

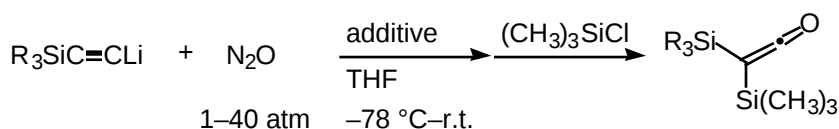
有機リチウム化合物と一酸化二窒素との反応

(東工大工) 伊藤正人・○藤田佳孝・碓屋隆雄

Reaction of Nitrous Oxide with Organolithiums (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology) Ito, Masato; Fujita, Yoshitaka; Ikariya, Takao

1. 一酸化二窒素 (N_2O) は土壤微生物の硝酸イオンの分解プロセスやナイロン合成プロセスから排出され、現在二酸化炭素、メタンと共に地球温暖化ガスとしてその排出量のコントロールが問題化している。化学的にはアジド化合物やジアゾ化合物と等電子構造を有するにも関わらず極めて不活性な分子であり、これまで N_2O を積極的に一酸素添加剤として用いる研究はあまり多くない。今回われわれは N_2O と有機リチウム化合物との反応で有機基が選択的に酸化されることを見いだしたので報告する。

2.3. アルキニルリチウム化合物、 $\text{R}_3\text{SiC}\equiv\text{CLi}$ に対し下式に示すように THF 溶媒中 -78°C で 1 - 40 atm の N_2O を作用させ室温で反応させた後、TMSCl で処理するとビスシリルケテンが収率よく得られる。



R_3Si : $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$, $(t\text{-Bu})(\text{CH}_3)_2\text{Si}$

additive: TMEDA or HMPA

ビスシリルケテンの収率はTMEDAやHMPAなどの極性溶媒を添加することや N_2O の圧力を上げることによって増大する。本反応では含窒素化合物の生成が全く見られないことから、これまで知られていた N_2O に対するアルキルリチウムやアリールリチウム化合物の反応とは異なる反応機構で進行していることが示唆される。種々の有機リチウム化合物と N_2O との反応を比較することによりケテン生成の反応機構について論じる。