

氏名	チン 陳	キン 金	スイ 水
学位(専攻分野)	博士(工学)		
学位記番号	工博第2932号		
学位授与の日付	平成20年3月24日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
研究科・専攻	工学研究科材料化学専攻		
学位論文題目	Studies on Transition Metal-catalyzed Carbon—Carbon Bond Forming Reactions through Intramolecular Activation of Organosilicon Compounds (有機ケイ素化合物の分子内活性化を利用する遷移金属触媒炭素—炭素結合形成反応に関する研究)		
論文調査委員	(主査) 教授 檜山爲次郎	教授 大寫幸一郎	教授 松原誠二郎

論文内容の要旨

有機典型元素の金属反応剤を用いる遷移金属触媒炭素—炭素結合形成反応は、一般に反応性、官能基選択性、立体選択性、位置選択性に優れているゆえに、有機合成上きわめて有用である。なかでもケイ素が天然に豊富に存在するうえ、有機ケイ素化合物が安定で毒性が低く、同反応剤が特に官能基選択性に優れている理由により、グリーンケミストリーの観点から注目されている。しかしながら、有機ケイ素反応剤は一般に求核性が低いため、遷移金属触媒との金属交換を円滑に行わせるには、電気陰性度の大きいヘテロ原子を予めケイ素原子に結合させておいて、フッ化物イオンや強塩基によって、高配位シリカートに変換する必要がある。本論文は、通常の条件では安定に存在する [(2-ヒドロキシメチル) フェニル] 基置換ケイ素反応剤を分子設計し、これに含まれる水酸基がケイ素に分子内配位することによって5配位シリカートを生じさせると、ケイ素上の有機基が遷移金属錯体に円滑に移動することを基本として、遷移金属触媒による炭素—炭素結合形成反応について述べたものであり、全4章からなっている

第1章序論では、有機典型元素の金属反応剤を用いる遷移金属触媒炭素—炭素結合形成反応の意義を概説し、有機ケイ素反応剤を使う反応の現状、問題点ならびに課題に言及したのち、本研究の目的と各章の概要を述べている。

第2章では、アルケニル [(2-ヒドロキシメチル) フェニル] ジメチルシランとヨウ化アルケニルおよびヨウ化アリールとのパラジウム触媒交差カップリング反応が、塩基として炭酸カリウムを用いるだけで、フッ化物イオンを添加することなくきわめて穏和な条件で進行する新事実を述べている。この交差カップリングをグラム規模で行うと、蒸留によって反応粗生成物からシリル基の残渣を環状シリルエーテルとして容易に回収できる。環状シリルエーテルはLiAlH₄還元のもの、アルキンへのヒドロシリル化あるいはアルケニルマグネシウム反応剤と反応させることによって、同アルケニルケイ素反応剤の合成に再利用できる。また、同アルケニルケイ素反応剤と炭酸アリールおよび炭酸ベンジルエステルとの交差カップリング反応は、塩基を添加しなくても進行する事実も述べている。

第3章では、アリールケイ素反応剤とハロゲン化アリールや、炭酸アリールおよび炭酸ベンジルエステルとのパラジウム触媒交差カップリング反応が、銅共触媒の添加によって収率よく進行する事実を述べている。この場合も、グラム規模の反応によって環状シリルエーテルが収率よく回収できること、回収した環状シリルエーテルをアリールマグネシウム反応剤と反応させることによって、同アリールケイ素反応剤を再び合成して再利用できることが示されている。同アリールケイ素反応剤は、反応条件を適切に選択すると、スズやホウ素反応剤より高い反応性を示すようになることも明らかにされている。さらにこのビアリール合成を反復的におこなうことにより、いろいろなオリゴアレーンが効率的に合成できる方法を確立している。

第4章では、活性化剤を用いなくても、[(2-ヒドロキシメチル) フェニル] 基置換ケイ素反応剤がロジウム (I) 錯体

と円滑に金属交換し、無水溶媒中でも α, β -不飽和カルボニル化合物に対する共役付加反応が穏和な条件下良好な収率で進行する新事実を述べている。この反応でもグラム規模で実施すると、環状シリルエーテルが収率よく回収できる。さらに、このケイ素反応剤が対応するホウ素反応剤に匹敵する反応性を示し、ケイ素反応剤のなかで反応活性が最も高いことが明示されている。キラルホスフィン配位子やキラルジエン配位子をもつロジウム触媒を用いて、不斉共役付加反応も達成されている。さらにラセミ体フェニルシランを用いて不斉共役付加をおこなうと、ラセミ体ケイ素反応剤の光学分割が実現できることを明らかにしている。この結果をもとに、ロジウムとの金属交換が、ロジウムアルコキシド中間体と5配位シリカートとの間で四中心を経て進む反応機構が提唱されている。

論文審査の結果の要旨

ケイ素が天然に豊富に存在するうえ、有機ケイ素化合物が一般に安定で毒性が低いため、有機ケイ素化合物を利用する有機合成反応に対する期待が大きい。しかし、有機ケイ素化合物は一般に求核性が低くて反応性が低く、これを高配位シリカートに変換して初めて良好な求核剤になる。高配位シリカートを生成するには、ケイ素に電気陰性のヘテロ原子を結合させたうえ求核活性化剤を用いる必要がある。したがって、ケイ素反応剤の取り扱いが煩雑になり、有機合成に利用する際の障害になっていた。本論文は、ケイ素に有機基を四つもち安定かつ取り扱い容易な反応剤として [(2-ヒドロキシメチル) フェニル] 基置換ケイ素反応剤を設計し、この水酸基をケイ素に分子内配位させて高配位シリカートを生成させると、遷移金属錯体との金属交換が円滑におこることを利用して有機合成に有用な触媒反応を創出した経緯をまとめたものであり、成果は次の3点に要約できる。

(1) アルケニル [(2-ヒドロキシメチル) フェニル] ジメチルシランを用いるパラジウム触媒交差カップリング反応が、フッ化物イオンを添加することなく、弱塩基を用いる穏和な条件下収率よく進行することを見つけた。炭酸アリールおよび炭酸ベンジルエステルとの交差カップリング反応は、塩基を全く使う必要がないことも見つけた。これらの交差カップリングをグラム規模で行うと、シリル基の残渣を環状シリルエーテルとして収率よく回収でき、アルケニルシラン反応剤の合成に再利用できることを示している。

(2) 同型のアリールケイ素反応剤を用いるハロゲン化アリールとのパラジウム触媒交差カップリング反応が、銅触媒共存下に収率よく進行することを見つけた。同アリールケイ素反応剤は、反応条件を適切に選択すると、スズやホウ素反応剤よりも高い反応性を示すことも明らかにしている。さらにこのビアリール合成法を反復的におこない、オリゴアレーンの効率合成を実現している。

(3) 同ケイ素反応剤から有機基をロジウム錯体に金属交換できること、その結果、カルボニル共役付加反応に利用できることを見つけた。不斉反応にも応用している。

以上要するに、本論文は、分子内活性化手法を利用すると、通常きわめて安定で反応性の低い有機ケイ素反応剤でも種々の遷移金属錯体ときわめて穏和な条件下金属交換するようになり、各種炭素—炭素結合形成反応に利用できることを示しただけでなく、ケイ素部が容易に回収・再利用できるなどグリーンケミストリーの観点からきわめて重要な知見を与えるものであり、学術上および實際上寄与するところが少なくない。したがって、本論文が博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成20年2月22日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。