

京都大学	博士 (工学)	氏名	井原 秀樹
論文題目	Directed Catalytic C-H Functionalization of Organoboronic Acids Utilizing Removable Directing Groups on the Boron Atom (ホウ素上で着脱可能な配向基を利用した有機ボロン酸の触媒的 C-H 直接官能基化)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、有機ボロン酸のホウ素上で着脱が可能な配向基の開発と有機合成化学的利用について述べたものであり、序論と4章からなっている。研究内容は2つに大別され、第1章、第2章では着脱可能な配向基としてピラゾリルアニリンを、第3章、第4章ではより安定性を向上させた着脱可能配向基としてアントラニルアミドを用いた有機ボロン酸の触媒的分子変換手法について述べている。これらの配向基を用いることで有機ボロン酸のルテニウム触媒 <i>o</i>-C-H 結合シリル化を達成し、高度に修飾された有機ボロン酸の効率的合成を実現した。以下に各章の概要を記述する。</p> <p>序論ではホウ素官能基を保持して行う官能基変換の重要性、および配向基を用いる C-H 結合官能基化の有用性と課題が述べられるとともに、本研究の要旨が示されている。</p> <p>第1章では、ボロン酸に着脱可能な配向基であるピラゾリルアニリンの開発と、それを用いたアリールボロン酸の <i>o</i>-C-H 結合シリル化について述べられている。アリールボロン酸とピラゾリルアニリンの縮合体に対し、脱水素剤として働くノルボルネンとルテニウム触媒の存在下、各種ヒドロシランを作用させると、<i>o</i>-シリルアリールボロン酸誘導体が収率良く得られることが示されている。ピラゾリルアニリン配向基の除去後に得られる <i>o</i>-シリルアリールボロン酸は鈴木-宮浦カップリングや酸化などにより様々な芳香族化合物に変換可能であり、本研究の合成化学上の有用性が示されている。</p> <p>第2章では、上述のピラゾリルアニリン配向基を用いる手法がアルキルボロン酸、特にメチルボロン酸に対しても適用可能で、α-シリル化体であるシリルメチルボロン酸誘導体を高い収率で与えることが明らかにされている。この反応においては、通常困難とされるホウ素の α 位 C(sp³)-H 結合の官能基変換に、中性条件下で初めて成功している。</p> <p>第3章では、アントラニルアミドが、アリールボロン酸に対する着脱可能な配向基として働くことを見出している。また、同配向基が鈴木-宮浦カップリング条件下における効果的な保護基としても機能することが示されている。ピラゾリルアニリンと比較して、アントラニルアミドが加水分解に対してより安定なアリールボロン酸との縮合体を形成し、ピラゾリルアニリンでは困難であったシリカゲルカラム精製も可能とするなど、合成化学上の実用性をさらに高めている。またオルト配向基としての能力も優れており、この特長を活かしアントラニルアミドでマスクしたブロモフェニルボロン酸に対する鈴木-宮浦カップリングを行ったのち、配向性を利用した <i>o</i>-C-H 結合シリル化を連続的に行う、官能性ビアリール類の効率的な合成法の開発に成功している。</p> <p>第4章では、アントラニルアミドが、脱シリルヨウ素化反応における保護基としても機能することを示し、アントラニルアミドでマスクされた <i>o</i>-ヨードアリールボロン酸の合成を行っている。このようにして合成した <i>o</i>-ヨードアリールボロン酸誘導体をビルディングブロックとして使い、オルト位連結型オリゴアレーン類の選択的合成を達成している。</p>			

氏名	井原秀樹
----	------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、有機ボロン酸のホウ素上で着脱が可能な配向基を利用した触媒的C-H結合官能基化反応の開発とその合成化学的利用に関するものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1) 有機ボロン酸に着脱可能な初めての配向基としてピラゾリルアニリンを開発し、これを用いることでアリールボロン酸の *o*-C-H 結合 シリル化を実現し、オルト位にシリル基を有する新規アリールボロン酸の効率的合成法を確立した。この反応で導入されたシリル基と配向基として利用したボリル基をそれぞれ選択的に変換することにより、ビアリール誘導体の簡便な合成法を開発した。

2) ピラゾリルアニリン配向基を用いる手法はアルキルボロン酸、特にメチルボロン酸に対しても有効であり、通常困難とされるホウ素の α 位 sp^3 炭素原子上での官能基変換に成功し、(シリルメチル)ボロン酸誘導体の効率的合成法を確立した。

3) アントラニルアミドが、アリールボロン酸と安定な縮合体を形成し、触媒的C-H結合官能基化における優れた配向基として機能することを見出した。また、同配向基が鈴木-宮浦カップリングにおける効果的な保護基として働くことも明らかにし、官能性ビアリール類の選択的な合成に応用した。

4) アントラニルアミドが、脱シリルヨウ素化反応における保護基としても機能することを明らかにした。この反応で得られた *o*-ヨードアリールボロン酸のアントラニルアミド保護体を繰り返し鈴木-宮浦カップリング反応のビルディングブロックとして用いる、オルト位連結型オリゴアレーンの新規合成法を開発した。

以上本論文は、有機ホウ素化合物の新しい触媒的合成手法を開発したものであり、効率的かつ選択的な有機合成において有用であると考えられることから、高く評価される。特に、有機ボロン酸に着脱可能な配向基を初めて開発し、それを用いた触媒的、位置選択的な官能基変換を実現したことは独創的であり、学術上、実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、平成25年12月21日に、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。

