

氏 名	ひらの こうじ
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 2890 号
学位授与の日付	平 成 20 年 3 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 材 料 化 学 専 攻
学位論文題目	Studies on New Synthetic Reactions with Organoborons and Silacyclobutanes under Nickel Catalysis (ニッケル触媒による有機ホウ素化合物およびシラシクロブタンを用いた新規合成反応に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 大 冨 幸 一 郎    教 授 檜 山 爲 次 郎    教 授 松 原 誠 二 郎

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文はアルキルボランならびにシランを遷移金属触媒によって活性化し、既存の反応とは一線を画した新形式の反応の開発を目指し研究を行い、その成果をまとめたものである。零価ニッケル触媒を用いることでこの活性化に成功し、これを利用した新形式の変換反応をいくつか見いだした。緒論を含めて七章より成っている。

第一章では、ニッケル触媒によるトリアルキルボランを用いたアルデヒドのアルキル化反応を検討している。ビス (1,5-シクロオクタジエン) ニッケルとトリ (*tert*-ブチル) ホスフィンから調製した触媒にアルデヒドとトリアルキルボラン、ならびに添加剤として炭酸セシウムを作用させるとアルデヒドのアルキル化反応が円滑に進行している。また本反応には、9-ボラビシクロ [3.3.1] ノナン (9-BBN) によるオレフィンのヒドロホウ素化反応を用いて調製したアルキルボランも適用可能であることを明らかにしている。

第二章では、ニッケル触媒によるトリアルキルボランを用いたアルデヒドの水中でのアルキル化反応について述べている。第一章で開発した触媒系を利用すれば、一般に容易ではない水中でのアルデヒドのアルキル化が可能であることを見いだしている。また、有機溶媒中では反応の進行に必須であった炭酸セシウムを添加せずとも反応が進行するという水の特異的な溶媒効果についても明らかにしている。

第三章ではニッケル触媒によるトリアルキルボランの  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和エステルへの 1,4-付加反応について検討している。第一章および第二章と同様のニッケル触媒を用い、塩基として炭酸セシウムを添加するとこの 1,4-付加反応が円滑に進行することを明らかにしている。また、9-BBN によるオレフィンのヒドロホウ素化反応によって調製したアルキルボランもメタノールを添加剤として加えることで本反応に適用可能となり、これにより種々の骨格および官能基を有するアルキル基を容易に不飽和エステルへと導入することに成功している。

第四章ではニッケル触媒を用いたビス (ピナコラート) ジボロンによる  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和エステルおよびアミドの  $\beta$  位ボリル化反応について記述している。本反応を用いることでオレフィン部位が二置換、三置換だけでなく立体障害の大きい四置換の基質もボリル化することが可能となり、これまでは合成が困難であった  $\beta$  位にカルボニル基を有する様々なアルキルボランの簡便な合成に成功している。

第五章ではニッケル触媒を用いたシラシクロブタンとアルデヒドの反応について検討している。その結果、触媒量のビス (1,5-シクロオクタジエン) ニッケルとジフェニルメチルホスフィン存在下、1,1-ジメチルシラシクロブタンにアルデヒドを作用させたところ、シラシクロブタンの環開裂を伴うアルデヒドのヒドロシリル化反応が進行し、対応するシリルエーテルが収率よく得られることを見いだしている。一方で、1,1-ジメチルシラシクロブタンに代えてベンゼン環が融着したシラシクロブタンを用いて本反応をおこなうと、環拡大反応が進行し、六員環のシリルエーテルが生成することも明らかにしている。

第六章ではニッケル触媒を用いたシラシクロブタンによる末端オレフィンの位置および立体選択的シリル化反応について記述している。ビス（1,5-シクロオクタジエン）ニッケルとトリ（シクロヘキシル）ホスフィン存在下、末端オレフィンにシラシクロブタンを作用させることにより、優れた位置および立体選択性でビニルシランを合成することに成功している。本反応は、まず零価ニッケル錯体に対しシラシクロブタンの炭素-ケイ素結合が酸化的付加し五員環のシラニッケラシクロペンタンを形成することで始まる。このニッケル-ケイ素結合にオレフィンが挿入し、つづく $\beta$ -水素脱離、還元的脱離によってビニルシランを与えると同時に零価ニッケルが再生し、触媒サイクルが完結するものと考えられる。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、ニッケル触媒による有機ホウ素化合物およびシラシクロブタンを用いた新規合成反応に関する研究成果をまとめたものであり、主な成果は次の通りである。

1. ニッケル触媒を用いたトリアルキルボランによるアルデヒドのアルキル化反応を開発した。また、オレフィンのヒドロホウ素化反応を用いて調製したアルキルボランもワンポットで用いることができることを明らかにした。
2. ニッケル触媒を用いたトリアルキルボランによる水中でのアルデヒドのアルキル化に成功した。また、溶媒としての水の特異的な効果も見いだした。
3. ニッケル触媒存在下、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和エステルに対しトリアルキルボランを作用させるとアルキルボランの1,4-付加反応が進行し、対応するアルキル化体が収率よく得られることを明らかにした。
4. ニッケル触媒を用いたビス（ピナコラート）ジボロンによる $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和エステルおよびアミドの $\beta$ 位ボリル化反応を見いだした。本反応は基質一般性が極めて高く、オレフィン部位が二置換、三置換さらには四置換の基質も効率よくボリル化できることを明らかにした。
5. ニッケルがシラシクロブタンとアルデヒドの反応を触媒することを見いだした。単純なシラシクロブタンを用いると環開裂反応が、一方でベンゼン環が融着したシラシクロブタンを用いると環拡大反応がそれぞれ選択的に進行することを明らかにした。
6. ニッケル触媒存在下、シラシクロブタンを用いて位置および立体選択的に末端オレフィンをシリル化し、対応するビニルシランを高収率で合成することに成功した。

以上のように本論文はニッケル触媒による有機ホウ素化合物およびシラシクロブタンを用いた新規合成反応の開発についての成果をまとめたものであり、学術上、實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あるものと認めた。また、平成20年1月29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。