

氏 名	おお つか ひと 仁 大 塚 秀 仁
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 3192 号
学位授与の日付	平 成 19 年 5 月 23 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	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Studies on Palladium-Catalyzed Reactions Involving Activation of the Si-Si Bond of Disilanes (ジシランのケイ素-ケイ素結合の活性化を伴うパラジウム触媒反応に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 林 民 生 教 授 丸 岡 啓 二 教 授 大 須 賀 篤 弘

論 文 内 容 の 要 旨

有機ケイ素化合物の中でも、ジシラン・オリゴシラン・ポリシランはケイ素-ケイ素結合の特性から材料化学および有機合成化学の両面で興味を持たれている。このケイ素-ケイ素結合を活性化するには、一般に強い反応剤を必要とするが、遷移金属触媒を導入すると穏和な反応剤のみでの活性化が可能となる。遷移金属触媒を用いるケイ素-ケイ素結合の活性化としては、 σ -結合メタセシスと酸化的付加の二つがよく知られている。パラジウム触媒を用いる σ -結合メタセシスにおいて、パラジウムとアニオン性配位子はそれぞれ求電子剤および求核剤として二つのケイ素原子に協奏的に作用する。ここでパラジウム上の有機基の求電子性を高めることで金属の電子密度を下げれば σ -結合メタセシスを促進できるが、反応性が低い $\text{Me}_3\text{Si-SiMe}_3$ を穏和な条件で活性化することは容易ではない。

本論文において申請者は、パラジウム上の有機基を炭素と比べて電気陽性な水素原子にすることで、パラジウムの求電子性を高めてやれば、 $\text{Me}_3\text{Si-SiMe}_3$ も速やかに反応すると考えた。また、水素が最も小さな原子であることも、有利に働くと期待した。実際に、 H-Pd-Cl 錯体と $\text{Me}_3\text{Si-SiMe}_3$ の σ -結合メタセシスとそれに続く反応によって、穏和な条件で $\text{Me}_3\text{Si-SiMe}_3$ が $\text{Me}_3\text{Si-Cl}$ と H-SiMe_3 に変換されることを明らかにした。ここで系中に水やアルコール (RO-H) を加えると、 $\text{Me}_3\text{Si-Cl}$ は $\text{Me}_3\text{Si-OR}$ に変換され、生じた HCl がパラジウム 0 価錯体に酸化的付加することで H-Pd-Cl 錯体が再生される。

ここで最も安価で取り扱いの容易な重水素源である重水を RO-H の代わりに用いると D-SiMe_3 を簡便に発生させることが可能となる。パラジウム触媒およびヒドロシランを用いるアルキンのアルケンへの還元は既に知られており、実際に $\text{PdH(Cl) (PPh}_3)_2$ 触媒存在下 $\text{Me}_3\text{Si-SiMe}_3$ と水を用いる水素化が高い転化率で進行したので、 $\text{Me}_3\text{Si-SiMe}_3$ と重水から得られた D-SiMe_3 を利用すれば、パラジウム触媒を用いるアルキンの重水素化が実現できると考えた。さらに $\text{PdH(Cl) (PPh}_3)_2$ の重水素類縁体 $\text{PdD(Cl) (PPh}_3)_2$ も $[\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ と $\text{Me}_3\text{Si-SiMe}_3$ 、重水から系中で調製できることも明らかにし、安定で入手容易な触媒および反応剤のみを用いる簡便なアルキンの重水素化へと発展させることに成功した。 D-SiMe_3 による還元は、既に知られているパラジウム触媒およびヒドロシランを用いるアルキンの還元と同様の反応機構で進行すると考えている。

さらに申請者はこの反応系を共役エノンの α,β -ジ重水素化ケトンへの還元反応に応用した。この反応は基本的にはアルキンの還元と同様の機構で反応が進行するが、 D-SiMe_3 の σ -結合メタセシスの様式に違いがあることも明らかにした。

