

学位論文題名

Syntheses of Organometallic Compounds of group 13 and 14 Elements by Transition Metal-Catalyzed Carbon-Metal Bond-Forming Reactions

(遷移金属触媒による炭素-金属結合形成反応を用いた13族
および14族有機金属化合物の合成)

学位論文内容の要旨

近年有機合成において、種々の有機金属化合物が化学量論量、触媒量を問わず、広く利用されている。これは、有機金属化合物を用いることにより高度の選択性が達成できたり、従来多段階を要した合成反応が一段階で行えるなど、著しい利点があることが広く認められてきたからである。特に、有機ホウ素化合物や有機ケイ素およびスズ化合物は、その高い官能基選択性からファインケミカルに欠くことのできない反応剤となっている。

従来、これら13族および14族有機金属化合物は、不飽和炭化水素への付加や他の有機金属試薬とのトランスメタル化などにより合成されている。しかしながら、有機リチウム化合物やグリニャール試薬などの官能基の制約の多い有機金属試薬を経る方法では、多官能性有機ホウ素化合物などを合成するのは難しい。近年有機合成には高次複雑な分子が求められており、それに従い必要とされる有機金属化合物も複雑化している。したがって、新規な13族および14族有機金属化合物の合成法の開発は重要な課題と考えられる。

本研究は、金属が互いに2個結合したジメタル化合物や典型金属元素-水素結合を有する金属ヒドリドをメタル化剤とし、有機分子へ典型金属元素を直接導入する新規遷移金属触媒反応に関するものである。有機ホウ素、ケイ素およびスズ化合物の簡便な合成を目的とした。

本論文は10章で構成されている。

第1章では本研究の背景と目的について述べた。

第2章では、パラジウム触媒を用いたジボロンとハロゲン化アリールとのクロスカップリング反応について述べた。塩基性条件下、ジボロンはホウ素求核剤として働き対応するアリールホウ素化合物が一段階で得られる。従来の他の有機金属試薬を経る方法とくらべ官能基選択性に優れた合成法となることを明らかにした。

第3章では、ジアルコキシボランを用いたハロゲン化アリールの新規ホウ素化について述べた。パラジウム触媒と三級アミンの存在下、ホウ素原子がハロゲンを選択的に置換することを明らかにした。これまでのパラジウム触媒によるホウ素化合物のカップリング反応では、ホウ素上の有機基が求電子剤と結合を形成することが知られている。本反応では水素化ホウ素化合物がヒドリドではなくホウ素源として働いており、反応形式が従来のカップリング反応とは異なる反応である。また、反応条件が穏和であり種々の官能基を有するアリールホウ酸エステルの合成法としても有用である。

第4章では、ジアルコキシボランを用いたビニル型求電子剤のホウ素化について述べた。ビニル型求電子剤としてハロゲン化物の他に、ケトンから容易に得られるトリフルオロメタンスルホン酸エステルも利用できる。本手法は、これまで簡便な合成法がなかった環状アルケニルホウ素化合物の有用な合成法となることを明らかにした。

第5章では、第3章および第4章で述べたジアルコキシボランを用いたホウ素化をアリル型求電子剤に適用した結果について述べた。アリール型ハロゲン化物などのホウ素化ではパラジウム錯体が良好な結果を与えるが、ハロゲン化アリルではホウ素化体は全く得られず、白金触媒が有効であることを明らかにした。本反応の位置および立体選択性は非常に高く、塩化クロチルのホウ素化では、(E)-クロチルボランのみが生成する。

第6章では、ヒドロシランを用いたハロゲン化アリールのパラジウム触媒シリル化反応について述べた。ヒドロシランもパラジウム触媒存在下で還元剤として働くことが知られているが、ボランによるホウ素化と同様、適当なパラジウム触媒と三級アミンの存在下でシリル化が進行し、対応するアリールケイ素化合物が得られることを明らかにした。

第7章では、ヒドロシランによるシリル化のハロゲン化ビニルへの適用について述べた。立体選択性が高く、(E)-ビニルシランが選択的に得られることを明らかにした。

第8章では、パラジウム触媒を用いたスズヒドリドとハロゲン化アリールとのクロスカップリング反応について述べた。アミド系溶媒中、塩基を添加するとスタニル化が進行し、対応するアリールスズ化合物が良好な収率で得られた。反応はスズヒドリドの不均化を経て進行し、ジスタンナンがスタニル化剤として作用することを明らかにした。

以上のように、第2章から第8章では、遷移金属触媒による有機ハロゲン化物の直接メタル化が、グリニャール試薬などの他の有機金属試薬を経る方法とくらべて簡便な合成法となることを明らかにした。

一方、水素化金属試薬の不飽和炭化水素へのヒドロメタル化反応は、アルキルおよびアルケニル典型金属化合物の有用な合成法となっている。ヒドロホウ素化は無触媒でも進行するが、触媒反応にすることにより別の反応形式で進行することも考えられる。

第9章では、ルテニウム触媒によるアルキンの触媒的ヒドロホウ素化について述べた。ロジウムなどの遷移金属がヒドロホウ素化を触媒することが知られているが、ルテニウム触媒がピナコールボランのアルキンへの付加に対して有効であることを見い出した。これまで報告されている触媒系とは異なり、プロパルギルエーテルへの付加では、ボランの付加とともに不飽和結合の異性化が選択的に進行し、(Z)-アリルボランが得られることを明らかにした。

第10章では、ロジウム触媒によるアルケンとジアルコキシボランとの脱水素を伴うカップリング反応について述べた。ジアルコキシボランの触媒的ヒドロホウ素化においてビニルボランが副生することが知られているが、リン配位子を持たないロジウム触媒を用いピナコールボランとスチレンとの反応を行うと、(E)-ビニルボランが選択的に得られることを明らかにした。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 宮 浦 憲 夫

副 査 教 授 米 田 徳 彦

副 査 教 授 徳 田 昌 生

副 査 教 授 増 田 弦 (北見工業大学工学部)

学 位 論 文 題 名

Syntheses of Organometallic Compounds of group 13 and 14 Elements by Transition Metal-Catalyzed Carbon-Metal Bond-Forming Reactions

(遷移金属触媒による炭素－金属結合形成反応を用いた13族
および14族有機金属化合物の合成)

近年有機合成において、種々の有機金属化合物が化学量論量、触媒量を問わず、広く利用されている。特に、有機ホウ素化合物や有機ケイ素およびスズ化合物は、その高い官能基選択性から精密有機合成に欠くことのできない反応剤となっている。従来、これら13族および14族有機金属化合物は、不飽和炭化水素への付加や他の有機金属試薬とのトランスメタル化などにより合成されている。しかしながら、有機リチウム化合物やグリニャール試薬などの官能基に対する制約の多い有機金属試薬を経る方法では、多官能性有機金属化合物を合成するのは難しい。近年有機合成には高次複雑な分子が求められており、それに従い必要とされる有機金属化合物も複雑化している。従って、新規な13族および14族有機金属化合物の合成法の開発は重要な課題となっている。本研究は、金属が互いに2個結合したジメタル化合物や典型金属元素-水素結合を有する金属ヒドリドをメタル化剤とし、有機分子へ典型金属元素を直接導入する新規遷移金属触媒反応に関するものである。有機ホウ素、ケイ素およびスズ化合物の簡便な合成に成功している。

本論文は10章から構成されており、第1章では本研究の背景と目的について述べている。

第2章では、パラジウム触媒を用いたジボロンとハロゲン化アリのールのクロスカップリング反応によるアリール型ホウ素化合物の合成について述べている。塩基として酢酸カリウム、触媒として $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ を用いることにより、ジボロンとハロゲン化アリのールのクロスカップリング反応が効率よく進行することを見だし、ハロゲン化アリー

ルからアリールボロン酸の直接合成に成功している。アリールボロン酸は医薬品、機能性材料開発において利用されているが、従来法である他の有機金属試薬とのトランスメタル化にくらべ官能基選択性に優れた合成法となることを明らかにした。

第3-5章では、著者が新たに開発したジアルコキシボランを用いた有機ハロゲン化物の直接ホウ素化について述べている。パラジウム触媒と三級アミンの存在下、ホウ素原子がアリール、ビニル、アリル型ハロゲン化物あるいはトリフラートを置換し、相当する有機ボロン酸エステルが選択的に得られることを明らかにした。反応では水素化ホウ素化合物がヒドリドとしてではなくホウ素源として働いており、反応形式は従来のカップリング反応とは大きく異なる。また、反応条件が穏和であり種々の官能基を有するアリール、ビニル、アリル型ホウ酸エステルの合成法となる。

第6-8章では、ヒドロシラン、スズヒドリドを用いるハロゲン化アリールハロゲン化ビニルのシリル化、スタニル化反応について述べている。ヒドロシランは還元剤として働くことが知られているが、適当なパラジウム触媒と三級アミンの存在下でシリル化が進行し、対応するアリールケイ素化合物が合成できた。また、アミド系溶媒中、塩基を添加するとスタニル化が進行し、対応するアリールスズ化合物が良好な収率で得られた。

第9-10章では、ルテニウムやロジウム触媒によるアルキンの触媒的ヒドロホウ素化について述べている。これまで報告されている触媒系とは異なり、プロパルギルエーテルへの付加では、ボランの付加とともに不飽和結合の異性化が選択的に進行し、(Z)-アリールボランが得られることを明らかとした。また、ロジウム触媒によるアルケンとジアルコキシボランの反応では脱水素を伴うカップリング反応によりスチレンから(E)-ビニルボランが選択的に得られることを明らかにしている。

以上著者は、ホウ素、ケイ素、スズ等の有機金属化合物を安価に得られる金属ヒドリド化合物から直接合成することに成功した。反応には、著者らにより見いだされたカップリング反応、付加反応の触媒サイクルが巧みに用いられており、いずれもパラジウム、白金等の遷移金属触媒を用いることにより高い位置および立体選択性を達成することに成功している。また、これらの第13, 14属アリール、ビニル、アリル型金属化合物は有機合成における炭素-炭素結合形成において有用な試薬であることから、今後の応用も期待される。

これを要するに、著者は、有機合成化学において有用なホウ素、ケイ素、スズ化合物の合成を遷移金属触媒を用いて達成したものであり、有機合成化学、有機金属化学、触媒化学の分野に対して貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。