

論文の内容の要旨

論文題目 ビニルシランとロジウム化合物との金属交換反応：
 触媒的カルボニル化合物合成法の開発

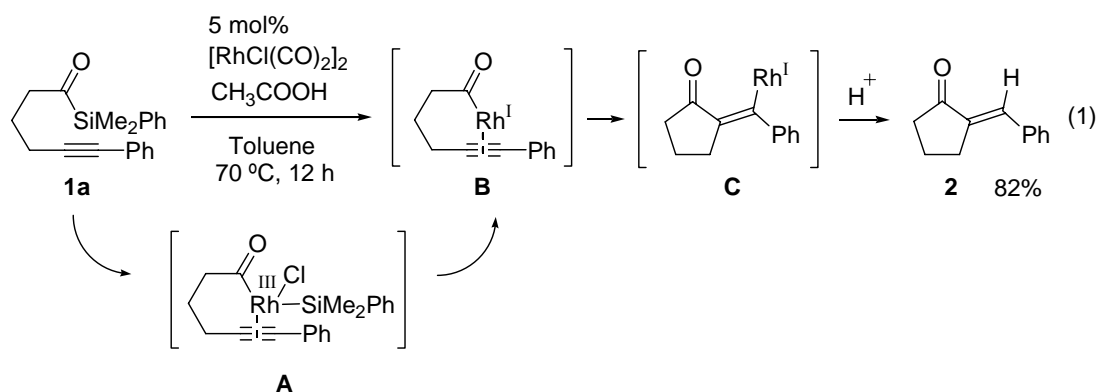
(Transmetalation between Vinylsilane and Rhodium Complex:
Development of Catalytic Synthesis of Carbonyl Compounds)

氏名 上等 和良

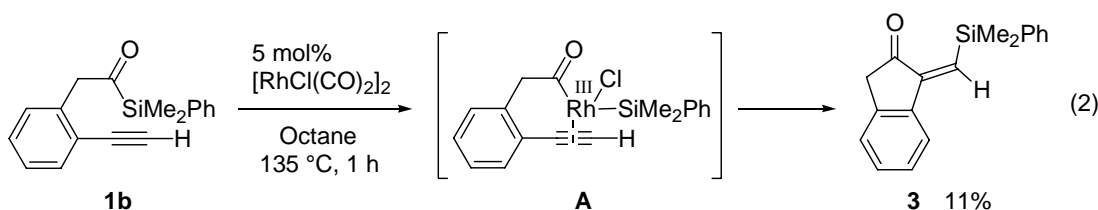
有機ケイ素化合物は空気中でも安定な有機典型金属化合物であり、合成化学的には炭素求核剤としての利用が期待されるが、求電子剤に対する反応性は低く、その利用は限られていた。筆者は、ロジウム(I)カルボニル錯体がビニルシランやアシルシランなどの sp^2 炭素-ケイ素結合を有する有機ケイ素化合物との金属交換に高い活性を示すことを見出し、これを利用してアシルシランを用いるアルキンの触媒的アシル化反応やビニルシランの触媒的アシル化反応を開発した。

1. アシルシランを用いるアルキンの分子内アシル化

5-アルキノイルシラン **1a** に酢酸存在下で触媒量の二核ロジウムカルボニル錯体 ($[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$) を作用させると、アルキン部位の分子内アシル水素化が進行する(式 1)。この反応は、アシルシラン **1a** とロジウム(I)錯体との金属交換により一価アシルロジウム錯体 **B** が生成し、アルキン部分が挿入して生成する一価ビニルロジウム錯体 **C** が酢酸によりプロトン化されて、環状ケトン **2** を与えるという機構が考えられている。これまでに有機ケイ素化合物がロジウム錯体と金属交換する反応はほとんど例がなく、この反応(式 1)の機構を詳細に調べることにした。

