

京都大学	博士（工学）	氏名	大仁 将揮
論文題目	Catalytic Carboboration of Alkynes and Alkenes via Activation of Boron-Chlorine Bond （ホウ素 - 塩素結合の活性化に基づくアルキンおよびアルケンの触媒的カルボホウ素化）		
（論文内容の要旨） 本論文は、遷移金属触媒を用いるホウ素－塩素結合の触媒的活性化に基づくホウ素基導入法の開発とその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3つに大別され、第1章、第2章ではアルキンの位置および立体選択的な環化カルボホウ素化について、第3章では、アルケンの環化カルボホウ素化について、第4章ではクロロボランとアルキン、有機ジルコニウム試薬を用いた3成分分子間カルボホウ素化について述べている。これらの分子変換により、様々なアルケニルホウ素化合物や2級アルキルホウ素化合物を位置および立体選択的に合成する新手法が確立された。以下に各章の概要を記述する。 序論では、遷移金属触媒を用いるホウ素反応剤の付加反応について研究背景が述べられ、本研究の要旨が示されている。 第1章では、トランスメタル化剤として有機ジルコニウム試薬を用いる新たな触媒的カルボホウ素化について述べている。ニッケル触媒存在下、分子内にアルキン部位を有するクロロボランとアルケニルジルコニウム試薬との反応を行うことで、分子内のホウ素基と、アルケニルジルコニウム試薬由来のアルケニル基が炭素－炭素3重結合に対してトランスに導入された、<i>trans</i>-アルケニルホウ素化が進行することが見出されている。 第2章では、パラジウム触媒を用いたアルキンの立体相補的なカルボホウ素化について述べている。本研究では、第1章におけるニッケル触媒に代えてパラジウム触媒を用いることで、アルケニル基に加え、新たにアリアル基やアルキル基の導入をも可能とする、より一般性の高いカルボホウ素化を確立している。さらに、この反応系では、用いるホスフィン配位子を使い分けることにより、シス付加体とトランス付加体をそれぞれ高選択的に作り分けることに成功している。 第3章では、パラジウム触媒によるアルケンの環化アルケニルホウ素化について述べている。アルケンとして2重結合のα位、β位にそれぞれ置換基を有するホモアリアルアルコールを用いることで、環化カルボホウ素化が立体選択的に進行することを見出している。さらに、得られたカルボホウ素化生成物を用いて、例の少ない2級アルキルホウ素化合物の鈴木－宮浦カップリング反応が進行することも明らかにしている。 第4章では、アルキンに対してクロロボランと有機ジルコニウム試薬を反応させる、3成分分子間カルボホウ素化反応について述べている。本研究では、アルケニル基やアリアル基の導入が可能であることを見出し、他の合成法では合成困難な、ジエニルボロン酸誘導体やシス-β-ボリルスチレン誘導体を合成することに成功している。			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、遷移金属触媒を用いるホウ素－塩素結合の触媒的活性化に基づくホウ素基導入法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) ニッケル触媒存在下、トランスメタル化剤として有機ジルコニウム試薬を用いることで、ホウ素基と、アルケニルジルコニウム試薬由来のアルケニル基が炭素－炭素3重結合に対してトランスに導入された、*trans*-アルケニルホウ素化が進行することを見出した。
- 2) パラジウム触媒を用いることにより、対応するニッケル触媒反応よりも格段に適用基質範囲が広く、より一般性の高い環化カルボホウ素化を実現した。さらに、用いるリン配位子に依存する相補的な立体選択性を明らかにし、立体異性体の選択的作り分けを達成した。
- 3) パラジウム触媒を用いるアルケンの環化アルケニルホウ素化を見出し、初めてアルケンの触媒的カルボホウ素化を実現した。また、この環化反応が立体選択的に進行することも見出した。この生成物を用いて、これまで報告例のほとんどない2級アルキルボランの鈴木－宮浦カップリング反応を達成した。
- 4) パラジウム触媒を用いて、アルキンに対してクロロボランと有機ジルコニウム試薬を反応させる、3成分分子間カルボホウ素化反応が進行することを見出し、他の合成法では合成困難な、ジエニルボロン酸誘導体やシス- β -ポリルスチレン誘導体を合成することに成功した。

以上本論文は、ホウ素－塩素結合の触媒的活性化を利用し、ホウ素反応剤の触媒的付加に基づいた効率的かつ選択的な有機ホウ素化合物の合成法を確立したものであり、新しい有機合成化学手法の発展に資すると考えられることから、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、平成24年5月12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。