

( 続紙 1 )

京都大学	博士 ( 理 学 )	氏名	深澤 瑞喜
論文題目	Synthesis of Organoboron Compounds via Reductive Carbon–Carbon Bond Cleavage by Means of Electron Injection (電子注入による還元的炭素-炭素結合切断を利用した有機ホウ素化合物の合成)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>アルカリ金属による不飽和化合物の還元反応は、芳香族化合物の脱芳香族化を伴うBirch還元で代表されるように、古典的ながらも代替困難な骨格変換を可能にする。この反応ではカルボアニオン種を中間体として経由するが、この中間体をプロトン化剤以外で捕捉することは困難である。これはカルボアニオン種の不安定さゆえに、求電子剤による迅速な捕捉が求められる一方、高反応性の求電子剤はアルカリ金属による直接還元を受けやすいためである。このような制約のため、不飽和化合物の還元的二官能基化の達成例は限定的である。そのような中、近年耐還元性求電子剤としてトリアルコキシボランが注目されている。トリアルコキシボランはホウ素原子の空のp軌道に由来する高いルイス酸性に起因して、カルボアニオンと迅速に反応する一方、酸素原子による共鳴効果やホウ素原子の低い親電子性によってアルカリ金属による直接還元を受けにくい。申請者は過去に、トリアルコキシボランを求電子剤として反応溶液中に共存させることにより、ナトリウムを還元剤とするアリールアルケンの還元的ジボリル化による、1,2-ジボリルアルカンの合成を達成している。このような背景のもと申請者はナトリウムを用いた有機ホウ素化合物の新たな合成法の開発に取り組んだ。</p> <p>申請者はトリアルコキシボランとナトリウムを用いて、多環芳香族炭化水素の脱芳香族化を伴いながら2つのホウ素置換基を導入する、還元的ジボリル化反応を開発した。この反応が種々の多環芳香族炭化水素で進行することを明らかにした一方で、生成物であるジボリル化体の安定性には基質によって大きな差があることを確認した。続いて、この生成物であるジボリル化体は酸化剤を作用させることにより、2つのホウ素置換基の一方を保持したまま再芳香族化が進行することも見いだした。この還元的ジボリル化と続く酸化という一連の反応は、多環芳香族炭化水素の形式的なC–Hボリル化反応とみなせる。さらにピレンを基質として用いた際には、酸化剤を用いない条件であっても再芳香族化が進行することを発見した。この際、反応溶液中に生成する化学種をホウ素NMRを測定することで明らかにした。</p> <p>また、申請者は1,2-ジアリール-1,2-ジボリルエタンがナトリウムと反応し、C–C<math>\sigma</math>結合が切断されることで<math>\alpha</math>-ボリルベンジルナトリウム種が生成することを発見した。この生じた<math>\alpha</math>-ボリルベンジルナトリウム種は、ハロゲン化アルキルやカルボニル化合物、クロシランなど様々な求電子剤による捕捉が可能である。さらに、申請者の過去の研究であるアルケンの還元的ジボリル化反応とC–C<math>\sigma</math>結合の還元的切断反応の組み合わせにより、C–C二重結合の還元的切断法となると期待し検討を行った。その結果フェニル基やボリル基といった置換基を有するスチルベン誘導体で、効率よくC–C二重結合の還元的切断が進行することを見いだした。これに加え、申請者は多環芳香族炭化水素の還元的開環を試みた。フェナントレンやコラニュレンから誘導されるジボリル化体では、ナトリウムによるさらなる還元が進行し開環が進行することを見いだした。さらに、1,3-ジクロロプロパンやベンジルといった求電子剤を作用させることにより多環芳香族炭化水素の環拡大反応を達成した。</p>			

(続紙 2 )

(論文審査の結果の要旨)

申請者はまずトリアルコキシボランとナトリウムを用いることで、多環芳香族炭化水素のBirch型ジボリル化反応を見いだした。この反応は従来の多環芳香族化合物に対するホウ素置換基の導入法とは異なり、脱芳香族化を伴いながら2つのホウ素置換基が一举に導入される。生成するジボリル化合物は、新規ビルディングブロックとして有用と期待できる。続いて申請者は、ジボリル化合物の酸化による形式的C-Hボリル化反応を開発した。この手法は既存のC-Hボリル化法とは全く異なる位置選択性を示す場合がある。特にアズレンを用いた際の生成物である6-ボリルアズレンは、従来法ではアズレンからの直接合成は不可能であり、アズレン骨格の構築を伴う多段階での合成が必須であった。申請者の開発した手法は6-ボリルアズレンの入手容易性を格段に向上させ、その誘導体の物性研究の発展に大いに寄与すると期待される。さらにピレンを基質としたボリル化反応では、一見不可解な反応機構に関して、ホウ素NMR測定を交えて反応溶液中で生じている化学種を特定し、反応機構の推定を行った。

さらに申請者は、過去に行った研究の反応生成物である1,2-ジアリール-1,2-ジボリルエタンの炭素-炭素 $\sigma$ 結合が、ナトリウムにより還元的に切断されることを発見した。この還元的切断反応は、生成するカルボアニオン種がホウ素置換基により安定化されることによって促進されると考えており、実際にホウ素置換基の有無や種類による反応性への影響を検証している。また、切断により生成するカルボアニオン種は求電子剤と反応することで様々な骨格に誘導可能であることを確認している。また、申請者の過去の研究であるアルケンの還元的ジボリル化反応と炭素-炭素 $\sigma$ 結合の還元的切断の組み合わせによって、炭素-炭素二重結合の還元的切断法となると予測した。その上で、実際に基質は限定的であるがアルケンの二重結合の還元的切断を達成している。アルケンの二重結合の切断反応は、オゾン酸化に代表される酸化的手法が確立されていることとは対照的に、還元的手法はほとんど知られておらず、申請者の開発した還元的切断法は画期的である。さらに申請者は芳香族化合物の還元的開環反応にも取り組み、炭素-炭素 $\sigma$ 結合の還元的切断反応が、フェナントレンやコラニユレンといった多環芳香族炭化水素にも適用できることを明らかにした。その上で、開環したカルボアニオン中間体に対して適切な求電子剤を作用させることで、斬新な骨格を有する新規環状化合物の合成も達成した。

以上のように、申請者はナトリウムを利用した有機ホウ素化合物の新規合成法の開発に取り組み、多環芳香族炭化水素に対しトリアルコキシボランを求電子剤として用いることで、脱芳香族化を伴う還元的ジボリル化反応を開発し、これを従来法とは全く異なった位置選択性を示す形式的C-Hボリル化法の開発に展開した。また、ホウ素置換基によるカルボアニオン種の安定化を予測し1,2-ジアリール-1,2-ジボリルエタンの炭素-炭素 $\sigma$ 結合の還元的切断法を開発した。これにより合成された有機ホウ素化合物は有用でありながらも、他の手法による合成が困難なものも多いことから合成化学的価値が高く、大きな波及効果も期待される。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和6年1月16日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公表可能日：                      年              月              日以降