

平成21年 5月24日現在

研究種目： 若手研究 (B)

研究期間： 2007~2008

課題番号： 19750069

研究課題名 (和文) 触媒的不斉合成を指向したケイ素カチオン種の創製

研究課題名 (英文) Preparation of Silyl Cation Species for Catalytic Asymmetric Synthesis

研究代表者

原 賢二 (HARA KENJI)

北海道大学・触媒化学研究センター・准教授

研究者番号： 10333593

研究成果の概要：本研究課題は、強力なルイス酸としての機能を有しながらも未開発であるケイ素カチオン種に着目し、その機能を不斉合成反応触媒として十分に発揮させるための独自の設計を施す手法の開発を目的とした。基本骨格を用いた合成経路の検証、分子集積触媒反応場の構築、メソポーラスシリカ表面上でのケイ素種の精密修飾手法の精査により精密な分子設計に基づいた効率的かつ特異な立体選択性を発現するケイ素カチオン種触媒を創成するための基礎的手法が確立した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,700,000	0	1,700,000
2008年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	480,000	3,780,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：触媒設計・反応

## 1. 研究開始当初の背景

有機合成反応に用いられてきたケイ素ルイス酸としては、古くから知られている  $R_3SiCl$  に加えて、より強力な  $R_3SiOTf$  が多用されるようになった。近年では  $R_3SiOTf$  よりもさらに強力なルイス酸として  $R_3SiNTf_2$  が開発され、三上、Ghosez、山本らによって触媒としての有効性が示された。一方で、Lambert、吉良らによって非配位性のアニオンを対とするケイ素カチオン種  $R_3SiBAR_4$  の汎用的な合成手法が確立され (Chem. Rev. 1995, 95, 1191.)、一般の合成化学者もこの究極のケイ素ルイス酸を扱うこ

とが可能となった。しかしながら、今日までケイ素カチオン種  $R_3SiBAR_4$  を合成反応の触媒に用いた例は非常に少ない。応用例としては、いずれもヒドロシランを用いた、オレフィンのヒドロシリル化 (JOC 1999, 64, 2729.)、フッ化アレーン類の脱フッ素水素化 (JACS 2005, 127, 2852.) および Jørgensen らの報告などに限られていた。

本研究代表者はケイ素カチオン種の炭素-炭素結合形成反応への触媒としての応用を検討し、通常ルイス酸では進行しにくい Diels-Alder 反応や通常は進行しにくいケトン基質とする向山アルドール反応に非常

に高い触媒効率を示すことを見出して報告した (Org. Lett. 2005, 7, 5621.)。

このように有用な触媒能を有するケイ素カチオン種に対して適切な分子設計を施せば、高度かつ多様な機能を有するルイス酸触媒となるのではと着想した。

## 2. 研究の目的

本研究課題は、強力なルイス酸としての機能を有しながらも未開発であるケイ素カチオン種に着目し、その機能を不斉合成反応触媒として十分に発揮させるための独自の設計を施す手法の開発を目的とした。

