

## 論文の内容の要旨

遷移金属触媒を用いて有機金属反応剤と有機ハロゲン化物を結合させるクロスカップリング反応は、医薬や農薬、有機機能材料の合成に汎用されている。多くの有機金属反応剤のなかでも、有機ケイ素反応剤は、ケイ素が地表付近に豊富に存在し、有機ケイ素化合物が安価で低毒性のうえ入手容易なため、これを利用するクロスカップリング反応は大量合成および環境負荷低減の観点から有利である。特に、トリアルキルシリル型反応剤は安定で容易に取り扱い可能なため有利だが、安定性が高すぎて実際の利用は極めて限定的であった。本論文では、トリアルキルシリル型反応剤を用いるクロスカップリング反応を実現するために、安定ケイ素クロスカップリング剤の迅速合成法とアリール(トリエチル)シランのクロスカップリング法についての研究成果を述べている。

第1章は序論であり、クロスカップリング反応の歴史的背景および有機ケイ素反応剤の合成法について概説し、有機ケイ素反応剤を用いるクロスカップリング反応について現在までの発展の経緯を詳述したのち、ケイ素反応剤を用いるクロスカップリング反応の課題を指摘し、本博士論文の目的と内容について要約している。

第2章では、イリジウム触媒とヒドロシランによる芳香族化合物のC-H結合の直截シリル化を利用する含ケイ素クロスカップリング剤 HOMSi の迅速合成法をまとめている。本手法を活用して、有機太陽電池素子材料のモノマーを含む多様なヘテロ5員環芳香族 HOMSi およびアルケニル HOMSi 反応剤の合成に成功している。

第3章では、これまでクロスカップリングに利用困難と考えられていたアリール(トリエチル)シランが臭化第二銅触媒存在下ヨウ化アリールと円滑にクロスカップリングすることを明らかにし、反応条件の最適化、基質適用範囲、クロスカップリング重合への展開と反応機構を考察した結果を述べている。

第4章では、パラジウム触媒と銅触媒を併用してアリール(トリエチル)シランと臭化アリールおよび塩化アリールのクロスカップリング反応を可能にした結果を述べている。本法に既存反応を組み合わせ、ポリアリーレン類の簡便合成を達成している。

第5章では、銅(I)触媒を用いるとアリール(トリエチル)シランがハロゲン化アルキルと円滑にクロスカップリングすることを示している。いろいろな官能基を有するハロゲン化アルキルが反応に適用可能である。

第6章では、本博士論文の総括および今後の展望について述べている。

以上、本論文では、安定な有機ケイ素反応剤 HOMSi の迅速合成法および安定かつ合成容易なアリール(トリエチル)シランを用いるクロスカップリング反応の開発し、クロスカップリング反応の利用範囲を大きく拡大することに成功した。この成果は、有機合成化学および有機機能材料の分野に大きく貢献するものである。

## 論文審査の結果の要旨

### 1. 論文の主題

#### Studies on Cross-coupling Reactions Using Trialkylsilyl-type Reagents

トリアルキルシリル型反応剤を用いるクロスカップリング反応に関する研究

### 2. 当該研究分野における位置付け

有機薄膜太陽電池や有機 EL に代表される有機機能材料の合成に、クロスカップリング反応が汎用されている。なかでもケイ素は地表付近に豊富に存在し、有機ケイ素化合物が安価かつ低毒性で入手容易なため、有機ケイ素反応剤を利用するクロスカップリング反応は大量合成および環境負荷低減の観点で有利である。通常、クロスカップリングに適用可能な有機ケイ素化合物は、ケイ素上にハロゲンや酸素などの電気陰性な置換基を要する。これらヘテロ原子置換型ケイ素反応剤は空気や湿気に対し不安定なため、取り扱いが難しい。一方、ケイ素上がすべて有機基のトリオルガノシリル型反応剤は安定で容易に取り扱うことができるため、最も理想的な反応剤のひとつといえる。しかし、それらを用いるクロスカップリング反応は極めて限定的な数例が報告されているに過ぎない。本研究では、ケイ素を利用する実用的クロスカップリング反応を実現することを目的として、(1) 安定だがその調製法が複雑であったクロスカップリング用 HOMSi 反応剤の迅速合成法、(2) 安定かつ調製容易なケイ素化合物であるアリール(トリエチル)シランを用いるクロスカップリング反応を開発した。これらの成果は、有機合成化学および有機機能材料の分野に大きく貢献するものである。

### 3. 論文の構成

論文は、以下の6章で構成されている。

第1章 序論

第2章 HOMSi 反応剤の迅速合成法

第3章 銅(II)触媒によるアリール(トリエチル)シランとヨウ化アリールの反応

第4章 Pd/Cu 触媒によるアリール(トリエチル)シランと臭化/塩化アリールの反応

第5章 銅触媒によるアリール(トリエチル)シランとハロゲン化アルキルの反応

第6章 総括と展望

### 4. 論文の独自性・成果

本論文は、トリアルキルシリル型反応剤を用いるクロスカップリング反応の途を拓いたものであり、成果は次の3点に要約できる。

(1) イリジウム触媒とヒドロシランを用いる芳香族炭化水素の C-H 結合直截シリル

化反応を駆使し、HOMSi 反応剤の迅速合成法を開発した。従来法では芳香族ハロゲン化合物を予め調製する必要があったが、本手法では単純な出発物質から一段階で HOMSi 反応剤を合成できる。芳香族化合物のみならず、オレフィンにも適用可能で、対応するアルケニル HOMSi を簡便に調製可能である。

(2) 臭化第二銅を触媒に用いると、これまで反応に利用できないと考えられていた安定なケイ素反応剤アリール(トリエチル)シランがヨウ化アリールとクロスカップリングすることが明らかになった。本反応は二重カップリングやクロスカップリング重合にも展開可能で、有機 EL の発光素子として知られる共重合体の合成に成功している。

(3) 上述の知見をもとに、アリール(トリエチル)シランがいろいろな求電子剤と反応することを認めた。たとえば、パラジウム/銅触媒を併用すれば、上記ケイ素反応剤が臭化アリールや、より汎用性の高い塩化アリールともクロスカップリングする。また、触媒量のヨウ化銅存在下、アリール(トリエチル)シランと種々のハロゲン化第一級アルキルによる  $C(sp^2)-C(sp^3)$  結合形成反応が円滑に進行することを明らかにした。

## 5. 論文の課題

現状、論文中のクロスカップリングに適用できるケイ素反応剤は、ヘテロ 5 員環芳香族シランおよび電子不足な 6 員環芳香族シランに限られるため、電子豊富な 6 員環芳香族(トリアルキル)シランおよびアルケニル(トリアルキル)シランにも適用可能な反応に仕上げるのが望ましい。

## 6. 論文の評価

本論文では、遷移金属触媒を適宜利用することによって、クロスカップリング用 HOMSi 反応剤の迅速合成法および安定かつ合成容易なケイ素反応剤アリール(トリエチル)シランのクロスカップリング反応の開発に成功している。反応は単純なモノカップリングから二重カップリング、クロスカップリング重合まで応用可能なうえ、芳香族化合物の C-H シリル化反応と組み合わせることによって、オリゴアレーンの迅速合成が可能になった。また、トリアルキルシリル基は多くの反応条件に対し不活性なため、上述したケイ素反応剤を合成序盤で修飾し、終盤で本論文の反応を行えば、有機機能材料の合成ルートを刷新する可能性を秘めている。これらの成果は応用面のみならず、当該分野における学術的貢献度が極めて高いと判断し、本論文が博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、2019年1月8日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。