

学 位 論 文 題 名

Studies on Direct Silylation of Aromatic C-H Bonds  
with Disilanes or Hydrosilanes Catalyzed by  
Iridium (I) Complexes

(イリジウム(I)触媒を用いたジシラン類およびヒドロシラン類による  
芳香族 C-H 結合の直接ケイ素化反応に関する研究)

学位論文内容の要旨

アリール型ケイ素化合物は有機合成中間体および機能性材料として利用されている。従来の一般的合成法は、アリールリチウム試薬またはアリールマグネシウム試薬とハロゲン化シランまたはアルコキシシランとのトランスメタル化反応である。しかし、ハロゲン化アリールが高価である、反応に多量の溶媒を必要とする、釜効率が低い、多量の塩が副生して環境負荷が大きい、また使用できる官能基に制限があるなどの問題がある。その他の合成法として、遷移金属触媒を用いるハロゲン化ジシランまたはアルコキシヒドロシランとハロゲン化アリールの反応が報告されているが、選択性に欠け精密合成に適用することは難しい。近年これらの改良法として、遷移金属錯体を用いた芳香族 C-H 結合の直接ケイ素化反応が注目され、ジシランおよびヒドロシランを用いた芳香族化合物の直接ケイ素化反応が多数報告されている。しかし、これらの反応で報告されているトリアルキル置換型ケイ素化合物は化学反応に不活性でクロスカップリング反応など合成化学的利用は困難である。また、ケイ素上に有効な脱離基を持たないために、機能性材料として用いることも難しい。

最近我々の研究室は、イリジウムの 4,4'-ジ-tert-ブチル-2,2'-ビピリジン錯体がビス(ピナコラート)ジボロンを用いる芳香族 C-H 結合の直接ホウ素化反応を収率良く触媒することを見出した。また、この触媒系はフルオロジシランを用いた直接ケイ素化反応にも応用でき、1,2-ジ-tert-ブチル-1,1,2,2-テトラフルオロジシランとアレーンのカップリング反応を 120 °Cで行うことに成功している。この反応は合成化学的に利用価値の高いアリールフルオロシランを C-H 直接ケイ素化法で達成したはじめての例として注目されるが、アレーンを基質兼溶媒として大過剰使用する、また、置換基により位置異性体の混合物を与えるなどの欠陥がある。従って本研究では、これらの課題の解決を目的として、フルオロジシランを用いるアレーン類の直接ケイ素化反応の効率および位置選択性の向上、5 員環ヘテロアレーンの直接ケイ素化、さらにはケイ素化剤として 1-ヒドロシラトランを用いたアレーン類の直接ケイ素化について検討を行った。

本論文は 5 章から構成されており、第 1 章では、序論として本研究の背景と目的について述べた。

第 2 章では、イリジウム (I) 錯体を用いた、フルオロジシランによるアレーン類の効率的かつ位置選択的な直接ケイ素化について述べた。 $[\text{Ir}(\text{OMe})(\text{COD})]_2$  と 2,9-ジイソプロピル-1,10-フェナントロリンから調製した錯体を用いると、1,2-ジ-sec-ブチル-1,1,2,2-テトラフルオロジシランによる芳香族 C-H ケイ素化がオクタン中 120 °Cで高収率、位置選択的に進行して対応するアリールフル

オロシランを与えることを見出した。この改良型触媒は 4,4' -ジ-*tert*-ブチル-2,2' -ビピリジン配位子を用いる従来法で困難であった基質に適用できる、単一の位置異性体を選択的に与えるなど、先に報告した触媒の問題点を完全に克服することに成功した。

第 3 章では、フルオロジシランを用いる 5 員環ヘテロアレーンの直接ケイ素化について述べた。 $[\text{Ir}(\text{OMe})(\text{COD})]_2$  と 2-*tert*-ブチル-1,10-フェナントロリンから調製した触媒を用いると 1,2-ジ-*tert*-ブチル-1,1,2,2-テトラフルオロジシランによる 5 員環ヘテロアレーンの芳香族 C-H ケイ素化反応がオクタン溶媒中 120 °C で位置選択的に効率よく進行することを見出した。チオフエン、フラン誘導体では  $\alpha$  位選択的にシリル化が導入された。また、置換基の立体障害でカップリング位置を変えることができ、1-トリイソプロピルシリルピロールとインドール誘導体では  $\beta$ -シリル化体が選択的に得られるなどの知見を得た。

