では、増感剤を用いないと大幅な効率の低下が見られた。紫外可視吸収スペクトル測定から、1 が 2 よりも長波長領域に大きな吸収をもつことが明らかとなり、芳香族ニトリルの光励起だけではなく、1 の光励起によっても反応が進行していることがこの違いの原因であることを示唆した。そこで、1 のみが選択的に励起する光を照射して実験を行ったところ、効率の低下は見られたものの置換反応が進行した。この結果は、光励起された 1 からの PET 反応によって進行していることを示しており、このことは 1 の蛍光が芳香族ニトリルによって効果的に消光されたことから支持された。以上の結果は、有機ケイ素反応剤の光励起から炭素-炭素結合形成反応が進行するという、従来にない反応経路を新たに見出したものといえる。以上の様に、申請者の論文において、豊富な実験データをまとめることで綿密な解析を行い、研究成果につなげており、反応効率の向上や新規反応経路の発見など重要な内容を含んでいる。さらに、環境調和型反応としての応用や基質の光励起に依存しない反応系の構築といっ

た展開も期待できるもので、本研究成果は、博士（理学）の学位に相応しいものと判断される。