

京都大学	博士（工学）	氏名	岩楯 展行
論文題目	New Synthesis of Organoboronic Acids via Transition-Metal-Catalyzed Reactions of New Boron Reagents Bearing 1,8-Diaminonaphthalene-Masked Boronyl Groups (1,8-ジアミノナフタレン保護基を有するホウ素反応剤と遷移金属触媒を用いる有機ボロン酸の新規合成法)		
（論文内容の要旨） 本論文は、新規有機ボロン酸誘導体合成法の開拓に関するものであり、保護されたホウ素官能基を有機分子へ直接導入することを利用した有機ボロン酸誘導体の効率的な合成手法の開発について論じている。1,8-ジアミノナフタレン保護基（以下 DAN）を有するヒドロボラン、非対称ジボロンを利用した、DAN 保護基を有するホウ素官能基の直接導入法を鍵とする、新しい有機ホウ素化合物の精密合成法を確立したことについて述べており、序章と 4 章からなっている。 序章では遷移金属触媒による触媒的な炭素－ホウ素結合形成反応とホウ素を保ったまま行う有機ホウ素化合物合成法の背景、および本研究の要旨を論じている。 第一章では、DAN 保護基を有するヒドロボラン(以下 (dan)BH)を用いたアルキンのヒドロホウ素化について述べている。(dan)BH はイリジウム触媒存在下でアルキンと反応し、トランス体のアルケニルボラン化合物を与えた。芳香環上に臭素が置換したアリールアセチレンの反応では、アルキン部位でのヒドロホウ素化のみが進行し、対応する <i>p</i>-ブromo-β-ボリルスチレンを与えた。この化合物とアリールボロン酸とのカップリング反応は無保護のボロニル基のみで進行し、DAN 保護基がアルケニルボロン酸誘導体にも有効に働くことを明らかにした。また、カップリングにより得られた生成物はさらに繰り返しカップリングに利用可能であり、オリゴフェニレンビニレンの精密合成を達成した。 第二章では、(dan)BH とスチレン誘導体による新たな二価合成素子の開発とそれらを利用したオリゴフェニレンビニレン合成について述べている。カチオン性のロジウム触媒存在下、スチレン誘導体に対して(dan)BH を作用させたところ、脱水素ホウ素化反応が進行し、トランス体のアルケニルボラン化合物が収率よく得られることを見つけた。また、芳香環上にピナコールボリル基を有するスチレン類との反応においても、ビニル部位での脱水素ホウ素化が選択的に進行し、β-ボリルスチレン誘導体を与えることを明らかにしている。また、芳香環上にピナコールボリル基を有している脱水素ホウ素化生成物が、ハロゲン化アリールとの鈴木－宮浦カップリグ反応により、オリゴフェニレンビニレンの合成に利用できることを明らかにした。 第三章では、(dan)BH と芳香族化合物とのC－Hホウ素化反応の開発とデンドロン合成への応用について述べている。配位子として DPPE を有するイリジウム触媒存在下、(dan)BH と芳香族化合物とを反応させたところ、芳香環上のC－Hホウ素化反応が位置選択的に進行し、ホウ素化生成物が得られた。<i>m</i>-ジブromoベンゼンから合成される C-H ホウ素化生成物を用い、反復鈴木－宮浦カップリング反応を行うことで、収束的なデンドリマー合成における新たなビルディングブロックの合成を達成した。			

氏 名	岩 楯 展 行
-----	---------

第四章では、一方のホウ素上に DAN 保護基を有する非対称ジボロン（以下では(pin)B-B(dan))を利用した位置選択的なジホウ素化反応について述べている。遷移金属触媒存在下、本反応剤がアルキンに対して位置選択的に付加し、ジホウ素化生成物を与えることを見つけている。生成物に対して鈴木－宮浦カップリングを行うと、内部炭素に結合したピナコールボリル基で選択的に反応が進行し、従来のピナコールジボロンを用いたジホウ素化で得られる生成物が末端側でカップリングするのとは対照的な結果が得られた。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、新規有機ボロン酸誘導体合成法の開拓に関するものであり、保護されたホウ素官能基を有機分子へ直接導入することを利用した有機ボロン酸誘導体の効率的な合成手法の開発について論じている。以下にその概要を示す。

1) 1,8-ジアミノナフタレン保護基（以下では DAN 保護基）を有するヒドロボランを用いたアルキンのイリジウム触媒ヒドロホウ素化反応によりフェニレンビニレン型の二価合成素子を調製し、これを繰り返しクロスカップリングに用いることでオリゴフェニレンビニレンの精密合成を達成した。

2) フェニレンビニレン型の二価合成素子の合成法として、DAN 保護基を有するヒドロボランを用いたスチレン誘導体のロジウム触媒脱水素ホウ素化反応を開発した。本手法は第 1 章で述べたヒドロホウ素化反応で副生する位置異性体の生成が抑制されることを特徴としており、オリゴフェニレンビニレンの反復合成法に応用できることを示した。

3) DAN 保護基を有するヒドロボランを用いたイリジウム触媒芳香族 C-H 結合ホウ素化反応を開発し、ホウ素化生成物が繰り返し鈴木—宮浦カップリングによるデンドロン合成へ応用できることを示した。

4) 一方のホウ素が DAN により保護された非対称ジボロンを新たに開発し、遷移金属触媒存在下、アルキンに対するジホウ素化が位置選択的に進行することを見出した。付加生成物に対して鈴木—宮浦カップリングを行うと、内部炭素に結合したピナコールボリル基で選択的に反応が進行し、従来のピナコールジボロンを用いたジホウ素化で得られる生成物が末端側でカップリングするのは対照的に、内部側でカップリングすることを明らかにした。

以上本論文は、保護されたホウ素官能基を有する新規ホウ素反応剤を利用した合成素子や合成中間体の効率的合成に関するものであり、機能性材料分野で注目を集めているオリゴフェニレンビニレンやデンドロン合成への応用も含め、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）の学位審査の請求に値すると認める。また、平成 22 年 3 月 23 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。