

氏名(本籍)	大洞康嗣(愛知県)
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	甲第24号
学位授与年月日	平成7年3月24日
専攻	物質工学専攻
学位論文題目	Studies on Novel Silylation and Stannylation Reactions Catalyzed by Group 10 Metal Complexes
学位論文審査委員	(主査)教授 川村 尚 (副査)教授 矢野 紳一 教授 加藤 晋二 助教授 辻 康之

論文内容の要旨

有機ケイ素化合物や有機スズ素化合物は、同族の炭素系化合物とは異なる化学的、物理的性質を有し、有機合成上における有用な出発原料として近年注目されている。

本論文は、これらケイ素・スズを含む新規有機化合物の合成触媒反応の開発ならびにこれら化合物の反応性ならびに反応中間体に関して、申請者の行った研究成果をまとめたものであって、序章、6章からなる第I編、2章からなる第II編、ならびに総括により構成されている。

序論では、有機ケイ素ならびに有機スズ化合物の化学的性質、これら化合物の錯体触媒反応について概説するとともに、研究の目的と内容について述べられている。

第I編は、不飽和炭化水素化合物の直接的なシリル化、スタニル化触媒反応の開発研究の成果をまとめたものであり、第1章から第6章より成る。

第1章では、白金錯体触媒により、シリルスタナン化合物と、ブタジエンなどの1,3-ジエン類が穏和な反応条件下で、1,3-ジエンの1位および4位がそれぞれスタニル化、シリル化した新規化合物が得られることを見出している。この反応が高位置・立体選択的に進行し、さらに反応生成物が高収率で得られること、またカルボニルとホスフィン両者を配位子としてもつ白金錯体が最も高い触媒活性を示すことを報告している。

第2章では、トリアルキルホスフィンを添加したパラジウム錯体触媒を用いることにより、シリルスタナン化合物と、エチレン、ノルボルネン等のアルケンとの反応により、アルケン類のシリルスタニル化反応生成物が得られることを初めて見出してい

る。

第3章では、パラジウム錯体触媒を用い、DMF、ジオキサン等の配位性溶媒を用いることにより、通常では活性化することが困難であるとされていたジシラン類が、1,3-ジエン類と温和な条件下で反応し、このとき、1,3-ジエンが二量化し、さらにその両端がシリル化した生成物が、高位置・立体選択的に高収率で得られることを見出し報告している。

第4章では、零価パラジウム錯体触媒を用いることにより、同一分子内に二つの1,3-ジエン基を有するビスジエン類が活性化され、ジスタナン、ジシラン、ないしシリルスタナンと反応し、これまでに例のない新規なカルボ環化を伴うビスジエンの分子内二量化ジスタニル化、ジシリル化、シリルスタニル化反応が進行することを見出し報告している。

第5章では、1,3-ジエンに炭素置換基とケイ素置換基を同時に導入する1,3-ジエンのカルボシリル化反応を、ジベンジリデンアセトン等の配位力の弱い配位子を有するパラジウム零価錯体触媒存在下、ジシランをケイ素源に酸塩化物を炭素源にすることにより、1,3-ジエンとの3成分カップリング反応により達成している。

第6章では、前章第5章で得られた研究成果をふまえ、その基質拡大を図り、また反応機構について研究を進め、本反応がジシランのトランスメタル反応を経て進行することを明らかにしている。さらに、シリルスタナン、ヨウ化物、1,3-ジエンの3成分カップリング反応によっても、1,3-ジエンのカルボシリル化反応が進行することを見出している。

第II編は、触媒反応機構ならびに有機ケイ素、スズ化合物の特性を活かした新規有機合成反応に関する研究成果をまとめたものであり、第7章と第8章で構成されている。

第7章では、ジスタナンと白金錯体との量論反応により白金上へジスタナンが酸化付加した錯体が生成することを見出し、これを単離し、そのNMRによる同定、さらにアセチレン類との反応により、その錯体の構造および反応性を明らかにしている。

第8章では、本論文第I編第1章において得られた新規化合物である1,3-ジエンの1,4-シリルスタニル化物の反応性について検討を行っている。すなわちトリフェニルアルシン等を添加したパラジウム錯体触媒存在系を用いることにより、アリールヨウ化物等との反応においてアリルシラン類がアリル転移を伴うこと無く得られることを明らかにしている。

最終の総括の章では、第1章から第8章までの成果がまとめられ、総括されている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、第10族元素錯体を触媒として用いる、有機ケイ素・有機スズ化合物を合成する新規触媒反応の開発、反応機構の解析、得られた新規有機ケイ素・有機スズ化合物の反応性を明らかにすることを目的としており、得られた成果は次の通りである。

① 白金錯体触媒を用いることにより、シリルスタナン化合物と、ブタジエンなどの1,3-ジエン類が穏和な反応条件下で、1,3-ジエンの1位および4位がそれぞれスタニル化、シリル化した新規化合物が、高位置・立体選択的に高収率で得られることを見出し、シリルスタナンの零価白金錯体への酸化的付加を開始段階とする触媒反応機構を提案している。

② ホスフィンを添加したパラジウム錯体触媒を用いることにより、シリルスタナン化合物と、アルケン類との反応により、アルケンのシリルスタニル化反応生成物が得られることを見出し、その反応機構を提案している。

③ ジオキサン等の配位性溶媒中でパラジウム錯体触媒を用いることにより、1,3-ジエン類が二量化を伴ってジシラン類と反応し、二量化したジエンの両端にシリル基の付加した生成物が、高位置・立体選択的に高収率で得られることを見出している。

④ 零価パラジウム錯体触媒を用いることにより、分子内に二つの1,3-ジエン基を有するビスジエン類が活性化され、ジスタナン、ジシラン、ないしシリルスタナンと反応し、新規なカルボ環化を伴うビスジエンの分子内二量化ジスタニル化、ジシリル化、シリルスタニル化反応が進行することを見出している。

⑤ ジシランをケイ素源に酸塩化物を炭素源に用い、これら試薬と1,3-ジエンとの3成分カップリング反応により、1段反応でジエン類にシリル基と炭素置換基を導入する反応が、配位力の弱い配位子を有するパラジウム零価錯体触媒存在下で進行することを明らかにしている。

⑥ シリルスタナン、ヨウ化物、1,3-ジエンの3成分カップリング反応によっても、1,3-ジエンのカルボシリル化反応が進行することを見出している。また、これらの触媒反応が、ジシランのトランスメタル反応を経て進行することを明らかにしている。

⑦ ジスタナンと白金錯体との反応により白金上へジスタナンが酸化的付加した新しいタイプの錯体を合成単離し、その構造、分光学的性質、ならびにアセチレン類との反応性を明らかにしている。

⑧ 1,3-ジエンの1,4-シリルスタニル化物の反応性について検討を行い，トリフェニルアルシン等を添加したパラジウム錯体触媒存在系を用いたアリールヨウ化物等との反応において，アリルシラン類がアリル転移を伴うことなく得られることを明らかにしている。

以上要するに，本論文は第10族元素錯体を触媒として用いる，有機ケイ素・有機スズ化合物を合成する新規触媒反応の開発，反応機構の解析，得られた新規有機ケイ素・有機スズ化合物の反応性を調べ，多くの知見を得たものであり，学術上ならびに実際上寄与するところが少なくない。よって，本論文は博士（工学）の学術論文として価値あるものと認める。