

機関番号：14301

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21750039

研究課題名 (和文) 電気化学的手法を用いた有機ケイ素化合物の活性化と合成

研究課題名 (英文) Electrochemical Activation and Synthesis of Organosilicon Compounds

研究代表者

野上 敏材 (NOKAMI TOSHIKI)

京都大学 大学院工学研究科 講師

研究者番号：60402963

研究成果の概要 (和文)：我々は有機ケイ素化合物から様々な不安定化学種を電気化学的に発生・蓄積する手法を確立している。そこで、申請者は dendritic 状態の置換基を有するカルボカチオンの性質を明らかにし、この化学種を用いた新規 dendritic 及び dendritic 状態活性種ならびに dendronized ポリマーの合成を達成した。

研究成果の概要 (英文)：We have developed an electrochemical method to generate and accumulate reactive species from organosilicon compounds as a precursor. In this project, we revealed properties of dendritic carbocations and investigated their application for the synthesis of novel dendritic molecules, dendritic reactive species, and dendronized polymers.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学、有機化学

キーワード：有機元素化学、有機電気化学

1. 研究開始当初の背景

研究代表者は有機ケイ素化合物から不安定化学種を低温条件下で電気化学的に発生・蓄積する手法を開発してきた。この手法を利用することで、新しい有機ケイ素化合物の合成やさらにケイ素化合物から新規な化学種の発生・蓄積が可能になるのではないかと期待された。

2. 研究の目的

dendritic 状態の有機ケイ素化合物を活性種前駆体として用い、次に示す三段階を経て dendritic 状態の炭素カチオンの性質を明らかにし、この化学種を用いた新規 dendritic 及び dendritic 状態活性種の創出を

本研究の目的として研究に着手した。代表者はまず dendritic 状態炭素カチオンの反応性と安定性の解明を行った(第一段階)。その後、dendritic 状態カチオンの応用として多様なコア分子 (ポリマーを含む) を有する dendritic 状態の迅速合成へと展開した (第二段階)。さらに炭素カチオンのみならず dendritic 状態ケイ素カチオン種の発生と蓄積にも挑戦した (第三段階)。本研究の特色は有機ケイ素化合物の活性化に電気化学的手法を用いる点である。有機ケイ素化合物の活性化にはルイス酸・塩基が一般的に用いられているが、有機ケイ素化合物の特異な軌道相互作用は酸化電位によく表れており、電気化学的手法による活性化も極めて有効である。ま

た本研究の獨創性は不安定な化学種を電気化学的手法により発生・蓄積する点と有機ケイ素化合物のユニークな反応性を利用している点にある。従来の電気化学的手法では反応剤の共存下で基質を活性する場合がほとんどであったが、代表者の所属する研究室では低温条件下で電解酸化を行うことで非常に不安定な活性種が蓄積可能であることを見出されている。

3. 研究の方法

代表者らはジフェニルメタンのベンジル位をケイ素やスズなどの 14 属元素で置換することで、酸化電位が著しく低下することを確認し、ジフェニルメタンのベンゼン環 π 電子とベンジル位炭素—14 属元素 σ 結合の軌道相互作用が裏付けられた。このような軌道の相互作用はトルエンとベンジルシランの反応性の違いなどからも容易に類推が可能であるが、酸化電位を測定することでより明確になる。従って、電気化学的な活性化を行う前には基質の酸化電位測定が必須である。

代表者らはすでに dendritic 状の有機ケイ素化合物から電気化学的に発生させた dendritic 状のカチオン種が高い反応性を示すことを見出している。しかしながら、その反応性と安定性に関して、dendritic 状のカチオン種と低分子量のカチオン種でどのような違いがあるのかは十分に解明されていない。そこで、dendritic 状のケイ素化合物を低温電解酸化することで dendritic 状の炭素カチオンを発生させ、その熱的な安定性について主に低温 NMR 測定によって明らかにした。また蓄積した活性種を高い温度においた上で求核剤と反応させて、生成物の収率の変化からも活性種の熱的安定性を見積もった。

dendritic 状の炭素カチオンの反応性は低分子量のカチオン種と比較しても遜色ないことから、様々な求核剤をコア分子に用いることで多様な dendritic 状が迅速に合成出来ると予想された。実際に dendritic 状カチオンの反応性についてはいくつかの炭素求核剤との反応を検討しており、例えばトリメトキシベンゼンのような複数の反応部位を有する求核剤を用いれば dendritic 状が一段階で合成出来ることを見出している。また炭素カチオンをワンポットで電解還元することで、dendritic 状カチオン同士のホモカップリング反応が進行してコアを有さない dendritic 状が得られることも分かっている。また電気化学的手法は反応剤を必要としないことから、原理的にワンポット反応にも適用可能であり、dendritic 状の迅速合成手法の確立も目指した。さらに電気化学的・光化学的特性を有するコア分子を用いて、多様な機能性 dendritic 状の創出も

目標とした。

4. 研究成果

(1) dendritic 状炭素カチオンの安定性の解明

有機ケイ素化合物の低温条件下での電解活性化により生じた dendritic 状炭素カチオンの熱的安定性は、カチオンと求核剤との反応において反応温度の検討を行う際に極めて重要な情報である。温度可変 NMR により第一世代・第二世代の dendritic 状炭素カチオンについて熱的安定性を調べたところ、いずれのカチオンも 0 °C 付近まで安定に存在していた。しかしながら、残存率に違いがみられたため、0 °C 条件下でのカチオンの減衰曲線を作成したところ、第一世代のカチオンが約 10 時間消失するのに対して、第二世代のカチオンは約 3 時間で消失することが分かった。第二世代のカチオンではカチオンの分子内での転位が進行し易いために、第一世代に比べて消失速度が早いことを示唆する知見も得られている。

