

京都大学	博士 (工学)	氏名	守政 陽平
論文題目	Organocatalytic Diboration and Silaboration Based on Pyridine-Mediated Activation of Boron-Containing σ -Bond (ピリジン化合物による含ホウ素 σ 結合活性化に基づく有機分子触媒ジホウ素化およびシリルホウ素化)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本学位論文は、含窒素芳香族化合物が触媒する不飽和有機化合物に対するホウ素反応剤の付加反応について論じたものであり、序章と4章から構成されている。第1章では、ビピリジンを触媒として用いる電子不足アルキンの <i>trans</i>-ジホウ素化反応について述べられている。第2章と第3章では、ビピリジン触媒による多置換ピラジンのジホウ素化反応とその反応機構について述べられている。第4章では、ピリジン化合物を触媒に用いる末端アルキンおよびアレンの位置選択的シリルホウ素化について述べられている。以下に各章の概要を記載する。</p> <p>第1章では、4,4'-ビピリジンが触媒する電子不足アルキンの <i>trans</i>-ジホウ素化反応について述べられている。申請者は、テトラアルコキシジボロンがアセチレンジカルボン酸ジエステルに付加するジホウ素化反応が、触媒量の4,4'-ビピリジン存在下において効率よく進行することを見出した。<i>trans</i> 付加が進行し2,3-ジボリルフマル酸ジエステルを立体選択的に与えるという、従来の遷移金属触媒反応とは対照的な立体選択性が明らかにされている。また、末端アルキンやアルケンを分子内に有していても、これらに優先して電子不足内部アルキンに付加が進行することや、分子内のハロゲン化アルキルを損なうことなく目的のジホウ素化生成物が得られることなど、本反応の優れた化学選択性が明らかにされている。さらに、環状アルキンに対しても <i>trans</i>-付加が進行し、大環状構造のジボリルフマル酸ジエステルが合成できることが示されている。電子不足アルキンの炭素-炭素三重結合に対するビピリジン触媒の求核攻撃を起点とする反応機構が提案されている。</p> <p>第2章では、4,4'-ビピリジンが触媒する多置換ピラジンのジホウ素化反応について述べられている。申請者は、テトラアルコキシジボロンのホウ素-ホウ素 σ 結合が2-クロロ-4,4'-ビピリジンにより切断され、2つのピリジン環が脱芳香化したジボリルビピリジニリデンが生成すること、およびジボリルビピリジニリデンから2,3-ジメチルピラジンへのボリルトランスファーが進行し、<i>N,N'</i>-ジボリル-1,4-ジヒドロピラジンが生成することを見出した。これらの化学量論反応に基づく触媒反応設計から、触媒量の4,4'-ビピリジンにより効率よく進行する多置換ピラジンのジホウ素化反応を確立している。4,4'-ビピリジンに塩素が置換すると高い触媒活性が発現することが明らかにされており、2,6-ジクロロ-4,4'-ビピリジンを触媒に用いて2~4置換ピラジンの効率的なジホウ素化が達成されている。</p> <p>第3章では、第2章のビピリジン触媒による多置換ピラジンのジホウ素化反応の反応機構について論じている。申請者はまず、電子スピン共鳴装置 (ESR) を用いて2,6-ジクロロ-4,4'-ビピリジンとビス (ピナコラート) ジボロンの反応を調べ、ラジカル種が生成していることを確認した。次に、シミュレーションを行い、観測されたラジカル種がビピリジンの窒素原子がホウ素に配位することにより安定化されたボリルラジカルであることを明らかにした。この知見に基づいて、ラジカル種が関与する反応過程について人工力誘起反応 (AFIR) 法を用いた DFT 計算により評価し、ラジカル移動反応を経る反応機構を提案し</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	守政 陽平
<p>ている。ビピリジンに塩素が置換すると触媒活性が高まるという実験事実についても考察されており、塩素の置換によりジボリルビピリジニリデンの生成が速度論的にも熱力学的にも不利になり、系中のラジカル濃度を高く維持できるようになると結論付けられている。</p> <p>第4章では、4-シアノピリジンが触媒する末端アルキンおよびアレンの位置選択的シリルホウ素化反応について述べられている。触媒量の4-シアノピリジン存在下、プロピオール酸エステルの炭素-炭素三重結合にシリルボランが <i>cis</i>-1,2-付加し、ホウ素が末端炭素に、ケイ素が内部炭素に位置選択的に導入された(<i>Z</i>)-3-ボリル-2-シリルアクリル酸エステルを位置および立体選択的に与える反応が見出されている。2,6-ジクロロ-4,4'-ビピリジンやピリジンでも同様の反応が進行したのに対し、第三級ホスフィンやアルコキシド、<i>N</i>-ヘテロ環状カルベンのような他の有機分子触媒では1,1-付加生成物が選択的に生成したことから、ピリジン化合物に特徴的な反応様式であることが明らかにされている。また、分子内にアルケンやハロゲンを有するプロピオール酸エステルやエチニルベンゼン類にも本シリルホウ素化反応を適用することができ、対応する付加生成物の位置・立体選択的合成が達成されている。さらに、末端アレンの内部側二重結合へ位置選択的にシリルホウ素化が起こることが示されている。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、含窒素芳香族化合物の有機分子触媒としての利用に着目して実施された、不飽和有機分子に対するホウ素反応剤の付加反応の開発に関するものであり、得られた主な成果は次の通りである。

1. 4,4'-ビピリジン触媒とする電子不足アルキンの *trans*-ジホウ素化反応を見出し、2,3-ジボリルフマル酸ジエステルの立体選択的合成法を開発した。
2. ジボロンが4,4'-ビピリジンに無触媒で付加し、*N,N*-ジボリル-4,4'-ビピリジニリデンが生成する反応を見出した。また、4,4'-ビピリジンがホウ素-ホウ素結合を切断する原理を応用し、4,4'-ビピリジンが触媒する多置換ピラジンのジホウ素化反応を開発した。本反応を用いて、様々な置換様式の *N,N*-ジボリル-1,4-ジヒドロピラジンの合成を達成した。
3. 4,4'-ビピリジンとジボロンが反応し、ビピリジンの配位により安定化されたボリルラジカルが生成することを明らかにした。このラジカル種の関与する反応過程の理論計算結果に基づき、4,4'-ビピリジン触媒による多置換ピラジンのジホウ素化反応が、ラジカル移動反応を経る反応機構で進行することを明らかにした。また、触媒活性の著しい向上が認められた2,6位での塩素の置換基効果について詳細な理論化学的検討を行い、塩素置換によってジボリルビピリジニリデンの生成が不利となり、ボリルラジカルの濃度を高く維持できるためであることを明らかにした。
4. ピリジン化合物がホウ素-ケイ素結合の活性化にも有効にはたらくことを見出し、4-シアノピリジンが触媒する末端アルキンおよびアレンの位置選択的シリルホウ素化を開発した。

以上、本研究によりピリジン化合物が特徴ある有機分子触媒として見出され、不飽和有機分子にホウ素を導入するための新たな反応群が確立された。本成果は、含ホウ素 σ 結合活性化の新概念として有機分子触媒の化学に大きな波及効果をもたらすとともに、含ホウ素有機化合物の応用研究に資すると考えられ、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和3年5月29日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。