

氏 名	まつ だ たか のり 松 田 学 則
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2136 号
学位授与の日付	平 成 14 年 3 月 25 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	Catalytic Silaboration of Unsaturated Organic Compounds (不飽和有機化合物の触媒的シリルホウ素化反応)
論文調査委員	(主 査) 教 授 吉 田 潤 一 教 授 青 山 安 宏 教 授 大 寫 幸 一 郎

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、シリルボランの新規合成法および遷移金属触媒による有機不飽和化合物のシリルホウ素化反応について述べたものであり、序章と6章の本章からなっている。

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、(トリオルガノシリル)リチウムとピナコールボラン、あるいは(アルコキシ)ピナコールボランとの反応による(トリオルガノシリル)ピナコールボランの新規合成法を開発した。この反応はピナコールボラン誘導体のみならず4,4,6-トリメチルジオキサポリナン誘導体にも適用することができ、さらにはゲルミルリチウムによるゲルミルボランの合成にも応用できたことから、高い一般性を持っているといえる。

第2章ではパラジウムおよび白金触媒によるアルキンの位置および立体選択的シリルホウ素化反応を開発した。ホウ素上の置換基としてジエチルアミド基、ピナコラト基、カテコラト基を有するシリルボランと1-オクチンの反応は、パラジウム-イソシアニド触媒存在下位置および立体選択的に進行し、(Z)-1-ボリル-2-シリルオクテンを高収率で与えることを明らかにした。種々の官能基を有するアルキン、さらには炭素-炭素二重結合、カルボニル基と共役したアルキンに対するシリルホウ素化も、パラジウム-イソシアニド触媒存在下で位置および立体選択的に進行し、高収率で対応する生成物を与えた。

第3章ではパラジウム、白金と同じく10族遷移金属であるニッケルを触媒として用い、ケイ素-ホウ素結合の活性化について検討した。シリルボランと3-ヘキシンの反応を0価ニッケル触媒存在下で行なったところ、興味深いことにケイ素-ホウ素結合間へのアルキンの2分子連続挿入が起これ、(Z, Z)-4-ボリル-1-シリル-1,3-ジエンを高収率で与えた。この反応は末端アルキンのみならず、内部アルキンに対しても有効であった。ゲルミルボランと1-ヘキシンの反応を10族遷移金属触媒存在下で行なったところ、反応機構に関して興味深い知見が得られた。ニッケル触媒ではゲルマニウム-ホウ素結合へのアルキンの2分子挿入、白金触媒ではアルキンの1分子挿入がそれぞれ選択的に起こったのに対し、パラジウム触媒では2分子挿入した生成物と1分子挿入した生成物がほぼ1:1の比で生成した。このことからアルキンのシリルホウ素化、二量化シリルホウ素化いずれにおいても、(シリル)(2-ボリルアルケン-1-イル)遷移金属中間体が生成していることが示唆された。

第4章ではニッケル触媒による1,3-ジエンの立体選択的シリルホウ素化を開発した。シリルボランと1,3-ジエンの反応を0価ニッケル触媒存在下で行なったところ、ケイ素-ホウ素結合がジエンに1,4-付加した生成物が高収率で得られた。また完全な立体選択性でZ体得られた。環状1,3-ジエンのビス金属化は一般に困難とされるが、ニッケル触媒を用いることで、完全な立体選択性で環状1,3-ジエンのシリルホウ素化を進行させることができ、cis-1,4-付加生成物を高収率で得た。

第5章においてはパラジウムおよび白金触媒によるメチレンシクロプロパンの炭素-炭素結合の切断を伴うシリルホウ素

化を開発した。エトキシカルボニルメチレン、ベンジリデンシクロプロパンのシリルホウ素化はパラジウム—イソシアニド触媒または白金—ホスフィン触媒によって進行し、いずれも proximal 位の炭素—炭素結合が切断された 3-ボリル-1-シリル-3-ブテン誘導体を与えた。シクロアルキリデンシクロプロパンのシリルホウ素化は白金—ホスフィン触媒では proximal 位の炭素—炭素結合の切断を伴ってシリルホウ素化が進行したが、興味深いことにパラジウム—ホスファイト触媒では distal 位の炭素—炭素結合が切断され、2-ボリルメチル-1-シリル-2-プロペン誘導体を選択的に与えた。

第6章ではニッケル触媒によるビニルシクロプロパンおよびビニルシクロブタンのシリルホウ素化を開発した。ホスフィン配位子を有する 0 価ニッケル触媒存在下、シリルボランとビニルシクロプロパンを反応させたところ、シクロプロパン環の切断を伴ったシリルホウ素化が進行し、 ω -ボリルアルキル基を有するアリルシランが生成した。この反応は完全な位置選択性で進行するのみならず、極めて高い立体選択性で *E* 体の生成物を与えた。さらにビニルシクロブタンのシリルホウ素化も、同様にシクロブタン環の炭素—炭素結合の切断を伴って進行することがわかった。この場合にはホスフィン配位子を添加しないニッケル触媒が有効であり、(*E*)-アリルシランを高い位置および立体選択性で与えた。

論文審査の結果の要旨

本論文はシリルボランの新規合成法および遷移金属触媒による有機不飽和化合物のシリルホウ素化反応の開発について述べたものであり、得られた成果は次の通りである。

- 1) 取扱いが容易なボラン誘導体とシリルリチウムを用いるシリルボランの新規合成法を確立した。
- 2) ホウ素上に種々の置換基を有するシリルボランがパラジウム触媒により活性化され、位置および立体選択的にアルキンに付加することを明らかにした。また、様々な官能基を有するアルキンに対しても高収率でシリルホウ素化生成物を与えることを見出した。
- 3) ニッケル触媒によってもケイ素—ホウ素結合が活性化されること、アルキンとの反応においてはケイ素—ホウ素結合間へのアルキンの 2 分子連続挿入が起こることを見出した。
- 4) ニッケル触媒による 1,3-ジエンの立体選択的 1,4-シリルホウ素化反応を見出した。この反応は鎖状 1,3-ジエンのみならず環状 1,3-ジエンに対しても適用できることを明らかにした。
- 5) パラジウムおよび白金触媒によるメチレンシクロプロパンのシリルホウ素化反応を開発した。この反応は炭素—炭素結合の切断を伴うが、触媒を使い分けることで、シクロプロパン環の proximal 位, distal 位の位置選択的切断が可能であることを示した。
- 6) ニッケル触媒によるビニルシクロプロパン, ビニルシクロブタンのシリルホウ素化反応が炭素—炭素結合の切断を伴って進行することを見出し、 ω -ボリルアルキル基を有する (*E*)-アリルシランを選択的に与えることを明らかにした。

以上のように、本論文ではケイ素—ホウ素結合を持つ化合物の簡便な合成法を確立するとともに、遷移金属触媒によるケイ素—ホウ素結合の活性化を鍵とする種々の有機不飽和化合物への付加反応を開発しており、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のあるものと認める。また、平成14年1月25日、論文内容とそれに関連した試問を行った結果、合格と認めた。