

学位論文題名

ジルコニウム-ケイ素結合を持つ

有機金属錯体へのイソニトリルの挿入

-イミノシラシル錯体の合成及びその有機合成への利用-

学位論文内容の要旨

金属-金属結合を有するバイメタリックな反応剤の研究は最近になって活発に行われてきている。しかしまだ極く僅かの金属-金属結合を持つ錯体のみが研究対象になり実用化されるためにはさらに検討の余地がある。筆者はジルコニウム-ケイ素結合を有するヘテロバイメタリックな錯体 $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{SiR}_3)\text{Cl}]$ の反応性に興味を持ちその有機合成への利用法を検討した。その反応性は Tilley らによってのみ報告されており η^2 -シラシル錯体 $(\text{Cp}_2\text{Zr}[\eta^2\text{-COSiR}_3]\text{Cl})$ 、 η^2 -イミノシラシル錯体 $(\text{Cp}_2\text{Zr}[\eta^2\text{-C}(\text{NR})\text{SiR}_3]\text{Cl})$ が合成されているのみであった。筆者は今迄ほとんど反応性が検討されていないイミノシラシル型ジルコニウム錯体を用いた新しい反応を見出しその生成物である有機ケイ素化合物の利用法を検討した。

1. η^2 -イミノシラシル錯体 2 の合成及び 2 を用いた α -シリルアリルアミンの合成

筆者は容易に調製ができる *t*-ブチルジフェニルシリルリチウム ($^t\text{BuPh}_2\text{SiLi}$) と市販のジルコノセンジクロリド (Cp_2ZrCl_2) とを反応させジルコニウム-ケイ素錯体 $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Si}^i\text{BuPh}_2)\text{Cl} \text{ 1}]$ の合成を行った。この 1 に 2,6-ジメチルフェニルイソシアニド ($2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC}$) をはじめとする種々の芳香族イソニトリル (ArNC) を反応させ室温で空气中に放置しても安定なイミノシラシルジルコニウム錯体 $[\text{Cp}_2\text{Zr}[\eta^2\text{-C}(\text{NAr})\text{Si}^i\text{BuPh}_2]\text{Cl} \text{ 2}]$ を合成した。この錯体は安定な黄色結晶で X 線結晶構造解析を行なった結果イミノシラシル基がジルコニウムに η^2 -配位していることが明かとなった。

この錯体 2 はアルキンなどの不飽和化合物と反応するのではないかと考え種々検討したが望みとする生成物は得られなかった。ところが 2a ($\text{Ar} = \text{Ph}$) を THF 中 LiEt_3BH と反応させた時シリルメチルアニリン誘導体 ($^t\text{BuPh}_2\text{SiCH}_2\text{NHPH}$) が高収率で得られアザジルコナシクロプロパン $[\text{Cp}_2\text{ZrCH}(\text{Si}^i\text{BuPh}_2)\text{NPh} \text{ 3}]$ の生成

が考えられた。そこで THF 中錯体 **2a** と LiEt_3BH で調製した **3** に 1-ヘプチンを加えると α -シリルア릴ルアミン $[(E)\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{CH}=\text{CHCH}(\text{NPh})\text{Si}^i\text{BuPh}_2$ **5a**] が低収率ではあるが得られた。**5a** はその立体化学より **3** に 1-ヘプチンが挿入してアザジルコナシクロペンテン $[\text{C}_5\text{H}_{11}\text{C}=\text{CHCH}(\text{Si}^i\text{BuPh}_2)\text{N}(\text{Ph})\text{ZrCp}_2$ **4a**] となりこのものの水解により得られたと思われた。さらに反応条件の検討を行ったところエーテル中 LiEt_3BH で行うと最も良い結果を与えた。二置換アルキンを用いた場合は良好な収率で $(E)\text{-R}^1\text{CH}=\text{CR}^2\text{CH}(\text{NPh})\text{Si}^i\text{BuPh}_2$ (**5**) が得られ、アルキニルシランやアルキニルボランを用いた時には完全に立体選択的に反応が進行し **5** ($\text{R}^1 = \text{BR}_2, \text{SiR}_3$) が単一化合物として生成した。

