

学位論文概要

題 目 Studies on Group 11 Metal-Catalyzed Borylation Reactions with Diborons
(ジボロンを用いた第 11 族金属を触媒とするホウ素化反応に関する研究)

氏 名 景行 郁夫

本論文は、ジボロンを用いた第 11 族金属を触媒とする不飽和炭化水素の三成分連結型ホウ素化反応の開発について述べたものであり、4 章から構成されている。本研究は 2 つに大別され、第 2 章、第 3 章では三成分連結型カルボホウ素化、第 4 章では形式的ヒドロホウ素化反応が述べられている。これらでは、第 11 族金属とジボロンから生じるホウ素金属種の不飽和炭化水素への付加により生成する β -ホウ素置換有機金属種の潜在的求核性に着目し、これを炭素求電子剤およびプロトンで捕捉することにより、多彩な有機ホウ素化合物群の直截的および高選択的な合成法を達成した。以下に各章の概要を記述する。

第 1 章では、有機ホウ素化合物の合成手法に関して近年における発展の概括および課題が記述されるとともに、本研究の要旨が述べられている。

第 2 章では、まずアルキンの銅触媒三成分連結型カルボホウ素化反応について述べられている。銅触媒存在下、アルキン、ジボロン、炭素求電子剤を反応させることで、分子の基本骨格である炭素-炭素結合と様々な官能基導入の手がかりとなる炭素-ホウ素結合を同時構築可能なカルボホウ素化反応が、高立体および位置選択的に進行することが明らかにされた。この反応には種々のアルキンおよび炭素求電子剤が利用可能であることから、多様な構造の持つアルケニルホウ素化合物群の一段階合成を実現している。さらに、この銅触媒カルボホウ素化が種々のアルケンへも適用でき、多彩な多置換アルキルホウ素化合物の直截的合成が可能であることが示された。本反応を利用することで非ステロイドエストロゲンの Equol の形式全合成が達成でき、合成的有用性を実証している。

第 3 章では、ホウ素源としてジアミノナフタレン置換された非対称ジボロン((pin)B-B(dan))を利用することで、ジアミノナフタレン置換ホウ素基の選択的導入を伴うカルボホウ素化反応が進行することを見出している。鈴木-宮浦クロスカップリングに不活性なマスク型ホウ素置換基を導入可能なカルボホウ素化反応の最初の報告例であり、従来法では合成困難であった有機ホウ素化合物群の直截的合成に成功している。

第 4 章では、銀触媒のホウ素化における潜在的触媒能を開拓し、アルキンの高位置選択的な形式的ヒドロホウ素化が達成されている。末端アルキンを用いた場合、銅触媒による形式的ヒドロホウ素化と比較し、より高い β -選択性で反応が進行し、直鎖型アルケニルホウ素化合物を高収率で与えることを明らかにしている。