## 3. 研究の方法

本研究目的達成のために以下の3つの項目について重点的に研究を遂行した。

- (1) キラル骨格導入のための合成経路の検討
- (2) 近接分子集積場における触媒機能の精査
- (3) ケイ素カチオン種の精密固定化手法の確立

## 4. 研究成果

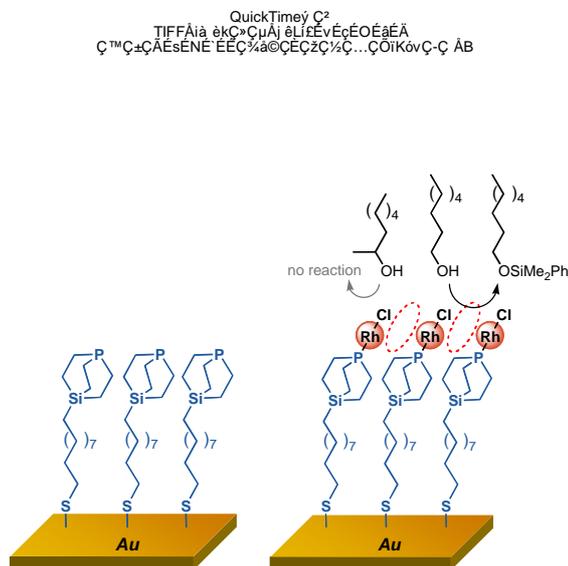
### (1) キラル骨格導入のための合成経路の検討

まず、予備的検討としてナフチル骨格を用いてキラル骨格導入のための合成経路を検証した。ケイ素カチオン種の生成は  $^{29}\text{Si}$  NMR により確認した。また、不斉中心の導入、それによるヘリシティーの制御の方策として以下の方法を立案して検討した。つまり、不斉中心の導入はカルボニル基の触媒的不斉水素化反応および Enders らの SAMP/RAMP ヒドラゾンを用いる  $\alpha$ -アルキル化反応などを起点とする。合成したケイ素カチオン種単体の状態および反応基質分子が配位した状態のそれぞれについて、P/M ヘリシティーの比およびそのラセミ化平衡の有無を温度可変 NMR 測定により確認する。この結果を導入する置換基の選択にフィードバックする。

### (2) 近接分子集積場における触媒機能の精査

規整表面上に設計を施した分子を集積させることにより特異な触媒反応場を構築できることを見いだしたので、ケイ素カチオン種への適用を可能にすべく、一般性を確立する検討を重点的に行った。その結果、コンパクトな活性中心の周りに別のユニット分子が近接する集積場を構築すれば、反応基質の特異な選択性を発現する触媒反応場の形成が可能であることが示された。このことは本研究で提案するトリス (オクタヒドロアント

リル) シリルカチオン骨格を基盤とする不斉反応場の構築において近接キラリティー誘導分子の導入による制御が可能であることを示唆する結果である。



### (3) ケイ素カチオン種の精密固定化手法の確立

ケイ素カチオン種の精密固定化手法の基礎的な検討としてメソポーラスシリカ表面上でのケイ素種による修飾手法を精査した。特に、修飾量の定量など有機修飾に関する詳細な知見を得ることは重要であると言えるが、修飾量の定量を詳細に検討した報告例はこれまでにほとんどない。固体 NMR などの各種測定手法を組み合わせることにより、これらの有機修飾についての定量的な知見を得ることに成功した。さらに、内表面と外表面を区別したシリル基修飾および構造決定を可能にする手法についても同時に確立した。



以上の研究成果により、精密な分子設計に基づいた効率的かつ特異な立体選択性を発現するケイ素カチオン種触媒を創成するた

めの基礎的手法が確立した。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

- ① Kawamorita, S., Ohmiya, H., Hara, K., Fukuoka, A. and Sawamura, M., Directed Ortho Borylation of Functionalized Arenes Catalyzed by a Silica-Supported Compact Phosphine-Iridium System, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 5058-5059, 2009, 査読有り
- ② Hara, K., Akiyama, R., Takakusagi, S., Uosaki, K., Yoshino, T., Kagi, H. and Sawamura, M., Self-Assembled Monolayers of Compact Phosphines with Alkanethiolate Pendant Groups: Remarkable Reusability and Substrate Selectivity in Rh Catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 5627-5630, 2008, 査読有り
- ③ Kawamorita, S., Hamasaka, G., Ohmiya, H., Hara, K., Fukuoka, A. and Sawamura, M., Hydrogenation of Hindered Ketones Catalyzed by a Silica-Supported Compact Phosphine System, *Org. Lett.*, 10, 4697-4700, 2008, 査読有り
- ④ Ochida, A., Hamasaka, G., Yamauchi, Y., Kawamorita, S., Ohshima, N., Hara, K., Ohmiya, H. and Sawamura, M., Synthesis, Properties and Catalytic Applications of Caged, Compact Trialkylphosphine 4-Phenyl-1-phospha-4-silabicyclo[2.2.2]octane, *Organometallics*, 27, 5494-5503, 2008, 査読有り
- ⑤ Hamasaka, G., Kawamorita, S., Ochida, A., Akiyama, R., Hara, K., Fukuoka, A., Asakura, K., Chun, W. J., Ohmiya, H. and Sawamura, M., Synthesis of Silica-Supported Compact Phosphines and Their Application to Rhodium-Catalyzed Hydrosilylation of Hindered Ketones with Triorganosilanes, *Organometallics*, 27, 6495-6506, 2008, 査読有り

