

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)	氏名	李 佳倫
学位授与の要件	学位規則第 4 条第①・2 項該当		
論 文 題 目			
Studies on the New Synthetic Approaches to Lewis Acidity-Diminished Organoboron Compounds (ルイス酸性抑制型有機ホウ素化合物の新規合成法開発に関する研究)			
論文審査担当者			
主 査	教 授	吉田 拓人	
審査委員	教 授	安倍 学	
審査委員	教 授	灰野 岳晴	
審査委員	教 授	定金 正洋	
〔論文審査の要旨〕			
<p>本論文は、ルイス酸性抑制型有機ホウ素に基づくホウ素化反応の新規合成法の開発に関する研究成果をまとめたものである。</p> <p>第 1 章では、鈴木-宮浦カップリングの有用性、有機ホウ素のルイス酸性や ammonia affinity による計算的評価、ルイス酸性抑制型 B(dan)化合物のカップリング反応や従来合成法、N-B-N 結合を含有するナノグラフェンに関わる新規材料の開発についての研究背景が述べられている。これまでに行われた研究の概況を述べるとともに、その問題点および本研究の背景・目的が明らかにされている。</p> <p>第 2 章では、ルイス酸性が抑制された、すなわち求電子性が低い H-B(dan)が、求核性の高いグリニャール反応剤との反応において、ホウ素求電子剤として機能することを初めて明らかにした。所属研究室が <i>t</i>-BuOK を用いることで、世界で初めて達成した Ar-B(dan)の直接 SMC の進行の鍵が、<i>t</i>-BuOK と B(dan)によるボラート形成であること、に着目した反応設計である。反応は、カルボアニオンと B(dan)によるボラート形成を経て進行するが、脱離基として放出されるマグネシウムヒドリドによる窒素部位の脱プロトン化、それに伴う水素ガス生成も実験的に確認した。この反応で合成できる 5-bromo-2-pyridyl-B(dan)の化学選択的な直接・連続的カップリングによるオリゴアレーン合成も達成した。</p> <p>第 3 章では、極めて安定な ethynyl-B(dan)を鍵中間体とし、その三重結合部位での[3+2]環付加反応や遷移金属触媒による複素環構築反応を経て、様々な B(dan)置換イソキサゾール、トリアゾール、インドール、およびベンゾフランを一段階合成する手法を確立した。本手法によって得られる五員環複素芳香環は、いずれもヘテロ元素隣接位に C-B 結合を持つ。通常ルイス酸性なホウ素部位では、この位置の C-B 結合はプロトン化脱ホウ素化による分解を受けやすいが、B(dan)の強力なルイス酸性抑制効果により、プロトン化脱ホウ</p>			

素化耐性を格段に向上させることができる。実際これらの化合物は、カラムクロマトグラフィによる単離も可能なほど安定である。

第4章では、異なるルイス酸性を持つ非対称ジボロン(pin)B–B(aam)を、白金触媒によって活性化することで、末端アルキンや内部アルキン、共役ジエンなどの多重結合へ位置および立体選択的にホウ素を導入するジボリル化が進行することを明らかにした。特に末端アルキンの反応では、ルイス酸性が抑制された B(aam)部位が末端炭素に付加する位置選択性が発現し、その選択性がトリアリールホスフィン配位子の電子欠損性と相関することを明らかにした。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士（理学）の学位を授与される十分な資格があるものと認められる。

備考：審査の要旨は、1,500字以内とする。