

## 概要

### 題 目

#### Studies on the Transition Metal-Catalyzed Borylation and Silylation

#### Reactions with Unsymmetrical Dimetal Reagents

(非対称ジメタル反応剤を用いた遷移金属触媒によるホウ素化およびシリル化反応に関する研究)

氏 名 神尾 慎太郎

クロスカップリング反応は有機化合物の骨組みである炭素-炭素結合を形成する基幹的手法である。よって、同反応に利用可能な原料である有機ホウ素・ケイ素・スズ化合物等を多様化することは、現代化学における最重要課題の一つとして認識されている。この課題に対し申請者は、ホウ素・ケイ素・スズをはじめとする 2 つの典型元素が結合したジメタル反応剤を独自に調製し、望みの典型元素を有機骨格に導入する触媒反応を開発してきた。具体的には、ジメタル反応剤に含まれる典型元素に対しルイス酸性の強弱を与えることで、触媒とのメタセシスを制御した。すなわち、ルイス酸性の高い元素が遷移金属の対アニオンと優先的にルイス酸-ルイス塩基相互作用するため、ルイス酸性の低い元素が選択的に遷移金属触媒と結合し、有機骨格に導入される。

#### ・マスク型ホウ素を起点とした反応開発 (Chapters 2, 3)

ホウ素を「マスクする」とは、ホウ素の空 2p 軌道へ電子供与する置換基によってルイス酸性を抑制する手法を指す。このような置換基の代表例はジアミノナフタレン(dan)、アントラニルアミド(aam)、*N*-メチルイミノ二酢酸(MIDA)である。一般にルイス酸性が抑制されたホウ素はマスク型ホウ素と称され、鈴木-宮浦カップリングにおいて不活性化(保護)される。これを利用すれば、①他の反応点でのカップリング、②脱保護、③ホウ素基でのカップリング、の過程によりオリゴアレン合成が可能となる。マスク型ホウ素化合物は、マスクする置換基とボロン酸との脱水縮合により合成されるため、ボロン酸が不安定、または合成困難な場合はマスク型ホウ素化合物へ誘導できない点が問題となる。特に 2-pyridyl-B(OH)<sub>2</sub> はルイス酸部(ホウ素)とルイス塩基部(窒素)が近接しているため、水を分極させることが原因で脱ホウ素化を受けやすく、不安定である。解決策として、筆者は予めジボロンの一方のホウ素をマスクした非対称ジボロンを用い、マスク型ホウ素を有機骨格へ直接導入した。

#### ・シリルボロンの新規合成法の開発 (Chapter 4)

シリルボラン(Si-B)はケイ素およびホウ素を有機骨格に導入し、多様な合成中間体を創出するうえで汎用性に富むジメタル反応剤である。シリルボランを用いる反応開発が盛んである一方、シリルボラン自体の合成法は限定的といえる。一般に、シリルボランは対応するシリルクロリドの還元で生成するシリルリチウム(Si-Li)を、ホウ素求電子剤(B<sup>+</sup>)で捕捉することで合成される。この際、ケイ素上に一つ以上のアリアル基を含むことがシリルリチウム生成に必須であり、シリルボランの構造多様性が制限される要因となる。この課題に対し筆者は、ヘキサアルキルジシランからのトリアルキルシリルリチウム生成にトリピロリジルホスフィンオキシド(TPPA)が有効であることを見つけ、トリアルキルシリルボランの合成へと展開した。さらに、得られたシリルボランは銅触媒存在下、アリアルトリフラートと反応させるとケイ素部位が選択的にアリアル基に導入され、種々のアリアルシランが得られることも見つけた。