2. 塩化銅 (I) を用いたアザジルコナシクロペンテンの炭素 - 炭素結合形成反応

有機ジルコニウムは種々の金属塩とトランスメタル化反応することが知られている。もし $\text{R}^1\text{C}=\text{C}(\text{R}^2)\text{CH}(\text{Si}^i\text{BuPh}_2)\text{N}(\text{Ph})\text{ZrCp}_2$ (**4**) と銅塩とのトランスメタル化が炭素 - ジルコニウム結合で進行するならばアルケニル銅錯体 $[(Z)\text{-R}^1\text{C}[\text{Cu}]=\text{C}(\text{R}^2)\text{CH}(\text{NPhZrCp}_2\text{X})\text{Si}^i\text{BuPh}_2]$ が生成し、これはハロゲン化ア릴と反応して炭素 - 炭素結合を形成しうる。筆者は LiEt_3BH 存在下 **2a** と 4-オクチンから調製した **4b** ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Pr}$) のエーテル溶液に塩化銅 (I) と塩化ア릴を加え室温で反応させた。その結果ア릴化された α -シリルア릴ルアミン $[(Z)\text{-CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{Pr})=\text{C}(\text{Pr})\text{CH}(\text{NPh})\text{Si}^i\text{BuPh}_2$ **6b**] を収率良く (y. 80%) 立体選択的に得た。銅塩を添加しないと本反応は進行せず **4** と銅塩のトランスメタル化によりア릴化が進行している事が示唆された。また触媒量の塩化銅 (I) (0.3 等量) を用いて反応を行っても収率良く目的物を与えた。他のハロゲン化ア릴を用いても収率良く目的物を与え、種々の **4** も同様に反応は進行し $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{R}^1)=\text{CR}^2\text{CH}(\text{NPh})\text{Si}^i\text{BuPh}_2$ **6** を収率良く与えた。

3. α -シリルア릴ルアミンの Brook 型転位反応を利用したアルデヒドの合成

以上述べた二つの反応で生成する α -シリルア릴ルアミンは文献上殆ど知られていない新しい有機ケイ素化合物である。そこでその反応性について検討を加えた。Brook 転位とは α -ヒドロキシアルキルシラン $[\text{R}^1\text{R}^2\text{CH}(\text{OH})\text{SiR}_3]$ を塩基で処理するとシリル基が炭素原子から酸素原子へ転位する反応であり生成したカルバニオンは有機合成上種々利用される。しかしヒドロキシ基の代わりにアミノ基を持つ α -アミノアルキルシラン $[\text{R}^1\text{R}^2\text{CH}(\text{NHR}^3)\text{SiR}_3]$ を基質とした Brook 型転位は全く報告されていない。筆者は $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^3\text{CH}(\text{NPh})\text{Si}^i\text{BuPh}_2$ (**5** or **6**) で Brook 型転位 (Aza-Brook 転位) 反応が起きア릴ルアニオン $[(\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^3\text{-CHN}(\text{Si}^i\text{BuPh}_2)\text{Ph}]$ **7**) が生成するのではないかと考えた。-78 °C で **5b** ($\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{Pr}, \text{R}^2 = \text{H}$) を BuLi と反応させた後ヨウ化メチルと反応させるとア릴ルアニオン **7b** ($\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{Pr}, \text{R}^2 = \text{H}$) のアミノ基の γ 位がヨウ化メチルと反応したと思われるエナミン $[(Z)\text{-PrMeCHC}(\text{R}^3)=\text{CHN}(\text{Si}^i\text{BuPh}_2)\text{Ph}$ **8b**] が得られた。このア릴ルアニオン **7b** は BuLi によって生じる窒素のアニオンがシリル基を攻撃し生成したものと考えられ、Aza-Brook 転位が起きたことを意味する。さら

に **5b** を BuLi で処理し種々のハロゲン化アルキル (R-X) と反応させその後塩酸で加水分解するとアルデヒド (PrRCHCHPrCHO) に導けた。種々の基質を用いても目的とするアルデヒドが得られ、 α -シリルアリルアミン (**5** or **6**) をホモエノラートアニオンの前駆体として利用できた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 森 美和子
副 査 教 授 橋 本 俊 一
副 査 教 授 高 橋 保
副 査 講 師 中 島 誠

学位論文題名

ジルコニウム-ケイ素結合を持つ 有機金属錯体へのイソニトリルの挿入

-イミノシラシル錯体の合成及びその有機合成への利用-

本論文は以下の3部から構成されている。ジルコニウム-ケイ素結合を有するヘテロバイメタリックな錯体 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{SiR}_3)\text{Cl}$ の反応性及びその有機合成への利用法を検討した結果を報告したものである。申請者はジルコニウム-ケイ素結合を有する錯体 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{SiR}_3)\text{Cl}$ にイソニトリルを挿入させ今迄ほとんど反応性が検討されていないイミノシラシル型ジルコニウム錯体合成した。そのうえでこの錯体を用いた新しい幾つかの反応を見出した。