一方、 $\text{Me}_3\text{Si-Cl}$ の利用としてアルコールのシリル化反応を検討した。 $\text{Me}_3\text{Si-SiMe}_3$ の σ -結合メタセシスで生じる $\text{Me}_3\text{Si-Cl}$ によってアルコールがシリル化される。また、副生する H-SiMe_3 もパラジウム触媒存在下アルコールと脱水素カップリングしてシリルエーテルに変換されることが知られているので、これもシリル化剤として利用できると考えた。実際に、系中で $\text{PdH(Cl) (PPh}_3)_2$ に変換される $[\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ 存在下アルコールを 0.6 当量の $\text{Me}_3\text{Si-SiMe}_3$ と反応させた

ところ、高収率で対応するシリル化体が得られた。 $\text{Me}_3\text{Si-SiMe}_3$ の二つのシリル基の両方をシリル化反応に用いることができるうえ、触媒以外の添加物を必要とせず、副生成物は水素のみであるという極めてアトム・エコノミーに優れたアルコールのシリル化法である。

論文審査の結果の要旨

有機ケイ素化合物は電子材料や有機合成反応剤として広く利用されている。中でもジシランは、シリコンの工業的合成の一段階である Rochow の直接法で副生するジシラン留分として得られ、入手が容易であることから、ジシランのケイ素-ケイ素結合の活性化を伴う反応の開発は意義が大きい。これまで、様々な反応剤を用いたジシランのケイ素-ケイ素結合の活性化法が報告されてきた。中でも遷移金属触媒を用いる反応は酸化的付加や σ -結合メタセシスを経由することで比較的穏和な反応剤のみを用いてケイ素-ケイ素結合を活性化することができるが、入手が容易で最も基本的なジシランではあるが反応性が低い $\text{Me}_3\text{Si-SiMe}_3$ を活性化するには特殊な反応剤や高温などの厳しい反応条件が必要であった。

申請者は、パラジウム触媒を用いるジシランのケイ素-ケイ素結合の活性化を伴う反応の開発という研究課題のもと、パラジウム錯体とジシランの σ -結合メタセシスにおいてパラジウム上の有機基を炭素より電気陽性でかさが最も低い原子である水素原子にすることで、反応性が低い $\text{Me}_3\text{Si-SiMe}_3$ が速やかに反応し、 $\text{Me}_3\text{Si-Cl}$ と H-SiMe_3 が生じることを明らかにした。さらに、この H-SiMe_3 を利用する反応として、アルキンおよび共役エノンの重水素化反応を、 $\text{Me}_3\text{Si-Cl}$ を利用する反応としてアルコールのトリメチルシリル化反応を実現し、これらの結果を基に学位論文を作成した。

重水素化物を得る際の重水素源としては重水が最も安価で取り扱いが容易であることは疑いの余地がないがアルキンを還元してオレフィン部位が重水素化されたアルケンを得るために用いられた例は少ない。申請者は H-Pd-Cl 触媒存在下 $\text{Me}_3\text{Si-SiMe}_3$ を活性化する際に重水を加えることで D-SiMe_3 を発生させて、アルキンを重水素化できると考え、さらに D-Pd-Cl 錯体も $[\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ と $\text{Me}_3\text{Si-SiMe}_3$ 、重水から系中で調製できることも明らかにし、安定で入手容易な触媒および反応剤のみを用いる簡便なアルキンの重水素化へと発展させることに成功した。また、この反応を共役エノンの α,β -ジ重水素化ケトンへの重水素化反応に応用した。一方、 $\text{Me}_3\text{Si-SiMe}_3$ が反応して生じる $\text{Me}_3\text{Si-Cl}$ をアルコールのトリメチルシリル化法として用いることを検討し、生じる H-SiMe_3 もシリル化に用いることができることを明らかにした。この反応は $\text{Me}_3\text{Si-SiMe}_3$ の両方のシリル基を効率よく用いることができるうえ、触媒以外の添加物を必要とせず、副生成物は水素のみであるという極めてアトム・エコノミーに優れたアルコールのシリル化法である。申請者はこれらの反応の反応機構についても実験事実を基に詳細に検討している。

本研究は遷移金属触媒による有機ケイ素化合物の化学を発展させるものとして有機化学の進展に大きく貢献しており、高く評価できる。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、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。