

氏 名	梶 原 隆 史
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 2896 号
学位授与の日付	平 成 17 年 3 月 23 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	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	Studies on the Synthesis and Properties of Boron-stabilized Silyl Anions Utilizing Overcrowded Silylboranes (かさ高いシリルボランを用いたホウ素置換シリルアニオンの合成と性質に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 時 任 宣 博 教 授 大 須 賀 篤 弘 教 授 林 民 生

論 文 内 容 の 要 旨

ホウ素置換カルボアニオンは有機合成における有用な中間体であり、またその炭素—ホウ素結合が二重結合性を有することから、基礎化学・応用化学の両観点から非常に興味を持たれ、盛んに研究が行われている。しかし、そのケイ素類縁体であるホウ素置換シリルアニオンについては、同様にその構造や反応性に興味を持たれるものの、これまで単離はおろかスペクトル観測の例や捕捉反応により発生を確認した例さえ全く報告されていない。これは、前駆体となるケイ素上に脱離基を有するシリルボランの合成が困難なためであると考えられる。一方、申請者は修士課程において、かさ高い2,4,6-トリス[ビス(トリメチルシリル)メチル]フェニル(Tbt)基を有するジアリールシリレンのホウ素—水素およびホウ素—ハロゲン結合への挿入反応を見出し、新規なシリルボラン誘導体の合成への応用の可能性を示した。そこで申請者は本研究において、シリレンの挿入反応によるシリルボランの合成と、これを前駆体に用いたホウ素置換シリルアニオンの合成を検討した。

まず、ホウ素上の置換基としてピナコラート基を選択し、シリレンとヒドロボランとの反応により(ヒドロシリル)ボランを、クロロボランとの反応により(クロロシリル)ボランを合成した。さらに、新たにシリレンのホウ素—ホウ素結合に対する挿入反応が進行することを見出し、対応するジボリルシランの合成にも成功した。得られたシリルボランを用いてホウ素置換シリルアニオンの合成について検討を行ったところ、ジボリルシランとアルキルリチウムとのホウ素—金属交換反応あるいは(クロロシリル)ボランのNa/K合金による還元的脱クロロ化反応によって、初めてのホウ素置換シリルアニオンの合成に成功した。

次に、ホウ素上にピナコラート基を有するホウ素置換シリルアニオンの反応性について検討を行ったところ、このアニオンは室温では不安定であり転位反応が進行することが判ったが、低温では安定に存在し、求電子試剤との反応によりケイ素上が置換されたシリルボランを与えることが明らかとなった。また、生成物であるシリルボランの反応性に関しても検討し、ジボリルシランが「保護されたケイ素ジアニオン」としての性質を示すことを見出した。

さらに、ホウ素置換シリルアニオンの性質に対する理解を深めるために理論計算を行ったところ、その構造がホウ素上の置換基により大きく影響されることを見出した。実際に、ホウ素上の置換基としてジチオカテコラート基を選択して同様の方法によりホウ素置換シリルアニオンを合成したところ、このアニオンはホウ素上がピナコラート置換のものとは若干異なる反応性を示し、負電荷がホウ素上に非局在化したアート型アニオンの寄与があることが示唆された。

以上、申請者は本研究において、従来では合成が困難であった(ヒドロシリル)ボラン、(ハロシリル)ボランおよびジボリルシランの新規な合成法を確立し、これらを前駆体として用いることで、これまで全く報告例のなかったホウ素置換シリルアニオンの初めての合成に成功した。さらに、ホウ素置換シリルアニオンの性質について実験・理論の両面から検討を行い、その反応性や構造がホウ素上の置換基によって大きく影響されることを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

ホウ素置換カルボアニオンは有機合成における有用な中間体であり、またその炭素—ホウ素結合が二重結合性を有することから、基礎化学・応用化学の両観点から非常に興味を持たれ、盛んに研究が行われている。しかし、そのケイ素類縁体であるホウ素置換シリルアニオンについては、同様にその構造や反応性に興味を持たれるものの、これまで単離はおろかスペクトル観測の例や捕捉反応により発生を確認した例さえ全く報告されていない。これは、前駆体となるケイ素上に脱離基を有するシリルボランの合成が困難なためであると考えられる。一方、申請者は修士課程において、かさ高い2,4,6-トリス[ビス(トリメチルシリル)メチル]フェニル(Tbt)基を有するジアリールシリレンのホウ素—水素およびホウ素—ハロゲン結合への挿入反応を見出し、新規なシリルボラン誘導体の合成への応用の可能性を示した。そこで申請者は本研究において、シリレンの挿入反応によるシリルボランの合成と、これを前駆体に用いたホウ素置換シリルアニオンの合成を検討した。

申請者はホウ素上の置換基としてピナコラート基を選択し、シリレンとヒドロボランおよびクロロボランとの反応により(ヒドロシリル)ボラン、(クロロシリル)ボランをそれぞれ合成した。さらに、新たにシリレンのホウ素—ホウ素結合に対する挿入反応を見出し、対応するジボリルシランの合成にも成功した。得られたシリルボランを用いてホウ素置換シリルアニオンの合成について検討を行ったところ、ジボリルシランとアルキルリチウムとのホウ素—金属交換反応あるいは(クロロシリル)ボランのNa/K合金による還元的脱クロロ化反応によって、初めてのホウ素置換シリルアニオンの合成に成功した。このホウ素置換シリルアニオンの反応性について検討を行ったところ、室温では不安定であり転位反応が進行することが判ったが、低温では安定に存在し、求電子試剤との反応によりケイ素上が置換されたシリルボランを与えることが明らかとなった。また、生成物であるシリルボランの反応性に関しても検討し、ジボリルシランが「保護されたケイ素ジアニオン」としての性質を示すことを見出した。さらに、ホウ素置換シリルアニオンの性質に対する理解を深めるために理論計算を行ったところ、その構造がホウ素上の置換基により大きく影響されることを見出した。実際に、ホウ素上にジチオカテコラート基を有するホウ素置換シリルアニオンを合成したところ、このアニオンはホウ素上がピナコラート置換のものとは若干異なる反応性を示し、負電荷がホウ素上に非局在化したアート型アニオンの寄与があることが示唆された。

以上、申請者は本研究において、従来の方法では合成が困難であったケイ素上に脱離基を有するシリルボランの新規な合成法を確立し、これらを前駆体として用いることで、これまで全く報告例のなかったホウ素置換シリルアニオンの初めての合成に成功した。さらに、ホウ素置換シリルアニオンの性質に関する実験・理論の両面からの検討を行い、有機ケイ素化学・有機ホウ素化学などの有機化学の研究に重要な貢献をした。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。

また、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。