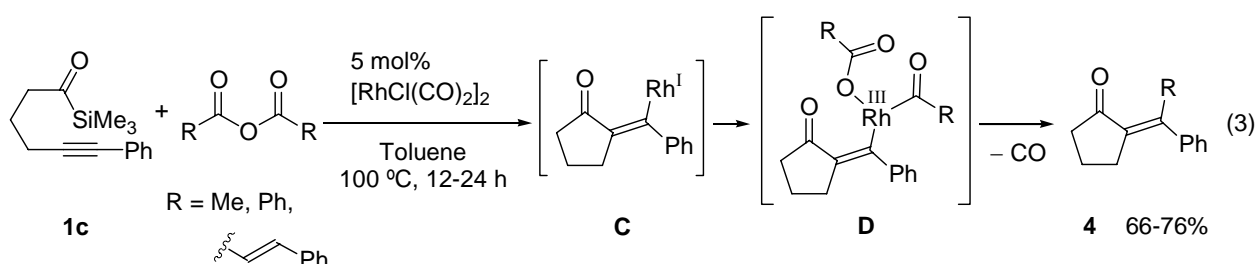


まず、アシルシラン **1a** と $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ が直接金属交換を経由して一価アシルロジウム錯体 **B** が生成するのか ($1a \rightarrow \text{B}$)、アシルシラン **1a** が $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ へ酸化的付加した後、クロロシランの還元的脱離を経由して生成するのか ($1a \rightarrow \text{A} \rightarrow \text{B}$) を調べた。末端アルキン部位を有するアシルシラン **1b** に酢酸を添加せずに $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ を作用させたところ、アルキンのアシルシリル化が進行した化合物 **3** が低収率ながら得られた (式 2)。



これまでにアシルシランが遷移金属錯体に酸化的付加した例はなく、 $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ を用いることでアシルシランの酸化的付加反応を初めて見出した。従って、式 1 のアシル水素化の機構は、5-アルキノイルシラン **1a** の $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ による直接金属交換を完全に否定するものではないが ($1a \rightarrow \text{B}$)、アシルシラン **1a** の $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ への酸化的付加とクロロシランの還元的脱離によって ($1a \rightarrow \text{A} \rightarrow \text{B}$) 進行することを示唆している。

次に、一価アシルロジウム錯体 **B** へ分子内アルキン部分が挿入して生成する一価ビニルロジウム錯体 **C** を、酸無水物で捕捉することを試みた。アルキノイルシラン **1c** に触媒量の $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ と酸無水物を作用させたところ、アシル炭素化体 **4** が得られることがわかった (式 3)。このアシル炭素化体 **4** の生成は、一価ビニルロジウム錯体 **C** に対する酸無水物の酸化的付加、三価アシル(ビニル)ロジウム錯体 **D** における脱一酸化炭素、還元的脱離を経由している。

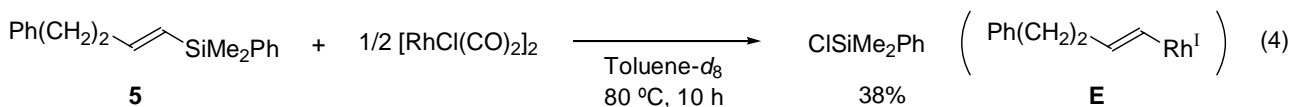


以上のように、アルキノイルシランとロジウム(I)錯体との反応について詳細に検討し、アシルシランがロジウム錯体に酸化的付加することを見出した。また、5-アルキノイルシランに触媒量のロジウム(I)錯体と酸無水物を作用させると、アルキンのアシル炭素化が進行する

