

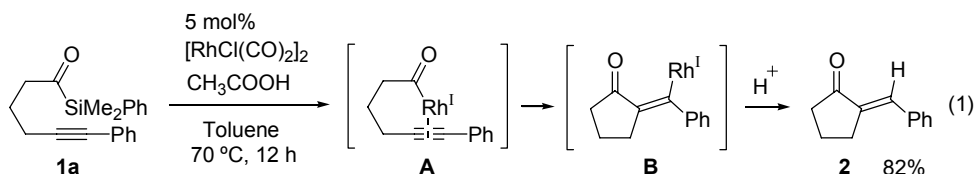
論文審査の結果の要旨

上等 和良

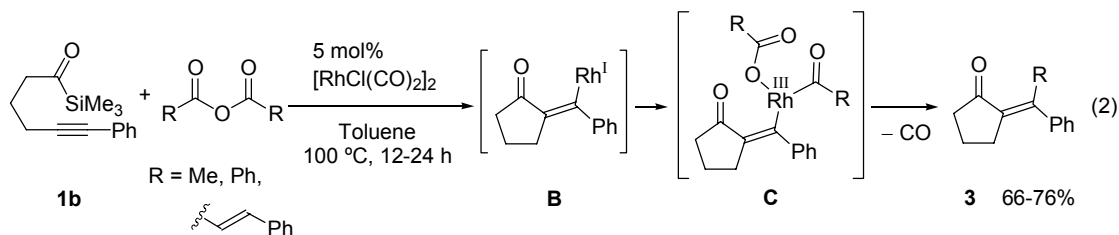
本論文は、アシルシランやビニルシランなど sp^2 炭素 - ケイ素結合を有する有機ケイ素化合物とロジウム化合物との金属交換反応、及びこれを利用する触媒的カルボニル化合物の合成法を開発した結果について、2章にわたって述べたものある。

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るが、反応性に乏しく合成化学的に炭素求核剤としての利用は限られていた。筆者は二核ロジウムカルボニル錯体($[RhCl(CO)_2]_2$)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分子内アシル化反応、さらにビニルシランの触媒的アシル化反応を開発している。

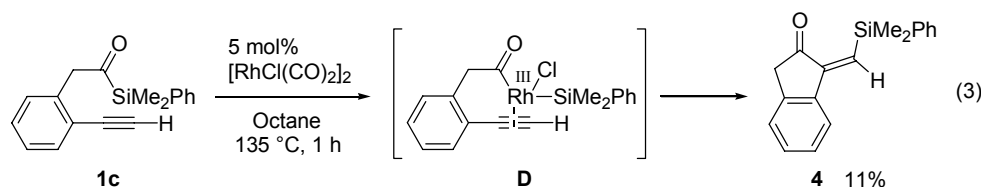
第一章では、ロジウム触媒によるアシルシランを用いる分子内アルキン部位のアシル化反応について述べている。5-アルキノイルシラン **1a** に酢酸存在下で触媒量の $[RhCl(CO)_2]_2$ を作用させると、アルキン部位の分子内アシル水素化が進行し、2-アルキリデンシクロペンタノン **2** が生成する(式 1)。反応機構としては、一価アシルロジウム錯体 **A** を経由して中間に生成する一価ビニルロジウム錯体 **B** が酢酸によりプロトン化される機構が提唱されている。



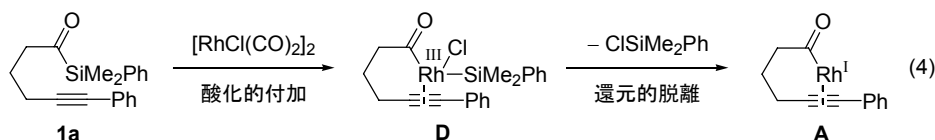
筆者は、本反応の詳細な機構の解明を目指し、一価ビニルロジウム錯体 **B** の生成確認及び一価アシルロジウム錯体 **A** の生成機構等について検討を行っている。まず、一価ビニルロジウム錯体 **B** の生成を確認するため、**B** を酸無水物で捕捉することを試みている。5-アルキノイルシラン **1b** に触媒量の $[RhCl(CO)_2]_2$ 存在下で酸無水物を作用させると、アルキン部分のアシル炭素化が進行することを見出した(式 2)。このアシル炭素化体の生成は、一価ビニルロジウム錯体に対する酸無水物の酸化的付加、三価アシル(ビニル)ロジウム錯体 **C** における脱一酸化炭素、還元的脱離を経由している。



次に、一価ビニルロジウム錯体 **B** の前駆体である一価アシルロジウム錯体 **A** の生成機構について検討している。末端アルキン部位を有するアシルシラン **1c** に酢酸を添加せずに $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ を作用させると、アシルシラン **1c** の $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ への酸化的付加を経由して、アシルシリル化体 **4** 生成することを見出した(式 3)。

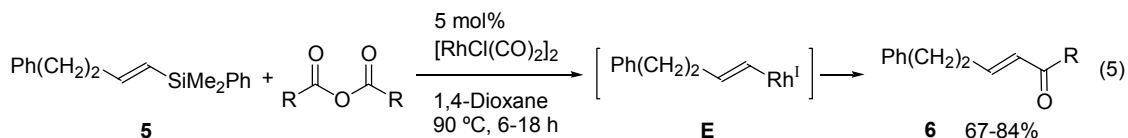


これまでにアシルシランの遷移金属錯体に対する酸化的付加は例がなく、式 3 の反応は $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ を用いることでアシルシランの酸化的付加反応が進行するという新しい知見を提供している。このことから、アシルシラン **1a** と $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ から一価アシルロジウム錯体 **A** の生成は、アシルシランの酸化的付加、クロシランの還元的脱離という段階的な金属交換の機構(**1a**→**D**→**A**)を経ていることを明らかにしている(式 4)。



以上のように、アシルシランの炭素 - ケイ素結合切断にロジウム錯体が高い活性を示すことを明らかにし、分子内アルキンの触媒的アシル水素化、アシル炭素化、アシルシリル化反応を開発している。

第二章では、ビニルシランとロジウム錯体との金属交換反応とこれを利用する触媒反応の開発について述べている。トリアルキル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、これまでは不活性なビニル金属化合物として扱われてきた。今回筆者は、ロジウムカルボニル錯体($[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$)とビニルシランとの金属交換が速やかに進行することを見出し、この金属交換を触媒的な炭素 - 炭素結合生成反応に活用している。すなわち、ビニルシラン **5** に触媒量の $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ 存在下で酸無水物を作用させると、ビニルシランのアシル化が進行し、 α,β -不飽和ケトン **6** を良好な収率で得ることができる(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。

また、反応の一般性を広げるため、カルボン酸を用いるビニルシランの触媒的アシル化についても検討を行い、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

