

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	白金触媒によるアレニルシリルエーテルを用いた分子間付加環化反応の開発
Title(English)	
著者(和文)	海老澤雅
Author(English)	Masaru Ebisawa
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9233号, 授与年月日:2013年6月30日, 学位の種別:課程博士, 審査員:岩澤 伸治,草間 博之,後藤 敬,大森 建,江口 正
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9233号, Conferred date:2013/6/30, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

白金触媒によるアレニルシリルエーテルを用いた分子間付加環化反応の開発

東京工業大学大学院 理工学研究科 化学専攻 海老澤 雅

(指導教員 岩澤 伸治・草間 博之)

近年、遷移金属触媒を用いた炭素—炭素不飽和結合に対する求電子的活性化を契機とする付加環化反応が数多く報告されている。しかし、アレンを基質として用いた反応に限れば、そのほとんどが分子内付加環化反応に限られていた。一方、すでに当研究室では白金触媒存在下 TIPS アレニルエーテルと 2-メトキシプロペンを用いて分子間[3+2]付加環化反応が進行することが見出されていた。しかし本反応では、副反応として分子間[2+2]付加環化反応も進行し、その選択性は不十分であり、また反応の基質一般性は全く検討されていなかった。本博士研究では分子間[3+2]付加環化反応が選択的に進行する反応条件を見出し、その基質一般性の確立、さらにシリルアレニルエーテルを用いた新たな分子間付加環化反応を開発することを目的に研究を行った。

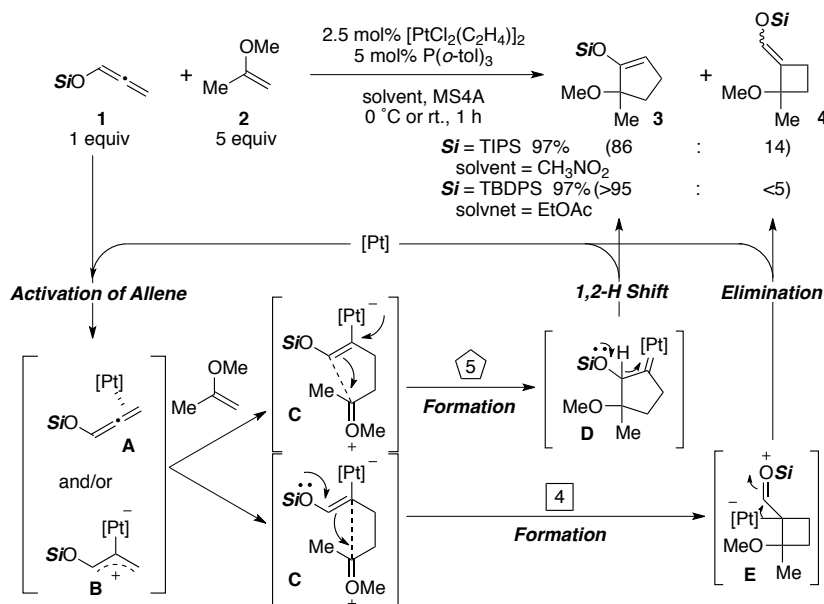
1) TBDPS アレニルエーテルとアルケニルエーテルの分子間[3+2]付加環化反応

上述のように当研究室ではすでに、塩化白金エチレン錯体とトリス *o*-トリルホスフィン存在下、TIPS アレニルエーテルと 2-メトキシプロペンをニトロメタン中反応させることで、分子間[3+2]付加環化反応が進行したシクロペンテン誘導体が得られることが見出されていた。

