

論文の要約

題目 Studies on the Copper-Catalyzed Borylation Reactions with Diborons
(ジボロン化合物を用いる銅触媒ホウ素化反応に関する研究)

氏名 竹本 雄紀

本論文は、ジボロンを用いる未踏の有機ホウ素化合物群創製に向けた新規銅触媒ホウ素化反応の開発と得られた生成物を利用した薬理活性分子の全合成について述べたものであり、序論と4章から構成されている。研究内容は2つに大別され、第1章、第2章では銅触媒による不飽和炭化水素のボリルスタニル化反応について、第3章、第4章では銅触媒によるマスク型ジボロンを用いるアルキンのホウ素化反応について議論している。これらの開発された銅触媒ホウ素化反応により、位置および立体が制御された多様な有機ホウ素化合物を精密合成する手法が確立された。以下に各章の概要を記述する。

序論では、有機ホウ素化合物の合成法を開発する意義および銅触媒による有機ホウ素化合物合成法についての研究背景が述べられ、本研究の要旨を示している。

第一章は銅触媒によるアルキンの三成分連結型ボリルスタニル化を議論している。ボリル銅種へのアルキン挿入で生じる β -ホウ素置換アルケニル銅種の潜在的な求核性に着目し、これを第三成分であるスズアルコキッドで捕捉することで *vic*-ボリルスタニルアルケン類へと導くことを示している。アルキル(アリール)アルキンの反応は完全な位置選択性で進行し、スズがアリール基のジェミナル位に置換した生成物を単一生成物として与えることを明らかにした。更に、炭素-スズおよび炭素-ホウ素結合の選択的な変換により胸部抗癌剤である(*Z*)-タモキシフェンの全合成を達成している。

第二章は銅触媒によるアルケンの三成分連結型ボリルスタニル化について述べている。反応は α, β -不飽和エステル、ビニルボラン、ビニルシラン、そしてノルボルネン類に適用でき、*vic*-ボリルスタニルアルカン類を位置および立体選択的に与えることを見出している。更に3-メトキシアクリル酸メチルの反応では、メトキシ基がホウ素に置換されたジボリルスタニル化体が得られることを示している。また、反応はアレン類にも拡張でき、アルケニルボランそしてアリルスタナン部位を有する生成物が単一生成物として得られることを明らかにしている。

第三章はマスク型ジボロンを用いる銅触媒によるアルキンのヒドロホウ素化反応について議論している。銅触媒存在下、ジボロンの一方を1,8-ジアミノナフタレンで保護した非対称ジボロンを用いるヒドロホウ素化反応により、保護されたホウ素部位のアルキンへの選択的導入を達成している。特に末端アルキンのヒドロホウ素化は完全な α -選択性で進行し、分岐型ビニルボランを一段階で与える点で価値が高い。 α -選択的ヒドロホウ素化反応の合成的有用性は薬理活性分子であるベキサロテンおよびLG100268の全合成により実証している。

第四章は末端アルキンのボリルスタニル化反応について述べている。マスク型ジボロンを用いる銅触媒三成分連結型ボリルスタニル化反応により、従来のパラジウム触媒を用いるボリルスタニル化反応では合成至難な2-ボリル-1-スタニル-1-アルケンの高位置選択的合成を達成している。更にボリルスタニル化体の炭素-スズ結合の化学選択的なホモカップリング、続く炭素-ホウ素結合のクロスカップリング反応により多置換1,3-ブタジエンへと変換できることも明らかにしている。