

## 論文審査の要旨及び担当者

### 論文題名

光反応を利用した Fischer 型銅-カルベン錯体の新規調製法とこれを基盤とする触媒的分子変換手法の開発

### 論文審査の要旨

Fischer 型カルベン錯体は、カルベン炭素に直接酸素や窒素原子が結合した求電子性を有するカルベン錯体の総称であり、カルベン炭素への求核付加反応や C-H 挿入反応、多様な環状構造の構築などに利用可能な、大変興味深い反応性を有する化学種である。しかし、合成化学的な観点では、予め別途調製された Fischer 型カルベン錯体を化学量論量用いる必要があるなど、改善すべき課題が残されていた。

申請者は、従来法に比べ簡便な Fischer 型カルベン錯体の新規調製法の開拓とともに、これを利用した新規分子変換反応の開発を目的とした研究を実施することとし、その鍵としてアシルシランの光化学的性質に着目した。アシルシランは室温・中性条件下、光照射によりシロキシカルベンへと可逆的に異性化する化学種である。この光異性化で生じるシロキシカルベンは短寿命化学種であるが、適切な金属化合物の共存下ではシロキシカルベンを金属上に配位させることが可能となり、Fischer カルベン錯体の極めて簡便な調製法を確立できると考えた。はじめに、目的とするシロキシカルベン-金属錯体の熱的安定性が必ずしも高くない可能性を考慮し、カルベン錯体の生成効率を図る指標の1つとしてシロキシカルベンの二量化に着目して検討を実施した。多様な金属種の共存下でシロキシカルベン種を発生させる検討を行った結果、カチオン性銅触媒である  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$  を用いると、シロキシカルベンの二量化反応が効率良く進行することを見出した。この金属塩を添加しない条件では二量化が全く起こらないことから、上記銅触媒はシロキシカルベンと相互作用して Fischer 型-銅カルベン錯体を反応系内で形成している可能性を指摘した。なお、この二量化反応はジシロキシアルケンの合成法として新たな手法であることから、反応条件の最適化および基質適用範囲に関する検討を実施することで、様々な置換基を有するジシロキシアルケンの効率的合成を実現した。

申請者は、続いて Fischer 型銅-カルベン錯体の分光学的手法による観測を試みた。先の二量化反応では Fischer 型銅-カルベン錯体が反応中間体として関与していることが想定されるが、その熱的安定性は低いと推測された。カルベン錯体の生成を確認するためには安定性を向上させる必要があると考え、アシルシランのケイ素上に嵩高い置換基を有する基質を用いた検

討を行った。その結果、トリイソプロピルシリル基を有するアシルシランを用い、銅塩の存在下で光照射を行うと、溶液中、室温で、ある程度の寿命を有する金属錯体をほぼ定量的に発生させることに成功した。この錯体は単離可能なほどの安定性はないものの、その<sup>13</sup>C NMRおよびUV-Vis スペクトル、ならびにDFT計算から、目的とするFischer型銅-カルベン錯体が確かに生成していると結論づけられた。この結果は、アシルシランの光異性化により生じたシロキシカルベンが金属錯体に配位可能であることを実験化学的に示した初めての例であると共に、全く新しいFischer型銅-カルベン錯体の生成法であることから、学術的新規性が高いと言える。

申請者はさらに、新たに確立したFischer型銅-カルベン錯体生成法を利用し、カルベン錯体を反応中間体とする触媒的分子変換反応の開発を検討した。この際、遊離のシロキシカルベンは一般に求核的性質を示すものの、これがカチオン性銅塩と錯体形成することで、そのカルベン炭素が求電子的性質へと極性転換するものと想定した。そこで、電子豊富な不飽和分子との分子間反応の実現を目指して検討を実施した結果、触媒量のカチオン性銅塩の存在下、アシルシランと2-シロキシ-1,3-ジエンの混合液に光照射すると、カルベン錯体と1,3-シロキシジエンが[4+1]型で反応したと想定されるシクロペンタノン誘導体が効率良く得られることを見出した。この反応は、光を照射しない条件や、銅塩を添加しない条件では全く進行しないことから、光と金属触媒の協働的作用によって初めて進行するユニークな環状骨格形成反応である。この手法は、様々なアシルシラン、シロキシジエンに適用可能であり、多様な置換基を有する多置換シクロペンタノン誘導体を効率的に合成可能である。また、電子豊富な不飽和分子としてシロキシジエンに代えてシリルエノールエーテルを用いると、Fischer型銅-カルベン錯体中間体を経ると想定されるシクロプロパン形成反応が進行することも見出した。これらの結果は、アシルシランとカチオン性銅触媒に対する光照射により簡便に発生可能な銅-カルベン錯体が、広汎な分子変換反応における有用反応中間体として活用できる可能性を示すものである。

以上のように申請者は、アシルシランの光異性化で発生するシロキシカルベンと金属種との直接的な反応の実現により新規なFischer型銅-カルベン錯体生成法を開発すると共に、これを利用して触媒的な環状骨格形成手法の開発に成功した。この手法は原理的に、銅に限らず多様な遷移金属種に適用可能と考えられ、Fischer型金属-カルベン錯体を反応中間体とする合成化学の変革と更なる発展に大きく寄与することが期待される成果と言える。これらを総合し、本論文の研究成果は学位論文として十分価値のある内容であり、博士（理学）の学位を授与するのに相応しいと結論する。

論文審査主査 草間 博之 教授  
秋山 隆彦 教授  
狩野 直和 教授