

構造規制された2つのSi-H基がもたらす特異的反応性

星, 香花

<https://doi.org/10.15017/4060207>

出版情報 : Kyushu University, 2019, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

氏 名 : 星 香花

Name

論 文 名 : 構造規制された2つのSi-H基がもたらす特異的反応性

Title

区 分 : 甲

Category

論 文 内 容 の 要 旨

Thesis Summary

本論文では、ベンゼン環の1,2位にヒドロシリル基を有する1,2-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン(BDSB)の特異な構造を利用し、有機合成化学上重要なカルボン酸の還元によるアルデヒド合成と、BDSB骨格を持つシリル基を配位子とした有機金属錯体を触媒とするアルケンの水素化反応の反応機構研究についての研究結果をまとめている。

カルボン酸の還元によってアルデヒドを選択的に合成する反応は、アルデヒドが反応条件下で容易にアルコールに還元されるため、一般に困難であるとされる。本論文では、触媒として3核ルテニウムカルボニル錯体、還元剤としてBDSBを用いることで、環状ジシリルアセタール中間体を安定化することにより、この課題を解決したことをまとめた。種々のカルボン酸を収率よくアルデヒドに変換することに成功した。また α -位に不斉炭素を有するカルボン酸の光学純度を保った還元成功した。ジシリルアセタール中間体の単離、同定を行い、反応機構を明らかにした。

有機金属錯体を触媒とするアルケンの水素化反応において、中心金属上で水素分子が開裂する反応機構が広く知られている。一方、田原らにより2分子のBDSB骨格が構造に組み込まれている鉄錯体 $cis\text{-Fe}(\text{CO})_2(\text{H})_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\}_2$ (1) とルテニウム錯体 $trans\text{-Ru}(\text{CO})_2(\text{H})_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\}_2$ (2) が合成され、これらがアルケンの水素化活性を持つこと、ならびに、1を用いた場合に金属-配位子に対して水素分子が開裂する特異な反応機構が報告されていた。本論文では錯体1、2およびこれらのオスミウム類縁体3について、DFT計算を用いて cis -および $trans$ -構造をもつ合計6つの異性体の構造とアルケンの触媒的水素化機構に対する研究を行った結果をまとめた。いずれの錯体においても、共通してケイ素-水素間に非古典的な二次的相互作用が存在すること、先行研究において見出された金属-ケイ素結合上での水素分子の結合開裂が存在しうること、を明らかにした。さらに触媒サイクルにおいては、いずれの場合も、水素分子の金属-ケ

イ素結合上での開裂に引き続き、炭素 - 水素結合とケイ素 - 水素結合が形成される特異な反応機構が存在することを見出した。触媒反応中間体と各素反応の遷移状態の詳細な検討をおこない、金属の違いと *cis*-, *trans*-構造の違いが及ぼす影響について比較した。