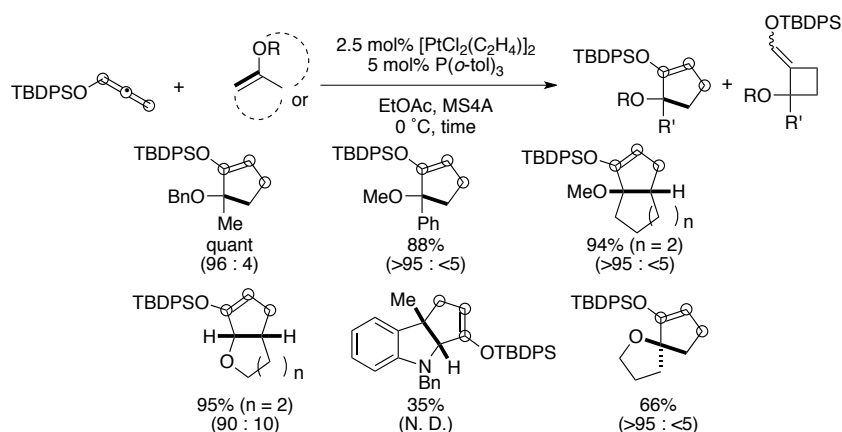
しかし、本反応は同時に分子間[2+2]付加環化反応が進行したシクロブタン誘導体を副生成物として生じ、その生成比は 86 : 14 と満足のいくものではなかった。そこで筆者はまず本反応について詳細な反応条件の検討を行った結果、酢酸エチルを溶媒として使い、MS4A 存在下、アレンとして TBDPS アレニルエーテルを、ビニルエーテルとして 2-メトキシプロペンを用いた時に、塩化白金エチレンジアマー錯体とトリス *o*-トリルホスフィンを触媒として用いることで、0 °Cにおいて速やかに反応が進行し、収率 97%、>95 : <5 の選択性で分子間[3+2]付加環化反応が進行したシクロペンテン誘導体が得られることを見出した。

本反応の反応機構は以下の通りと想定している。まず、アレンが白金触媒に配位し、これによって求電子的に活性化されたアレンに対しアルケニルエーテルが付加することで、双性イオン中間体 **C** を生じる。ここからアルケニル金属種の金属上電子の流れ込みによる環化反応が進行することで不安定型白金カルベン錯体部位を有するシクロペンタン誘導体 **D** を生じる。さらにこのカルベン部位での 1,2-水素移動により触媒の再生と共に生成物 **3** を生じる。また、双性イオン中間体 **C** から、シリルエノールエーテルによるオキソニウムカチオンに対する求核的環化反応により副生成物であるシクロブタン誘導体 **4** を生じる。

これら最適化した反応条件の中で、TBDPS アレニルエーテルを基質として採用したことが、選択性向上に大きな効果を発揮したと考えている。想定している双性イオン中間体 **C** において、シ



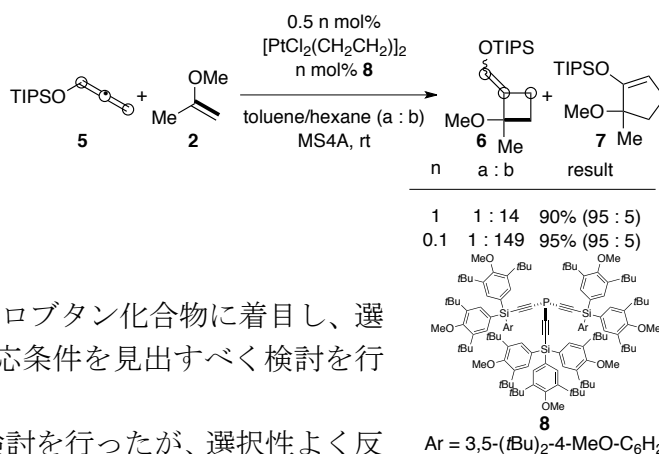
リル基として TBDPS 基を利用すると、ケイ素原子上のフェニル基が電子求引性であるため、シリルエノールエーテル部位の求核性が TIPS 基に比較して低下し、**C** におけるシリルエノールエーテルからオキソニウムカチオンへの環化反応は、アルケニル金属種の β 位での環化反応に比べて反応速度が遅くなり、その結果目的とする五員環環化反応が優先したものと考えている。



さらに本反応のアルケニルエーテル基質の一般性を検討した。この結果、 α 置換鎖状アルケニルエーテルを用いることで様々なシクロペンテン誘導体が合成でき、さらに環状アルケニルエーテルを用いても反応が進行し、二環性生成物を得ることが出来た。また、含酸素環状アルケニルエーテルであるジヒドロフラン、ジヒドロピランも適用可能であり、複素環であるインドールも 2 位、3 位で縮環した生成物を得ることができた。また、系中でアルケニルエーテルを生じる 4-ペンチン-1-オールを用いることで、エキソメチレン部位を有するテトラヒドロフラン誘導体を経由し、スピロ環生成物を得ることも出来る。本反応は遷移金属触媒を用いアレンを三炭素ユニットとして分子間[3+2]付加環化反応を実現した初めてのものであり、酸素官能基化された炭素五員環化合物を得る反応として、有用性が高いと考えている。

2) TIPS アレニルエーテルとアルケニルエーテルの分子間[2+2]付加環化反応

前述のように、白金触媒を用いたアレニルシリルエーテルとアルケニルエーテルとの反応では、副生成物として分子間[2+2]付加環化反応が進行したシクロブタン誘導体が見られることが分かっていた。そこで、このシクロブタン化合物に着目し、選択的に分子間[2+2]付加環化反応が進行する反応条件を見出すべく検討を行うことにした。