(2) dendritic 状置換基を有するハロシランの合成

ケイ素上に複数のジフェニルメチル基を有するヒドロシランに対して、ジアリールカルベニウムイオンを作用させることで、dendritic 状置換基（第一世代と同じ分子量）を有するヒドロシランが合成できることを見出した。ケイ素周りの立体障害はケイ素上のジフェニルメチル基の数によって、大きく異なり、ジフェニルメチル基が二個の場合にはカチオンによるヒドリドの引き抜きが起これ、ワンポットでフルオロシランが得られる。一方、ヒドロシランとして得られる場合には臭素と反応させることで対応するプロモシランへと変換可能であった。

(3) オリゴチオフェンとの反応

dendritic 状カチオンとチオフェン誘導体やメトキシ基などの電子豊富な置換基を有するベンゼン類との反応を検討し、特にチオフェンに対して最大で 3 つの dendritic 状置換基がワンポットで導入出来ることを見出した。また、オリゴチオフェンをコアに有する dendritic 状も同様の手法を用いることで達成出来た。

(4) dendritic 状ポリマーの合成

dendritic 状カチオンの高い反応性を利用して、ポリスチレン側鎖のフェニル基上に dendritic 状置換基を直接導入する新しいタイプの dendritic 状ポリマー合成法を開発した。低分子ポリスチレンを用いた場合に得られた dendritic 状ポリマーは

MALDI-TOF MS解析により、分子量と導入率を厳密に求めることが出来た。この手法は分子量20万程度のポリスチレンに対しても進行することから、AFMなどによるデンドロナイズドポリマー一本鎖の観察が可能であると考えている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

①野上敏材、野寄裕貴、三枝善博、渋谷章人、眞鍋史乃、伊藤幸成、吉田潤一
Glycosyl Sulfonium Ions as Storable Intermediates for Glycosylations.
Org. Lett., 査読有、Vol. 13, No. 6, 2011, pp. 1544-1547.
DOI: 10.1021/ol200242u

②寺尾公維、渡邊喬、末廣貴史、野上敏材、吉田潤一
A new highly sterically demanding silyl (TEDAMS) group. Synthesis by multiple substitution of tris(diphenylmethyl)silane with diarylcarbenium ions.
Tetrahedron Lett., 査読有、Vol. 51, No. 31, 2010, pp. 4107-4109.
DOI: 10.1016/j.tetlet.2010.05.140

③藤江駿介、松本浩一、菅誠治、野上敏材、吉田潤一
Addition of ArSSAr to Carbon-Carbon Multiple Bonds Using Electrochemistry.
Tetrahedron, 査読有、Vol. 66, No. 15, 2010, pp. 2823-2829.
DOI: 10.1016/j.tet.2010.02.049

④松本浩一、菅誠治、野上敏材、吉田潤一
Addition of ArSSAr to dienes via intramolecular C-C bond formation initiated by a catalytic amount of ArS⁺.
Chem. Commun., 査読有、No. 36, 2009, pp. 5448-5450.
DOI: 10.1039/b910821a

⑤岡島正幸、曾我和也、渡邊喬、寺尾公維、菅誠治、野上敏材、吉田潤一
Generation of Diarylcarbenium Ion Pools via Electrochemical C-H Bond Dissociation.
Bull. Chem. Soc. Jpn, 査読有、Vol. 82, No. 5, 2009, pp. 594-599.
DOI: 10.1246/bcsj.82.594

[学会発表] (計28件)

①Nokami, T.; Watanabe, T.; Musya, N.; Yoshida, J.

Synthesis of dendronized polymers using dendritic diarylcarbenium ion pools.
Pacifichem 2010, December 18, 2010, Honolulu, HI.

②野上敏材、武者直樹、諸藤達也、渡邊 喬、吉田潤一
Electroorganic Synthesis of Dendronized Polymers
第27回有機合成化学セミナー、2010年9月3日、舞子ビラ神戸、兵庫

③T. Nokami, Y. Nozaki, Y. Saigusa, S. Manabe, Y. Ito, J. Yoshida
Electrochemical Activation of Thioglycosides Using Bu₄NOTf as an Electrolyte for Analysis of Glycosylation Intermediates and Oligosaccharide Synthesis
The 25th International Carbohydrate Symposium (ICS-2010), August 3, 2010, Tokyo

④野上敏材、三枝善博、野崎裕貴、眞鍋史乃、伊藤幸成、吉田潤一
アミノ糖由来のチオグリコシドの電気化学的活性化と立体選択的グリコシル化
電気化学会第77回大会、2010年3月30日、富山大学、富山

⑤野上敏材、渡邊 喬、末廣貴史、武者直樹、吉田潤一
ジアリールカルベニウムイオンプールを用いたマルチアルキル化反応
第90回 日本化学会年会、2010年3月26日、近畿大学、大阪

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：

取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.sbchem.kyoto-u.ac.jp/yoshida-lab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

野上 敏材 (NOKAMI TOSHIKI)
京都大学 大学院工学研究科 講師
研究者番号：60402963