



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Synthesis of Silylborane Compounds and Their Applications [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	宀戸, 亮介
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第14017号
Issue Date	2020-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/78376
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Ryosuke_SHISHIDO_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 宍戸 亮介

審査担当者	主査	教授	大熊 毅
	副査	教授	伊藤 肇
	副査	教授	鈴木 孝紀
	副査	准教授	石山 竜生

学 位 論 文 題 名

Synthesis of Silylborane Compounds and Their Applications
(シリルボラン化合物の合成とその応用)

分子内にケイ素-ホウ素結合を有するシリルボラン化合物は有用なケイ素化およびホウ素化試薬として知られている。これらの化合物は遷移金属触媒や塩基存在下、ケイ素-ホウ素結合が活性化され、有機化合物にケイ素官能基やホウ素官能基を導入することが可能となる。得られる有機ケイ素および有機ホウ素化合物はそれ自身が医薬品や有機 EL 等の有機材料に利用されるほか、酸化反応やクロスカップリング反応等の変換反応に利用可能なため合成中間体としても有用である。これまでにシリルボランを用いた有機合成反応は多数報告されているが、既存の反応に利用されるシリルボランのほとんどは $\text{PhMe}_2\text{Si-B(pin)}$ であり、これは空气中で不安定なことからその取り扱いや合成に際して煩雑な操作を必要とする。また基質に導入することのできるケイ素官能基やホウ素官能基が限定されていることも課題である。これは既存法で合成可能なシリルボラン化合物に制限があることが一因として考えられる。本研究ではこれらの課題を克服することを目的として、新規シリルボラン化合物の合成とシリルボランを用いた有機合成反応の開発を行った。

本論文は 3 章から構成されており、序章として本研究の背景について述べた。

第 1 章では、空气中で安定なトリス（トリメチルシリル）シリル基を有するシリルボラン化合物の合成について述べた。当研究室では 2012 年に有機ホウ素化合物の新たな合成方法として、シリルボラン化合物と量論量のアルコキシ塩基を用いた有機ハロゲン化物の形式的求核ホウ素置換反応を報告している。本反応は官能基許容性が高く、立体障害を有する基質に対しても適用可能な優れた反応である。しかし、副生成物としてケイ素化体が生じてしまう点や本反応で使用するシリルボラン化合物 $\text{PhMe}_2\text{Si-B(pin)}$ が空気や水に対して不安定であり、その合成および取り扱いに煩雑な操作を必要とする点で課題が残されていた。本研究ではケイ素化副生成物の抑制とシリルボラン化合物の空气中での安定性向上を目的として、非常にかさ高いトリス（トリメチルシリル）シリル基を有するシリルボラン化合物の合成を検討し、2 種類のシリルボラン化合物の合成に成功した。これらは空气中で非常に安定であり、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる精製が可能であるため、従来のシリルボラン $\text{PhMe}_2\text{Si-B(pin)}$ と比べてその取り扱い、合成操作が飛躍的に容易となった。また、これらのシリルボランは塩基を活性化剤として用いたアリールハライドのホウ素置換反応およびスチレンのシリルボリル化反応に利用できることも確認した。

第 2 章では、シリルジメシチルボランを用いたイリジウム触媒によるベンゾフランの C-H ジメシチルボリル化反応について述べた。ホウ素原子上の 3 つの置換基がすべてアリール基であるトリアリールボラン化合物はホウ素原子に由来する特異な光学特性を示すことから有機材料への応用が期待されている。これらの化合物においてジメシチルボリル基は非常によく見られる骨格の一つであるが、芳香族化合物への一般的な導入方法は有機金属試薬を用いた当量反応に限られていた。本研究ではベンゾフランに対し、イリジウム触媒/NHC 配位子存在下、シリルジメシチルボランを作用させると C-H 結合活性化反応により 2 位にジメシチルボリル基が効率よく導入されることを見出した。また得られた生成物は顕著なソルバトクロミズム現象を示すことも確認された。本反応は C-H 結合活性化によってジメシチルボリル基のようなかさ高いホウ素官能基を π 共役系に導入した初の報告例である。

第 3 章では、トリアルキルシリルボラン化合物の新たな合成方法の開発について述べた。一般的にシリルボラン化合物はシリル金属種とホウ素求電子剤との反応やイリジウム触媒によるヒドロシランのホウ素化反応によって合成される。しかし、これらの方法で合成することのできるシリルボランに

は制限があり、特に立体障害や官能基を有するトリアルキルシリルボランの汎用な合成法は知られていない。本研究では、ロジウム触媒および白金触媒がヒドロシランのホウ素化反応において、既存のイリジウム触媒系よりも高い反応性を示すことを見出した。また本反応を用いることでこれまで合成が困難だった大きな立体障害や官能基を有するトリアルキルシリルボランの合成にも成功した。さらに、得られたシリルボランを用いた Si-Si 結合形成反応や遷移金属触媒によるシリル化反応を検討し、各反応が良好に進行することを確認した。

よって著者は北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格があるものと認める。