各種入手容易なホスフィン配位子を用いて検討を行ったが、選択性よく反応が進行する配位子を見出す事が出来なかった。そこで、反応中間体である双性イオン中間体に着目し、コンパクトな形状で環化反応を行うことで、シクロブタン誘導体を得ることが出来るのではないかと考え、白金原子に配位し、反応場の大きさを限定することが期待されるキャビティ空間を有するホスフィン配位子を用いて検討を行うことにした。

このような配位子として澤村らが開発した嵩高いトリアルキニルホスフィン **8** を用いることとし、塩化白金エチレンジアマー錯体存在下、白金に対して等モル量の **8** を作用させ、TIPS アレニルエーテルと 2-メトキシプロペンとを塩化メチレン中反応させたところ、83 : 17 という高い選択性で四員環生成物 **6** を得ることが出来た。

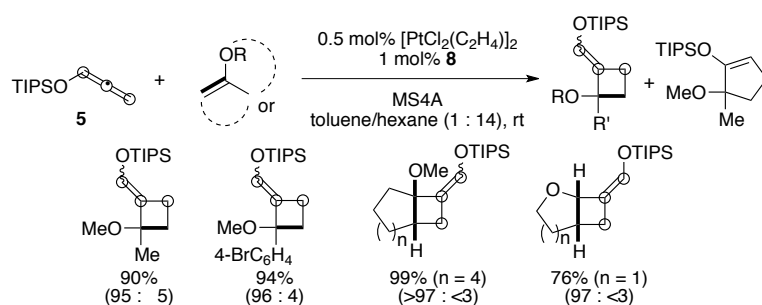
さらに溶媒検討を行ったところ、低極性溶媒を用いた時に四員環選択性が向上することが分かった。最も高い選択性を示したのはヘキサンであったが、ヘキサンに対する塩化白金エチレンジアマー錯体の溶解度が低いため、反応の再現性が低かった。そこでヘキサンを主溶媒として用い、錯体調製用にトルエンを用いることとし、トルエンとヘキサンの 1 : 14 混合溶媒中で 1 mol% の白金触媒を用いて反応を行ったところ収率 90%、95 : 5 の選択性でシクロブタン誘導体を得ることが

出来た。さらに収率、選択性を維持したまま、白金触媒を 0.1 mol%まで減らすことにも成功した。

本反応も分子間[3+2]付加環化反応と同じく、様々なアルケニルエーテルを用いて反応が進行する事が分かった。すなわち、各種鎖状 2-アルコキシアルケニルエーテル、環

状アルケニルエーテル、ジヒドロフラン、ジヒドロピランなどが適用可能であり、対応するシクロブタン誘導体を得ることが出来た。

以上の様に、キャビティ空間を有する配位子 **8** を用いることにより、白金触媒存在下アレニルシリルエーテルとアルケニルエーテルとの選択的分子間[2+2]付加環化反応が進行する事を見出した。本反応と前述の分子間[3+2]付加環化反応と合わせ、適切なシリル基、配位子、溶媒を選択することで、二種の異なる生成物を得ることが出来る反応として、極めて興味深いものである。



3) アレニルエーテルと 1,3-ブタジエン誘導体の分子間[4+2]付加環化反応

次に、基質をアルケニルエーテルから 1,3-ブタジエン誘導体とすることで分子間[4+2]付加環化反応が進行するのではないかと考えた。各種反応条件の検討の結果、白金触媒存在下、目的とする生成物を良好な収率で得ることが出来た。今後のさらなる条件最適化、一般性拡大が期待される。

【報文目録】

“Platinum(II)-Catalyzed Intermolecular [3+2] Cycloaddition of Propadienyl Silyl Ethers and Alkenyl Ethers”, Kusama, H.; Ebisawa, M.; Funami, H.; Iwasawa, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16352-16353.

“Selective Intermolecular [2+2] Cycloaddition Reaction Using Platinum(II) Catalyst with Hollow-shaped Triethynylphosphine”, Ebisawa, M.; Kusama, H.; Iwasawa, N. *Chem. Lett.*, **2012**, *41*, 786-788.

【講演目録】

「白金触媒を用いたアレニルシリルエーテルとビニルエーテルとの分子間 3+2 付加環化反応」海老澤、舟見、草間、岩澤、第 56 回有機金属化学討論会、O2-03（京都）2009 年 9 月 他 2 件