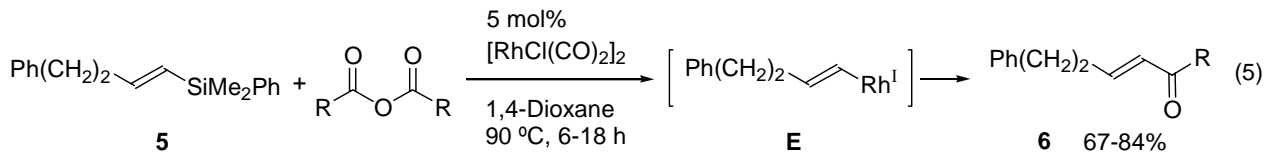
ことが明らかとなった。

2. ビニルシランの触媒的アシル化

ビニルシランは通常遷移金属錯体に対する反応性が低く不活性なビニル金属化合物として扱われるが、上述のアシルシランを用いるロジウム触媒反応の検討の中で、ロジウム(I)カルボニル錯体($[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$)がビニルシランとも金属交換することを見出した。すなわち、ビニルシラン **5** に化学量論量の $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ を作用させると、クロロジメチル(フェニル)シランの生成が $^1\text{H NMR}$ で確認された(式 4)。

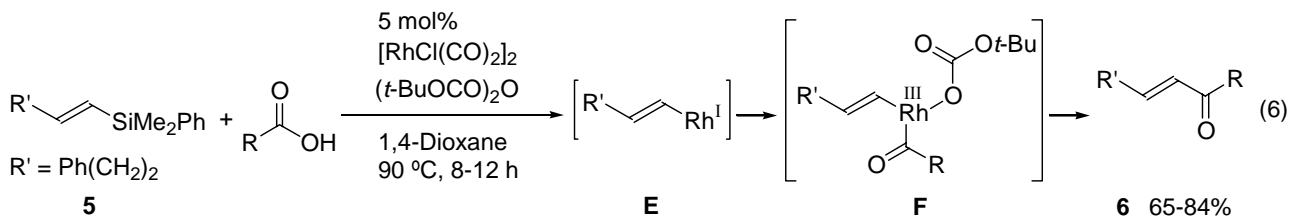


通常、ビニルシランと遷移金属錯体間の金属交換には、ケイ素原子上にアルコキシ基やハロゲンを導入するか、フッ化物イオンや水酸化物イオンを添加する必要があるが、単純なジメチルフェニルやトリメチルビニルシランでも金属交換が進行し、活性化のため添加剤を加える必要もない。そこで、この金属交換を利用する触媒反応の開発を目指し、ビニルシラン **5** に触媒量の $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ と酸無水物を作用させたところ、 α,β -不飽和ケトン **6** が良好な収率で得られることがわかった(式 5)。



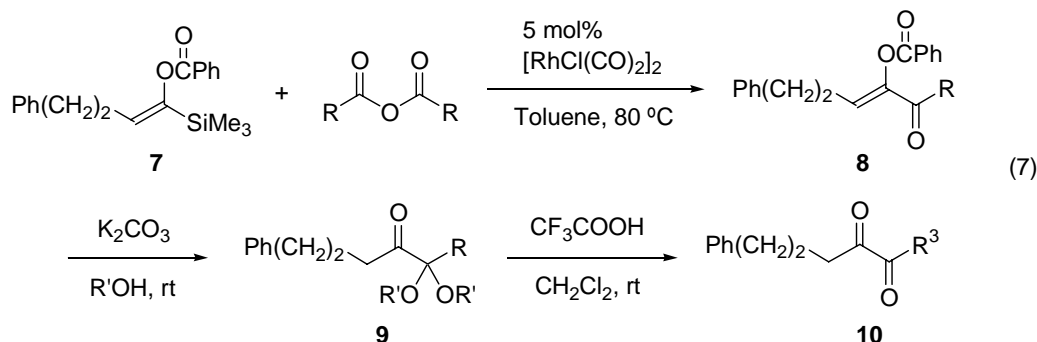
従来はビニルシランと酸ハロゲン化物から α,β -不飽和ケトンを合成するためには、塩化アルミニウムなどの強力なルイス酸を等モル量以上用いる必要があったが、ビニルシランの触媒的アシル化に初めて成功した。