1. η^2 -イミノシラシル錯体 **2** の合成及び **2** を用いた α -シリルアリアルアミンの合成

著者は容易に調製ができる *t*-ブチルジフェニルシリルリチウム ${}^t\text{BuPh}_2\text{SiLi}$ と市販のジルコノセンジクロリド Cp_2ZrCl_2 とを反応させジルコニウム-ケイ素錯体 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Si}^i\text{BuPh}_2)\text{Cl}$ **1** の合成を行った。この **1** に種々の芳香族イソニトリル ArNC を反応させたところ、室温で空气中に放置しても安定なイミノシラシルジルコニウム錯体 $\text{Cp}_2\text{Zr}[\eta^2\text{-C}(\text{NAr})\text{Si}^i\text{BuPh}_2]\text{Cl}$ **2** が得られた。この錯体は安定な黄色結晶で X 線結晶構造解析を行なった結果イミノシラシル基がジルコニウムに η^2 -配位していることが明らかとなった。

著者はこの錯体 **2** がアルキンなどの不飽和化合物と反応するのではないかと考え **2a** ($\text{Ar} = \text{Ph}$) を THF 中 LiEt_3BH と反応させたところシリルメチルアニリン誘導体 ${}^t\text{BuPh}_2\text{SiCH}_2\text{NHPH}$ が高収率で得られアザジルコナシクロプロパン $\text{CpZrCH}(\text{Si}^i\text{BuPh}_2)\text{NPh}$ **3** の生成が考えられた。そこで THF 中錯体 **2a** と LiEt_3BH で調製した **3** に 1-ヘプチンを加えると α -シリルアリアルアミン (*E*)- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CH}=\text{CHCH}(\text{NHPH})\text{Si}^i\text{BuPh}_2$ **5a** が低収率ではあるが得られた。さら

に反応条件の検討を行ったところエーテル中 LiEt_3BH で行うと最も良い結果を与えた。二置換アルキンを用いた場合は良好な収率で $(E)\text{-R}^1\text{CH}=\text{CR}^2\text{CH}(\text{NHPH})\text{Si}^i\text{BuPh}_2$ **5** が得られ、アルキニルシランやアルキニルボランを用いた時には完全に立体選択的に反応が進行し **5** ($\text{R}^1 = \text{BR}_2, \text{SiR}_3$) が単一化合物として生成した。

2. 塩化銅 (I) を用いたアザジルコナシクロペンテンの炭素 - 炭素結合形成反応

著者はもし $\text{R}^1\text{C}=\text{C}(\text{R}^2)\text{CH}(\text{Si}^i\text{BuPh}_2)\text{N}(\text{Ph})\text{ZrCp}_2$ **4** と銅塩とのトランスメタル化が炭素 - ジルコニウム結合で進行するならばアルケニル銅錯体 $(Z)\text{-R}^1\text{C}[\text{Cu}]=\text{C}(\text{R}^2)\text{CH}(\text{NPhZrCp}_2\text{X})\text{Si}^i\text{BuPh}_2$ が生成し、これはハロゲン化アリルと反応して炭素 - 炭素結合を形成しうると考えた。 LiEt_3BH 存在下 **2a** と 4-オクチンから調製した **4b** ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Pr}$) のエーテル溶液に塩化銅 (I) と塩化アリルを加え室温で反応させたところアリル化された α -シリルアリルアミン $(Z)\text{-CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{Pr})=\text{C}(\text{Pr})\text{CH}(\text{NHPH})\text{Si}^i\text{BuPh}_2$ **6b** が収率良く (y. 80%) 立体選択的に得られた。他のハロゲン化アリルを用いても収率良く目的物を与え、種々の **4** も同様に反応は進行する。

3. α -シリルアリルアミンの Brook 型転位反応を利用したアルデヒドの合成

次に著者は α -シリルアリルアミンの反応性について検討を加えた。Brook 転位とは α -ヒドロキシアルキルシランを塩基で処理するとシリル基が炭素原子から酸素原子へ転位する反応であり生成したカルバニオンは有機合成上種々利用される。しかしアミノ基を持つ α -アミノアルキルシラン $\text{R}^1\text{R}^2\text{CH}(\text{NHR}^3)\text{SiR}_3$ を基質とした Brook 型転位は全く報告されていない。著者は $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^3\text{CH}(\text{NHPH})\text{Si}^i\text{BuPh}_2$ (**5** or **6**) で Brook 型転位 (Aza-Brook 転位) 反応が起きアリルアニオン $[\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^3\text{-CHN}(\text{Si}^i\text{BuPh}_2)\text{Ph}]^-$ **7** が生成するのではないかと考えた。そこで **5b** を BuLi で処理し種々のハロゲン化アルキル (R-X) と反応させその後塩酸で加水分解するとアルデヒド (PrRCHCHPrCHO) に導区事が出来た。種々の基質を用いても目的とするアルデヒドが得られ、 α -シリルアリルアミン (**5** or **6**) をホモエノラートアニオンの前駆体として利用できた。

以上のように本研究は全く新しい知見を含んでおり既に欧文誌に 2 報報告されている。よって本田崇宏氏が博士 (薬学) の学位を受けるに充分値するものと考えられる。