

Title	Studies on the Iridium-Catalyzed Regioselective Silylation of Benzylic C-H Bonds in Azaarenes with Hydrosilanes
Author(s)	平野, 雅也
Citation	大阪大学, 2018, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/69541
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

論文内容の要旨

氏 名 (平野 雅也)

論文題名

Studies on the Iridium-Catalyzed Regioselective Silylation of Benzylic C-H Bonds in Azaarenes with Hydrosilanes
(イリジウム触媒によるヒドロシランを用いたアザアレーン類のベンジル位炭素-水素結合シリル化に関する研究)

論文内容の要旨

本研究は、イリジウムカルボニル錯体、またはカチオン性ピンサー型イリジウム錯体を触媒として用いた、ヒドロシランをシリル源とする新しい形式の sp^3 炭素-水素結合の位置選択的なシリル化反応について述べている。これらの反応では、イリジウム錯体がヒドロシランを活性化することで発生する求電子的なシリル種が鍵中間体として反応に関与している機構を提案した。

第1章では、イリジウムカルボニル触媒存在下、ヒドロシランを用いた4-アルキルピリジンの α 位の sp^3 炭素-水素結合の位置選択的なシリル化反応について述べている。本反応は遷移金属触媒存在下での、ヒドロシランによる sp^3 炭素-水素結合のシリル化を、配向基を用いることなく達成した数少ない研究例である。2位に置換基をもつピリジン基質では反応性が大きく低下したが、添加剤として基質ピリジンとは異なるいくつかのピリジン誘導体、例えば3,5-ジメチルピリジンを触媒量加えることで収率が劇的に向上することを見出した。また、基質として2,3,4-トリメチルピリジンのようなアルキル多置換ピリジンを用いた場合、4位のアルキル基が選択的に変換される興味深い反応性を示した。

第2章では、第1章で用いた反応条件を改変することにより、ピリジンの2位ベンジル位 sp^3 炭素-水素結合シリル化反応にも適用できることについて述べている。この反応系でも、3,5-ジメチルピリジンの添加が反応の進行には効果的であることを明らかとした。

第3章では、5員環複素環化合物である1,3-アゾールの2位アルキル基上の α 位 sp^3 炭素-水素結合のシリル化反応について述べている。ヒドロシランを求電子的に活性化することが知られている幾つかの金属錯体を触媒として検討したところ、カチオン性ピンサー型イリジウム錯体が高い活性を示すことを明らかとした。基質としてオキサゾール、イミダゾール、チアゾールが適用可能であった。用いるヒドロシランによっては2個のシリル基が α 位に導入された生成物との混合物となったが、反応条件を調整することにより、目的のモノシリル化体のみを合成できた。

触媒によるヒドロシランの活性化で発生する求電子的なシリル種を用いた炭素-水素結合直接シリル化反応としては、フリーデル-クラフツ型の反応、すなわち sp^2 炭素-水素結合シリル化の例がこれまでに報告されている。一方で、 sp^3 炭素-水素結合に用いた例は本研究が初めてである。未だ報告例の少ない sp^3 炭素-水素結合のシリル化反応において、本研究で得られた結果は、今後の新規反応の開発にあたって重要な知見である。

また、本研究は、従来法であるグリニャール試薬などの反応性の高い有機金属試薬を用いることなく有機ケイ素化合物を合成できるため、プロモ基やクロロ基など種々の官能基を有する基質にも適用可能である。この結果は本研究が、種々のベンジル位シリル化化合物を簡便かつ実用的に合成する方法であることを示している。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (平 野 雅 也)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	茶谷 直人
	副 査	教授	神戸 宣明
	副 査	教授	三浦 雅博
	副 査	教授	安田 誠
	副 査	教授	木田 敏之
	副 査	教授	鷹巣 守
	副 査	教授	生越 専介
	副 査	教授	真嶋 哲朗
	副 査	教授	安蘇 芳雄
	副 査	教授	芝田 育也
論文審査の結果の要旨			
<p>本論文で学位申請者は、イリジウム錯体を触媒として用いた、ヒドロシランをシリル源とする sp^3炭素-水素結合のシリル化反応の開発を行った。</p> <p>第1章では、イリジウムカルボニル触媒存在下、ヒドロシランを用いた4-アルキルピリジンのα位の sp^3炭素-水素結合の位置選択的なシリル化反応が進行することが述べられている。2位に置換基をもつピリジン基質では反応性が大きく低下したが、添加剤として基質ピリジンとは異なる幾つかのピリジン誘導体、例えば3,5-ジメチルピリジンを触媒量加えることで収率が劇的に向上することを明らかとした。</p> <p>第2章では、第1章で用いた反応条件を改変することにより、ピリジンの2位ベンジル位 sp^3炭素-水素結合シリル化反応にも適用できることについて述べられている。この反応系でも、3,5-ジメチルピリジンの添加が反応の進行には効果的である。</p> <p>第3章では、5員環複素環化合物である1,3-アゾールの2位アルキル基上のα位 sp^3炭素-水素結合のシリル化反応について述べられている。この反応では、カチオン性ピンサー型イリジウム錯体が高い活性を示すことを明らかとした。基質としてオキサゾール、イミダゾール、チアゾールが適用可能である。用いるヒドロシランによっては2個のシリル基がα位に導入された生成物との混合物となったが、反応条件を調整することにより、目的のモノシリル化体のみを合成できることを示している。</p> <p>以上のように、本論文では、イリジウムカルボニル錯体、またはカチオン性ピンサー型イリジウム錯体を用いることにより、ヒドロシランによるアザアレーン類のベンジル位 sp^3炭素-水素結合シリル化が進行することを明らかにしている。これら一連の反応では、イリジウム錯体とヒドロシランとの反応により発生する求電子的なシリル種が鍵中間体として反応に関与している機構が提案されている。この中間体を利用したシリル化は従来、フリーデルクラフツ型の反応、すなわち sp^2炭素-水素結合シリル化の例が報告されているだけであり、sp^3炭素-水素結合に用いた例は本研究が初めてである。未だ報告例の少ない sp^3炭素-水素結合のシリル化反応において、本研究で得られた結果は、今後の新規反応の開発にあたって重要な知見である。</p> <p>よって本論文は、博士論文として価値あるものと認める。</p>			