[学会発表] (計14件)

- ① 原 賢二、金表面上に固定化した遷移金属錯体による触媒反応、日本化学会第89 春季年会特別企画「表面を舞台とする化学・物理・機能」、2009.3.27, 船橋

- ② 秋山龍人, 原 賢二, 高見 仁, 魚崎浩平, 福岡 淳, 澤村正也、金表面上に形成した Ir-ホスフィン錯体単分子層を触媒とするアルケンのヒドロホウ素化反応、日本化学会第 89 春季年会、2009.3.27-30、船橋
- ③ 秋山龍人, 原 賢二, 石黒由利子, 魚崎浩平, 福岡 淳, 澤村正也、金表面上に形成した Rh-ホスフィン錯体単分子層を触媒とするアルキンおよびアルケンのヒドロシリル化反応、日本化学会第 89 春季年会、2009.3.27-30、船橋
- ④ 梶 義規, 原 賢二, 福岡 淳、イソシニアニド分子を用いた金表面上におけるロジウム錯体単分子層の形成、日本化学会第 89 春季年会、2009.3.27-30、船橋
- ⑤ 赤羽紗以子, 原 賢二, 福岡 淳、メソポーラスシリカ表面の精密有機修飾、日本化学会第 89 春季年会、2009.3.27-30、船橋
- ⑥ Hara, K., Preparation and Catalytic Application of Densely Packed Self-assembled Monolayer of Phosphine-terminated Alkanethiolate on Gold Surface, International Symposium for Environmental Innovation Driven by Chemistry and Catalytic Science, 2009.3.18-19, Sapporo
- ⑦ 赤羽紗以子, 原 賢二, 福岡 淳、メソポーラスシリカ表面の精密有機修飾、日本化学会北海道支部 2009 年冬季研究発表会、2009.2.3-4、札幌
- ⑧ 梶 義規, 原 賢二, 福岡 淳、金表面上におけるイソシニアニド単分子層を利用した精密触媒場の形成、日本化学会北海道支部 2009 年冬季研究発表会、2009.2.3-4、札幌
- ⑨ 原 賢二、金表面におけるコンパクトなホスフィンの高密度単分子層—形成と触媒への応用—、第 28 回表面科学講演大会、2008.11.13-15、東京
- ⑩ 秋山龍人, 高見 仁, 原 賢二, 高草木達, 魚崎浩平, 福岡 淳, 澤村正也、金表面上に形成した Ir-かご型ホスフィン錯体単分子層を触媒とするアルケンのヒドロホウ素化反応、第 102 回触媒討論会、2008.9.23-26、名古屋
- ⑪ Hara, K., Akiyama, R., Takakusagi, S., Uosaki, K., Fukuoka, A., Sawamura, M., Self-Assembled Monolayer of Alkanethiolate on Gold Surface—Application to Catalysis—, 22nd Conference of the European Colloid and Interface Society, 2008.8.31-9.5, Crakow, Poland
- ⑫ 原 賢二、金表面上に形成したロジウム

錯体単分子層の触媒機能, 第 48 回オー  
ロラセミナー, 2008.8.9-10, 小樽

- ⑬ Hara, K., Akiyama, R., Takakusagi, S.,  
Uosaki, K., Fukuoka, A., Sawamura,  
M., Monolayer of Rhodium-Phosphine  
Complex on Gold Surface: Reusable  
and Chemo-Selective Catalyst for  
Dehydrogenative Alcohol Silylation,  
the International Symposium on  
Creation and Control of Advanced  
Selective Catalysis, 2008.7.9-11, Kyoto
- ⑭ Hara, K., Densely-Packed  
Self-Assembled Monolayer of  
Phosphine-Terminated Alkanethiolate  
on Gold Surface, Joint Symposium of  
PCOSS, Xiamen Univ. and CRC,  
Hokkaido Univ., 2008.5.27-28,  
Sapporo

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

原 賢二 (HARA KENJI)

北海道大学・触媒化学研究センター・准教  
授

研究者番号: 10333593

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし