

レアメタル依存からの脱却へ向けた典型元素触媒の開発
研究報告書

お茶の水女子大学
基幹研究院
桑原 拓也

2023年度に公益財団法人 JKA より「若手研究」のご支援をいただき、「レアメタル依存からの脱却へ向けた典型元素触媒の開発」の研究を遂行した。以下にその結果を報告する。

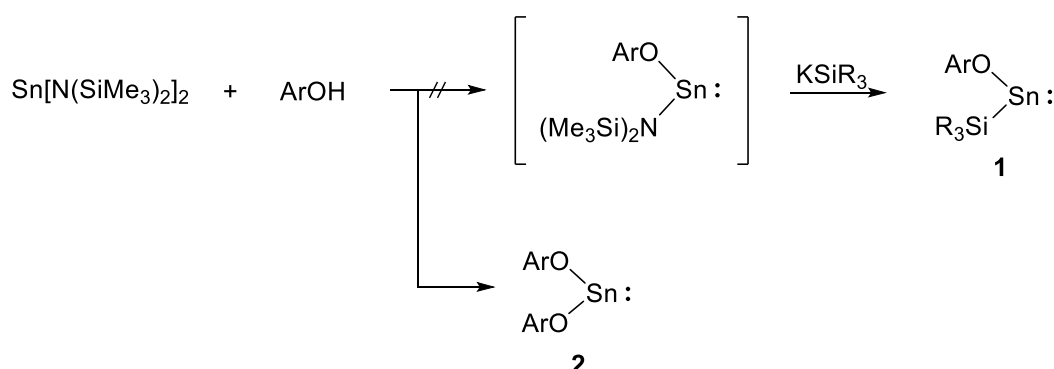
研究目的

有機合成における触媒反応の多くは、パラジウムをはじめ高価な遷移金属に依存している。したがって、これらの金属の代替となる安価な金属触媒の開発は、持続可能な有機合成を実現する上で重要な課題である。そこで本研究では、高周期 14 族元素であるスズに着目し、スタンニレン (Sn^{II}) とスタンナン (Sn^{IV}) の可逆な酸化還元を鍵とした新規触媒の開発を目指した。

研究内容

1. 種々の置換基合成 および 2. 触媒となりうる 14 族金属化合物の合成

スタンニレンの置換基を新たに設計・合成した。C-C カップリング反応を目的とした場合、スタンニレン上の二つの置換基はどちらも炭素以外であることが望ましい。そこで、一つはかさ高いケイ素置換基、他方はかさ高い酸素置換基を有するスタンニレン **1** を第一の合成標的とした。前者は電子陽性であり σ -供与性の高い置換基であるため二価化学種の反応性の増大に寄与する一方、後者は酸素原子のローンペアからスタンニレンの空の p 軌道への電子供与が可能のため、一般に不安定であるスタンニレンの安定化に寄与すると期待される。そこでスキーム 1 に示した実験を検討したが、スタンニレンへの段階的な置換基導入は困難であり、酸素置換基 (OAr 基) を 1 つだけスズ上に導入しようとしても、2 つ導入されてしまうといった問題点がみられた。したがって、今後はケイ素置換基からの導入を試す必要がある。

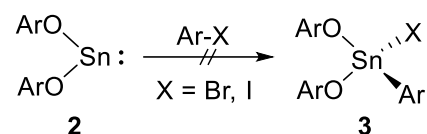


スキーム 1. ジアミノスタンニレンから酸素・ケイ素置換スタンニレン **1** への合成戦略 (上段) と実際の反応 (下段)

酸素・ケイ素置換体 1 の合成が困難であり、その合成検討の際に酸素二置換体 2 を得た。そこで酸素上の置換基 Ar を種々変更した酸素二置換体 2 を合成し、各種 NMR より X 線結晶構造解析を用いてその構造を同定した。

3.14 族金属化合物の触媒活性評価

合成に成功した酸素二置換体 2 に対し、様々なハロゲン化アリールを作用させ、スタニレンからスタナンへの酸化的付加反応が進行する条件を探った (スキーム 2)。しかしながら、反応性が高いヨウ化アレーンを作用させた場合においても目的の反応は進行せず、酸素二置換スタニレンでは反応性が低すぎる事が明らかとなった。



スキーム 2. 酸素二置換スタニレンとハロゲン化アリールとの反応

まとめ

本研究を通し、新たなスタニレンの合成に成功したが、その反応性を調査したところ、期待したスタナンへの酸化反応は進行せず、触媒反応への応用は叶わなかった。しかしながら、今回合成した化合物の一部は珍しい水素結合を有しており、それについては現在論文作成中である。