

京都大学	博士（工学）	氏名	増 田 幸 平
論文題目	New Synthetic Strategy of Organosilicon Compounds Utilizing Palladium-Silylene Species (パラジウム-シリレンを鍵化学種として用いる有機ケイ素化合物の新合成戦略)		
(論文内容の要旨)			
本論文は、二価ケイ素化学種であるシリレンを活用する有機ケイ素化合物の触媒的合成法開発に関するものである。パラジウム-シリレン中間体の形成と反応制御に基づいた触媒的炭素-ケイ素結合形成反応についての研究結果が示されており、序章と五つの章からなっている。 序章では、有機ケイ素化合物の学術ならびに産業における重要性とともにそれらの合成法が概説され、シリレンの化学についての背景と、本研究の要旨が示されている。 第一章では、ケイ素上にヘテロ官能基を有するシリルボロン酸エステルの合成法について述べている。シリルボロン酸エステルは、有機分子にシリル基とボリル基を同時に導入する反応剤として有用であるが、従来の合成法ではケイ素上に三つの有機基を有するものしか簡便に調製することができなかった。本研究では、ケイ素求核剤とホウ素求電子剤の反応によるケイ素-ホウ素結合形成とシリルボロン酸エステルのケイ素上での置換反応に基づいた新しい合成経路が確立されており、ケイ素上に塩素、フッ素、アルコキシ基、およびジアルキルアミノ基を有するシリルボロン酸エステルの実用的合成が達成されている。 第二章では、ケイ素上にヘテロ官能基を有するシリルボロン酸エステルと末端アルキンのパラジウム触媒反応について述べている。ケイ素上のヘテロ官能基が反応に及ぼす影響は大きく、フェニル基、クロロ基、およびアルコキシ基が置換していると単純な付加が進行するのに対し、ジアルキルアミノ基が置換している場合では、シリルボロン酸エステルがシリレン等価体として反応することが明らかにされている。結果として、二分子の末端アルキンと 1 分子のシリレンの[2+2+1]環化付加により、2,4-二置換シロールが位置選択的に合成できることが示されている。位置選択性はパラジウム触媒のリン配位子を選択することで制御可能であり、アルキル鎖の置換した末端アルキンではビフェニル骨格を有するホスフィン、芳香環の置換した末端アルキンではトリフェニルホスフィンを配位子に用いた場合に、高い位置選択性で 2,4-二置換シロールが生成することが明らかにされている。また、2,4-二置換シロールを出発原料として用いる、π-共役系を拡張した特徴ある 2,3,5-三置換シロールへの変換反応が達成されている。 第三章では、ケイ素上にジエチルアミノ基を有するシリルボロン酸エステルをシリレン等価体として用いる 1,3-ジエンとの反応について述べている。熱分解や光化学的に発生させたシリレンが 1,3-ジエンと反応することは古くから知られているが、反応の制御が困難とされていた。本研究では、パラジウム触媒存在下シリルボロン酸エステルから 1,3-ジエンへのシリレン移動が効率的に進行することを明らかにしており、[4+1]環化付加による 4-シラシクロペンテンの効率的合成が達成されている。本反応には様々な置換様式の 1,3-ジエンを用いることができ、無置換から三置換 1,3-ブタジエンにおいて収率よく対応する環状有機ケイ素化合物を得ている。エステル基やニトリル基を分子内に有する 1,3-ジエンに対しても、それらの官能基に影響を与えずに反応を行うことができ、5,7-デカジエンの反応では、(E,E)体からは cis 体の、(E,Z)体からは trans			

体の生成物を立体特異的に与えることが見出されている。また、ジヒドロシロール生成物をキノン酸化によってシロールへと変換できることを示し、従来では合成が容易ではない置換様式のシロール類の効率的な構築を実現している。

第四章では、シリルボロン酸エステルをシリレン等価体として用いる 2-アルケニルインドールとのパラジウム触媒環化反応について述べている。第三章で確立した、シリレンと 1,3-ジエンの[4+1]環化付加が、共役したビニル基を有するヘテロ芳香環に適用できれば、特徴ある環構造の構築が期待できる。本研究では、アルケニル基と共役したインドールの C2-C3 二重結合に対し、シリレンが[4+1]環化付加することが明らかにされており、インドールの脱芳香族化を伴う環形成が達成されている。また、アルケニル基の置換様式によっては、二分子目のシリレンがアリル位炭素－水素結合に挿入することが見出されている。重水素ラベル実験による特徴的な水素移動が明らかにされており、この結果に基づいた立体特異的[4+1]環化付加とアリル位炭素－水素結合へのシリレン挿入が関与する反応機構が提案されている。

第五章では、パラジウム触媒の存在下においてシリルボロン酸エステルから発生させたシリレン等価体とアルケンの反応について述べている。第二章から四章で示された、アルキンや 1,3-ジエンの反応とは異なる、特徴ある炭素－ケイ素結合と、ケイ素－ケイ素結合形成が明らかにされている。エチレンとの反応では 2 分子のエチレンと 3 分子のシリレンが関与した 1,2,5-トリシラシクロヘプタンの生成が示されている。また、同様の 7 員環形成が 1-オクチンの反応でも進行することが見出されている。1,2-ジシラシクロペンタン共存下におけるエチレンとシリルボロン酸エステルの反応において、三成分が反応した生成物が得られたことに基づき、環状ジシリルパラジウムが関与する反応機構が考察されている。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、二価ケイ素化学種であるシリレンを配位子とする活性種の触媒的な発生に基づいた有機ケイ素化合物合成に関するものであり、得られた主な成果は以下の通りである。

- 1) ケイ素上にアミノ基、アルコキシ基、ハロゲン等のヘテロ官能基を有するシリルボロン酸エステルの実用的合成法を確立した。
- 2) パラジウム触媒存在下、ケイ素上にジアルキルアミノ基を有するシリルボロン酸エステルがシリレンの合成等価体として不飽和有機化合物と反応することを見出した。
- 3) 末端アルキンとシリルボロン酸エステルのパラジウム触媒反応では、2 分子のアルキンと 1 分子のシリレンとの[2+2+1]環化付加が進行し、2,4-二置換シロールが位置選択的に合成できることを明らかにした。
- 4) 1,3-ジエンのパラジウム触媒反応では、シリルボロン酸エステルからのシリレン移動が効率的に進行し、立体特異的な[4+1]環化付加による環状ケイ素化合物の精密合成を達成した。
- 5) 2-アルケニルインドールが 1,3-ジエンと同様に反応し、インドール環の脱芳香族化を伴って多環式環状ケイ素化合物が生成することを明らかとした。さらに、アルケン部位の置換様式によっては、二分子目のシリレンがアリル位炭素－水素結合に挿入し、ビスシリル体を与えることを見出した。
- 6) 非共役アルケンとシリルボロン酸エステルのパラジウム触媒反応では、2 分子のアルケンと 3 分子のシリレンの結合形成が進行し、1,2,5-トリシラシクロヘプタンが生成することを明らかにした。

以上本研究は、シリレンを活用する新しい炭素－ケイ素結合形成手法を確立したものであり、有機ケイ素化合物合成の新しい方向性を示すものとして、高く評価される。特に、シリルボロン酸エステルをシリレン前駆体として用い、パラジウム触媒による活性化に着目した点は独創的であり、従来法とは一線を画する特徴的な有機ケイ素化合物合成法を確立したことは、学術上のみならず實際上意義深い。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る。また、平成 23 年 2 月 22 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。