

氏名	まつもとあきら 松本啓
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	工博第1993号
学位授与の日付	平成12年11月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科合成・生物化学専攻
学位論文題目	New Silicon-Carbon Bond Formation and Synthetic Application (新規ケイ素-炭素結合生成反応及びその合成化学的利用)
論文調査委員	(主査) 教授 伊藤嘉彦 教授 吉田潤一 教授 檜山爲次郎

論文内容の要旨

本論文は、有機合成化学において有用な有機ケイ素化合物を提供する上で必要不可欠であるケイ素-炭素結合生成反応の開発を目的になされた研究をまとめたものであり、序章と5章から成っている。

序章では本論文の背景を述べ、次いで本研究の目的および得られた結果の要旨をまとめている。

第1章では、ケイ素-炭素結合を構築する上で非常に有用である、パラジウム-3級アルキルイソニトリルを用いた分子内ビスシリル化の適用可能な基質を拡張する事に成功した。この反応においてはケイ素上の置換基の選択がビスシリル化反応を行う上で大変重要であり、フェニル基を導入することによりこれまで困難とされていた内部オレフィンでもビスシリル化が位置及び立体選択的に進行することを見出した。このフェニル基はケイ素-ケイ素結合のパラジウムへの酸化的付加を促進しており、その結果、内部オレフィンのビスシリル化が進行していることも明らかにした。このビスシリル化反応では3つの不斉炭素の立体化学が制御されることを利用して、生成したケイ素-炭素結合を酸化的に開裂することにより、3点の立体中心を制御したトリオール立体選択的合成を達成した。

第2章では、アリルアルコールの分子内ビスシリル化によるトランス体のアリルシランの立体選択的合成を達成した。特に、出発原料として光学活性アリルアルコールを用いると、そのキラリティーが失われることなく転写され、高い光学純度を有する光学活性(E)-アリルシランを高収率で合成できることを明らかにした。光学活性アリルシランは有機合成化学において有用なビルディングブロックであるが、オレフィン部分の立体配置と不斉中心の光学純度の両方が高度に制御されている必要がある。従来のアリルシランの合成法ではこの両方を満足させるものではなく、第2章で述べられている光学活性(E)-アリルシランの一般的合成法は大変利用価値の高いものである。

第3章では、プロパルギルアルコールの分子内ビスシリル化を利用して、アレニルシランを合成することに成功した。更に、これまで合成例のなかったアレニル部位に軸不斉を有するアレニルシランが光学活性プロパルギルアルコールから、そのキラリティーの転写を伴って生成することを見出した。アレニルシランもアリルシランと同様の反応性を示し、ルイス酸存在下、炭素求電子剤と反応し、プロパルギル化生成物を与える。今回得られた光学活性アレニルシランをルイス酸存在下アルデヒドと反応させると、高い光学純度を有するホモプロパルギルアルコールが得られた。その立体配置を解析する事により、アレニルシランもアリルシランと同様に、ケイ素-炭素結合のアンチ面で、ケイ素の γ -位とアルデヒドの間に新しい炭素-炭素結合が形成されることを確認した。

第3章まではパラジウム触媒によるケイ素-ケイ素結合の活性化に基づくケイ素-炭素結合生成反応を開発した。第4章以降においては、新しいシリルラジカル発生活法を開発し、ケイ素-炭素結合生成に利用している。

第1章から第3章までの炭素-炭素多重結合のビスシリル化反応はいずれも第三級アルキルイソニトリルを配位子とするパラジウム触媒の開発によって初めて達成された。興味深いことに、芳香族イソニトリルはパラジウム錯体触媒の存在下にジシランと反応し、イソニトリル自身がビスシリル化反応を受けることが明らかにされている。第4章では、その生成物で

あるビスシリルイミンの反応性について検討を行った。ビスシリルイミンは400nm付近の長波長領域に $n-\pi^*$ に由来する特徴的な紫外吸収を有するが、光や熱に対しては安定である。ところが有機ハロゲン化物存在下紫外光を照射すると光分解反応が進行し、シリルハライド、イソニトリルと共にアルキルラジカル、シリルラジカルが生成することを明らかにした。この反応の機構を考察するとともに、これらのラジカルがアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類の重合を誘起することを見出した。

第5章ではシリルボランを用いる光化学的ケイ素—炭素結合形成反応を開発した。シリルボランの紫外吸収スペクトルはケイ素上、ホウ素上の置換基に大きく依存し、立体的に嵩高いジイソプロピルアミノ基を有するシリルボランは300nmを超える長波長領域に紫外吸収を有した。そのようなシリルボランのケイ素—ホウ素結合は光照射によってホモリティックに開裂することを見出した。さらに、生成したシリルラジカルはオレフィン類と反応し、ヒドロシリル化やラジカル環化反応が進行することも見出した。本法は、毒性が問題となっている有機スズ化合物を用いるラジカル反応の代替としても注目される。また、シリルボランが様々なモノマーの光ラジカル重合開始剤として働くことも明らかにした。

論文審査の結果の要旨

本論文は、有機合成化学において有用な有機ケイ素化合物を合成する上で鍵となるケイ素—炭素結合生成反応の開発を目的として行われた研究をまとめたものであり、得られた成果は次の通りである。

1. 従来、困難とされてきた内部オレフィンの分子内ビスシリル化反応をパラジウム—イソニトリル触媒を用いて初めて達成した。この反応の機構を明らかにすると共に、これに基づいた立体選択的トリオール合成にも成功した。
2. 光学活性アリルアルコール類やプロパルジルアルコール類のパラジウム—イソニトリル触媒を用いた分子内ビスシリル化反応に基づいて、光学純度の高い(*E*)-アリルシラン及びアレニルシランの一般的合成法を確立した。
3. イソニトリルのビスシリル化によって得られるビス(シリル)イミンの光反応で、シリルラジカルが効率的に生成することを明らかにした。また、生成したシリルラジカルをラジカル活性種として用いる新しい光ラジカル重合反応を見出した。
4. シリルボランを光照射することにより、ケイ素—ホウ素結合がホモリティックに開裂することを見出し、生成するシリルラジカルとオレフィン類との反応によるケイ素—炭素結合構築法を開発した。本法は、毒性が問題となっている有機スズ化合物を用いるラジカル反応の代替としても注目される。

以上のように、本論文ではケイ素—ケイ素結合及びケイ素—ホウ素結合を遷移金属触媒もしくは光を用いて活性化して切断し、新しくケイ素—炭素結合を構築する方法を開発しており、さらに、得られた生成物をアリルシランをはじめ、様々な有用な有機ケイ素化合物に変換するなど、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値のあるものと認める。また、平成12年10月14日、論文内容とそれに関連した試問を行った結果、合格と認められた。