

(続紙 1)

京都大学	博士 (工学)	氏名	石橋 葵
論文題目	Synthesis and Transformation of Organoboronic Acids Using Boron-Modifying Strategy for Catalytic C-H Functionalization (ホウ素修飾法に基づいた触媒的 C-H 官能基化による有機ホウ素化合物の合成と変換)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、ホウ素上に着脱可能な配向基を導入する分子／反応設計に基づき、ボリル基の隣接位 C-H 結合の触媒的 direct 官能基化を経る新規有機ボロン酸合成法開発を行った研究成果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。第 1 章では、ホウ素上の配向基としてアントラニルアミド (AAM) を用いた C-H 結合官能基化を経るカップリングモジュールの合成と、その反復カップリングによる、キラルらせん構造を有するオリゴ (ナフタレン-2, 3-ジイル) の精密合成について述べている。第 2 章ではホウ素上配向基としてピラゾリルアニリン (PZA) を用いた、アリールボロン酸のイリジウム触媒オルト位 C-H ボリル化、第 3 章では PZA 配向基を用いたロジウム触媒オルト位 C-H アルケニル化による新規アリールボロン誘導体の合成について述べている。第 4 章では、PZA 配向基を用いた、アルキルボロン酸のイリジウム触媒による隣接位 C(sp³)-H 結合ボリル化に基づいた多ホウ素置換アルカンの合成について述べている。以下に各章の概要を記述する。</p> <p>第 1 章では 2-ナフチルボロン酸誘導体をナフタレンの直接的 C-H ボリル化により合成し、ホウ素上に AAM 配向基を導入することで、ルテニウム触媒オルト位 C-H シリル化、続く脱シリルヨウ素化により 3-ヨード-2-ナフチルボロン酸誘導体を選択的に合成している。得られた生成物のホウ素上を 1, 8-ジアミノナフタレンで保護し、反復カップリングに用いることで、ボロン酸末端を有するオリゴ (ナフタレン-2, 3-ジイル) の精密かつ効率的な合成を達成している。オルト連結アレーン類は芳香環同士の立体反発により、らせん構造をとることが知られており、オリゴフェニレン、オリゴ及びポリ (キノキサリン-2, 3-ジイル) においてはそのキラルらせん構造に関する研究が活発に続けられている。これに対し、オリゴ (ナフタレン-2, 3-ジイル) については効率的な合成法が確立されておらず、らせん構造に関する知見は限られていた。本研究では、反復カップリングにより合成したオリゴ (ナフタレン-2, 3-ジイル) のボロン酸末端に光学活性ジオールを導入することで、4 量体以上のオリゴナフタレンにおいてキラルらせん構造が誘起されることを見出している。また、光学活性ジオールのエナンチオマーを用いると反対のらせん不斉が誘起されることも明らかとしている。</p> <p>第 2 章では、PZA をホウ素上の配向基として用いることにより、ルテニウム触媒 C-H シリル化と同様に、アリールボロン酸のイリジウム触媒オルト位 C-H ボリル化反応が効率的に進行することを明らかにし、多様な 1, 2-ジボリルベンゼン誘導体の位置選択的合成を達成している。本反応により得られる 1, 2-ジボリルベンゼンは有機合成化学において有用な合成素子であるにもかかわらず、その合成法は限られており、また多段階を要していた。本手法の開発により 1, 2-ジボリルベンゼンの効率的合成が可能となった。また、本法で得られる、PZA 及びピナコールをそれぞれのホウ素上に有する非対称 1, 2-ジボリルベンゼンの酸化及びカップリング反応が、PZA 置換ホウ素</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	石橋 葵
<p>部位で選択的に進行することを明らかとし、多様なオルト官能基化アリールボロン酸誘導体の合成を実現している。さらに、非配向性触媒的 C-H ボリル化反応と本配向性ボリル化反応を組み合わせることで、芳香族化合物の隣り合う二つの C-H 結合を位置選択的にボリル化する新規変換反応の開発も達成している。</p> <p>第 3 章では PZA 配向基を用いることで、ロジウム触媒を用いたアリールボロン酸のオルト位 C-H 結合のアルキン類への付加反応を達成しており、PZA 配向基が炭素-ヘテロ原子結合形成反応のみならず、炭素-炭素結合形成反応にも有効であることを明らかとしている。また重水素ラベル化実験により反応メカニズムに関する詳細な知見を得るとともに、生成物のホウ素部位の多様な変換反応も達成しており、様々なスチレン誘導体の合成を実現している。</p> <p>第 4 章では PZA 配向基をアルキルボロン酸のホウ素上に導入することで、アルキルボロン酸のイリジウム触媒隣接位 C(sp³)-H ボリル化による <i>gem</i>-ジボリルアルカンの合成を達成している。また、アルキルボロン酸のアルキル基の構造により、α から γ 位までの C(sp³)-H 結合ボリル化が同一分子内で最大 4 回進行することを明らかにし、従来法では合成困難な多ホウ素置換アルカンの新しい合成ルートを確立した。さらにホウ素上に PZA を導入したメチルボロン酸誘導体のボリル化における経時変化を測定することで、ホウ素に結合した炭素上の C-H 結合が本反応において高い反応活性を示すことを明らかとした。非配向性触媒的 C-H ボリル化と組み合わせることで、入手容易な脂肪族炭化水素化合物からの多ホウ素置換アルカン合成を達成している。本手法により、近年合成中間体として頻用される <i>gem</i>-ジボリルアルカンの効率的な合成が可能になるとともに、そのさらなる合成化学的利用に関して新しい可能性が示された。</p>			

調査委員
(主査)

京都大学大学院工学研究科
教授 杉野目 道紀
京都大学大学院工学研究科
教授 吉田 潤一
京都大学大学院工学研究科
教授 大江 浩一