

学位論文概要

題目

Studies on Theoretical Calculation-Based Boron- and Tin-Lewis Acidity and Synthesis of π -Extended Arylstannanes Based on Transmetalation between Arylstannanes and a Copper Catalyst

(理論計算に基づくスズとホウ素のルイス酸性およびアリールスズと銅触媒のトランスメタル化を経る π 拡張アリールスズの合成に関する研究)

氏名 田中英也

本論文は、ルイス酸性の比較的低い化合物のルイス酸性の理論計算による評価（第2, 3章）およびそれに基づく、スズ/銅トランスメタル化を経るトリブチルスズ部位のサイト選択的 C(aryl)-C(aryl)結合形成反応群の開発（第4-6章）について述べたものであり、6章から構成されている。本研究では、これまで着眼されていなかったルイス酸性の比較的低い化合物のルイス酸性の計算的評価に着目することで、独自の評価指針に基づく有機ホウ素の探索や π 拡張アリールスズ合成のための新反応開発を達成した。以下、各章の概要を述べる。

第1章では、鈴木-宮浦カップリング (SMC) と右田-小杉-Stille カップリング (MKSC) の概要、有機ホウ素のルイス酸性、ルイス酸性が抑制されたボロナミドの化学、ルイス酸性の計算的評価および本研究の要旨が述べられている。

第2章では、様々なボロネートおよびボロナミドのルイス酸性の計算的評価を行った。LUMO エネルギー (E_{LUMO})、global electrophilicity index (GEI)、fluoride ion affinity (FIA) および ammonia affinity (AA) の4つのスケールを用いて評価し、AAがボロネートおよびボロナミドのルイス酸性を統一的に評価できる唯一のスケールであることを見出した。ルイス酸性の計算的評価には主にFIAが利用されていたため、AA独自の有用性を示す数少ない例の1つとなった。AAを用いた評価により、B(mdan)部位が高い加水分解耐性を有しつつ、弱塩基でSMCに利用できる有望なユニットであることを明らかにした。

第3章では、様々なアリールトリブチルスズのルイス酸性の計算的評価を行った。 ^{119}Sn NMR 化学シフトを実験的なルイス酸性の指標として用い、 E_{LUMO} 、GEI、FIA、AAの4つのスケールと関連づけることでアリールスズを評価した。フッ素置換アリールおよびヘテロアリールスズにおいて、GEIと ^{119}Sn NMR 化学シフトのみが良好な直線関係を示したことからこれらのルイス酸性評価に利用できることを明らかにした。また、第4章と第6章で合成できるビアリールスズによる分析により、ビアリールスズのルイス酸性評価に関してはGEIは適用できず、構造類似性のあるものについては ^{119}Sn NMR 化学シフトが適用できることが判明した。

第4章では、芳香環の二重結合の1つが三重結合となった高反応性中間体アラインを利用し、アラインのアリールスタニル化を開発した。アリール金属種にアラインが挿入するアリールメタル化は大きな研究領域を形成しているが、高求核性で取り扱いの難しいアリール金属種に限定されており、異なるアラインの連続挿入は未達成であった。今回、低求核性で安定なアリールスズと銅触媒を用い、異なるアラインの連続挿入を達成した。20種の新規ビアリールスズ、8種の新規ターアリールスズの合成に成功した。

第5章では、アラインの無触媒フルオロスタニル化と銅触媒アリールスタニル化のワンポット反応を開発し、2-フルオロビアリール骨格を一挙に構築することに成功した。1段階目に3-メトキシベンザインを用いることで反応収率は向上し、1段階目に2段階のアライン発生に必要なフッ化カリウム、クラウンエーテルを全量添加する手法で反応を達成した。

第6章では、銅触媒アリールスタニル化で明らかになった、スズ/銅トランスメタル化において2つのトリブチルスズ部位をスズのルイス酸性の違いで厳密に見分けられる現象をアリールハライドとパラジウムの触媒系に組み込むことで、Pd/Cu 協働触媒サイト選択的クロスカップリング反応を開発した。また、高いスズのルイス酸性だけでなく、配向基およびスズに直結している炭素の高い求核性もスズ/銅トランスメタル化を促進させることを明らかにした。これにより、セロトニントランスポーター阻害効果を有する分子群や有機EL用配位子の短工程合成を達成した。