第 4 章では、1-ヒドロシラトランを用いるアレーン類の直接ケイ素化反応について述べた。 $[\text{Ir}(\text{OMe})(\text{COD})]_2$  と 2,9-ジメチル-1,10-フェナントロリンから調製した錯体は 1-ヒドロシラトランによるアレーン類の C-H ケイ素化を 120 °C で触媒して、1-アリールシラトランを位置選択的に収率良く与えることを見出した。本反応は C-H 直接ケイ素化法にヘテロ原子を有するヒドロシランを用いた初めての成功例となる。この反応開発により、合成化学的に利用価値の高いアルコキシアリール型ケイ素化合物の実用的合成が可能になった。反応はシラトラン誘導体に特徴的であり、エトキシジメチルシラン、ジエトキシメチルシランおよびトリエトキシシランはケイ素化体を与えない。

第 5 章では、1-ヒドロシラトランを用いるチオフエン誘導体の直接ケイ素化反応について述べた。第 4 章で開発した触媒は 1-ヒドロシラトランを用いるチオフエン誘導体の C-H ケイ素化をオクタン溶媒中 120 °C で位置選択的に触媒することを見出した。反応は第 3 章と同様に  $\alpha$  位選択的に進行したが、収率向上のために触媒の調製に新たな改良を加えた。1-ヒドロシラトランと触媒を 120 °C で 10 分間エージングしたのち基質を加えると高収率で進行することを見いだした。これにより、5 員環ヘテロ芳香族化合物の効率的ケイ素化反応を達成した。

以上著者は、工業的に重要な芳香族ケイ素化合物の合成において実践的製造反応の開発に成功した。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 宮 浦 憲 夫  
副 査 教 授 原 正 治  
副 査 教 授 大 熊 毅  
副 査 助 教 授 石 山 竜 生

## 学 位 論 文 題 名

### Studies on Direct Silylation of Aromatic C-H Bonds with Disilanes or Hydrosilanes Catalyzed by Iridium (I) Complexes

(イリジウム(I)触媒を用いたジシラン類およびヒドロシラン類による  
芳香族 C-H 結合の直接ケイ素化反応に関する研究)

アリール型ケイ素化合物は有機合成中間体および機能性材料として利用されている。従来の一般的合成法は、アリールリチウム試薬またはアリールマグネシウム試薬とハロゲン化シランまたはアルコキシシランとのトランスメタル化反応である。しかし、ハロゲン化アリールが高価である、反応に多量の溶媒を必要とする、釜効率が低い、多量の塩が副生して環境負荷が大きいの、また使用できる官能基に制限があるなどの問題がある。その他の合成法として、遷移金属触媒を用いるハロゲン化ジシランまたはアルコキシヒドロシランとハロゲン化アリールの反応が報告されているが、選択性に欠け精密合成に適用することは難しい。近年これらの改良法として、遷移金属錯体を用いた芳香族 C-H 結合の直接ケイ素化反応が注目され、ジシランおよびヒドロシランを用いた芳香族化合物の直接ケイ素化反応が多数報告されている。しかし、これらの反応で報告されているトリアルキル置換型ケイ素化合物は化学反応に不活性でクロスカップリング反応など合成化学的利用は困難である。また、ケイ素上に有効な脱離基を持たないために、機能性材料として用いることも難しいなどの課題を抱えている。

最近我々の研究室は、イリジウムの 4,4'-ジ-*tert*-ブチル-2,2'-ビピリジン錯体がビス(ピナコラート)ジボロンを用いる芳香族 C-H 結合の直接ホウ素化反応を収率良く触媒することを見出した。また、この触媒系はフルオロジシランを用いた直接ケイ素化反応にも応用でき、1,2-ジ-*tert*-ブチル-1,1,2,2-テトラフルオロジシランとアレーンのカップリング反応を 120 °C で行うことに成功している。この反応は合成化学的に利用価値の高いアリールフルオロシランを C-H 直接ケイ素化法で達成したのは初めての例であるが、アレーンを基質兼溶媒として大過剰使用する、また、置換基により位置異性体の混合物を与えるなどの欠陥がある。従って本論文は、これらの課題の解決を目的として、フルオロジシランを用いるアレーン類の直接ケイ素化反応の効率や位置選択性の向上、5 員環ヘテロアレーンの直接ケイ素化、さらにはケイ素化剤としてヒドロシラトランを用いたアレーン

ン類の直接ケイ素化について検討を行ったものである。

本論文は5章から構成されており、第1章では、序論として本研究の背景と目的について述べている。

第2章では、イリジウム(Ir)錯体を用いた、フルオロジシランによるアレーン類の効率的かつ位置選択的な直接ケイ素化について述べている。 $[\text{Ir}(\text{OMe})(\text{COD})]_2$ と2,9-ジイソプロピル-1,10-フェナントロリンから調製した錯体を用いると、1,2-ジ-sec-ブチル-1,1,2,2-テトラフルオロジシランによる芳香族C-Hケイ素化がオクタン中120℃で高収率、位置選択的に進行して対応するアリールフルオロシランを与えることを見出した。この改良型触媒は4,4'-ジ-tert-ブチル-2,2'-ビピリジン配位子を用いる従来法で困難であった基質に適用できる、単一の位置異性体を選択的に与えるなど、先に報告した触媒の問題点を完全に克服することに成功している。

第3章では、フルオロジシランを用いる5員環ヘテロアレーンの直接ケイ素化について述べた。第2章で開発したイリジウム触媒を用いると1,2-ジ-tert-ブチル-1,1,2,2-テトラフルオロジシランによる5員環ヘテロアレーンの芳香族C-Hケイ素化反応がオクタン溶媒中120℃で位置選択的に効率よく進行することを見出している。チオフエン、フラン、ピロール、インドールでは $\alpha$ 位選択的にシリル化が導入された。また、置換基の立体障害でカップリング位置を変えることができ、1-トリイソプロピルシリルピロールとインドール誘導体では $\beta$ -シリル化体が選択的に得られるなどの知見を得ている。

第4章では、1-ヒドロシラトランを用いるアレーン類の直接ケイ素化反応に関するものである。 $[\text{Ir}(\text{OMe})(\text{COD})]_2$ と2,9-ジメチル-1,10-フェナントロリンから調製した錯体は1-ヒドロシラトランによるアレーン類のC-Hケイ素化を120℃で触媒して、1-アリールシラトランを位置選択的に収率良く与えることを見出している。この反応はC-H直接ケイ素化法にヘテロ原子を有するヒドロシランを用いた初めての成功例で、この反応開発により、合成化学的に利用価値の高いアルコキシアリール型ケイ素化合物の実用的合成が可能になった。反応はシラトラン誘導体に特徴的であり、エトキシジメチルシラン、ジエトキシメチルシランおよびトリエトキシシランはケイ素化体を与えない。

第5章では、1-ヒドロシラトランを用いるチオフエン誘導体の直接ケイ素化反応に関するものである。第4章で開発した触媒は1-ヒドロシラトランを用いるチオフエン誘導体のC-Hケイ素化をオクタン溶媒中120℃で位置選択的に触媒することを見出した。反応は第3章と同様に $\alpha$ 位選択的に進行したが、収率向上のために触媒の調製に新たな改良を加えている。1-ヒドロシラトランと触媒を120℃で10分間エージングしたのち基質を加えると高収率で進行することを見だし、5員環ヘテロ芳香族化合物の効率的ケイ素化反応を達成している。

これを要するに著者の研究は、触媒反応を駆使して工業的に重要な芳香族ケイ素化合物の実用的製造を安価な芳香族化合物から直接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。