式 5 の反応ではビニルシランのアシル化剤として酸無水物を用いているが、代わりにカルボン酸が利用できれば本反応の適用範囲が広がる。二炭酸ジ-*t*-ブチル存在下で、ビニルシラン **5** に触媒量の $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ とカルボン酸を作用させると、反応系中で混合酸無水物が生成し、カルボン酸由来のアシル基をビニルシランに導入できることが明らかとなった(式 6)。この手法により、酸無水物の調製が困難なカルボン酸も、ビニルシランのアシル化剤として利用できる。

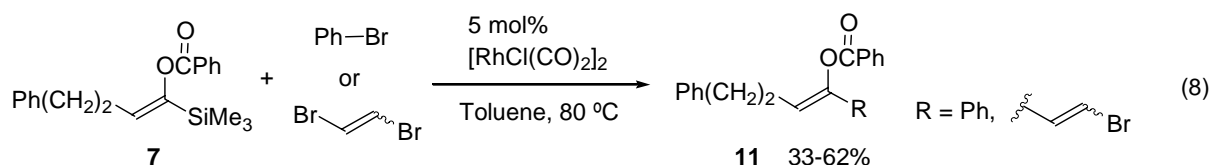


さらに、この触媒反応を α -ジケトン類の合成に応用した。アシルシランから容易に合成できる(1-アシロキシビニル)シラン **7** へ触媒的アシル化を行ったところ、 α -アシロキシエノン **8** が高収率で得られた。 α -アシロキシエノン **8** は、 α,α -ジアルコキシケトン **9** や非対称 α -ジケ

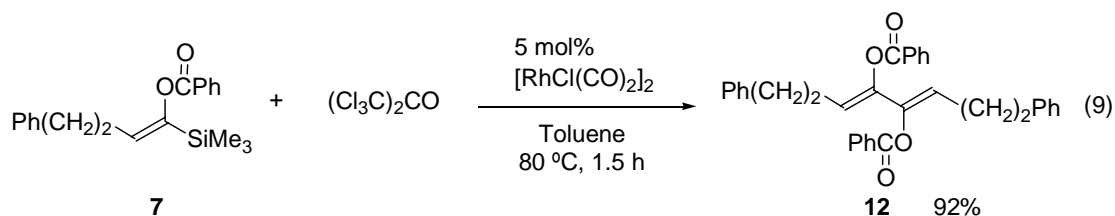
トン **10** に、容易に変換することができる(式 7)。この非対称 α -ジケトンの合成手法は、従来の酸化法などに比べて官能基許容性が高く、さらに非対称 α -ジケトン **10** の二つのカルボニル基が選択的に保護された α -アシロキシエノン **8** や α,α -ジアルコキシケトン **9** の合成も可能である。



今回開発したロジウム(I)カルボニル錯体($[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$)とビニルシランとの金属交換は、有機ハロゲン化物とのカップリングにも利用することができる。(1-アシロキシビニル)シラン **7** に触媒量の $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ 存在下で、ハロゲン化アリールやハロゲン化アルケニルを作用させると、カップリング体 **11** が生成することを見出した(式 8)。



ロジウム錯体を用いる有機典型金属化合物と sp^2 ハロゲン化物とのカップリング反応はこれまでに例がない。また、(1-アシロキシビニル)シラン **7** にヘキサクロロアセトンなどの α -ハロケトンを作用させるとカップリング生成物にかわり、自己二量化体 **12** が生成する(式 9)。



以上、筆者は博士課程において、ロジウム錯体がトリアルキルビニルシランやアシルシランと金属交換することを見出した。従来ビニルシランを金属交換させるためには、フッ化物イオンなどの活性化剤を添加したり、特殊なシリル置換基を導入する必要があったが、本交換反応は全く特別な操作を用いることなく進行する。さらに、これを利用してビニルシランの触媒的アシル化反応などを開発し、各種エノンや非対称ジケトン誘導体の実用的合成法を提供することができた。