

氏 名	野 口 宙 幹
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2874 号
学位授与の日付	平 成 20 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	工 学 研 究 科 合 成 ・ 生 物 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Boron-Based Organic Synthesis through Reactivity Control by Substituents on Boron (ホウ素上の置換基による反応制御を利用した有機合成)
論文調査委員	(主 査) 教 授 杉 野 目 道 紀 教 授 檜 山 爲 次 郎 教 授 村 上 正 浩

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、有機ホウ素化合物のホウ素上置換基の効果に基づく反応制御を利用した、様々な有機反応の開発について述べたものであり、序章と5章の本章からなっている。

序章では全章に関する背景、および本研究の要旨を論じている。

第1章では、アリルシランを出発物質として用いる5員環シリルボランの合成法を述べている。ホウ素上にジイソプロピルアミノ基を有する有機ホウ素化合物を用いることにより、分子内Wurtz型還元的カップリングによるケイ素-ホウ素結合形成反応が選択的に進行することを明らかにした。また、合成した環状シリルボランが相当する鎖状化合物とは異なった反応性を示すことを見いだした。さらにアルコールを用いたケイ素-ホウ素結合開裂反応、アミンによるアミノ基交換反応、および遷移金属触媒を用いたアセチレンの挿入反応について検討し、対応する様々な有機ホウ素化合物を与えることを明らかにしている。

第2章では、2-プロモキノリン-3-イルボロン酸エステル誘導体の鈴木-宮浦カップリング反応による、オリゴ(キノリン-2,3-ジイル)の合成について述べている。対応するボロン酸をモノマーとするカップリング反応では、ホウ素-炭素結合の加水分解が主たる副反応となることを明らかにし、ボロン酸エステル誘導体を用いて無水系でカップリング反応を行うことによりこれを解決した。また、単離した6量体のX線結晶構造解析の結果、キノリンオリゴマーがらせん構造を有していることを明らかにしている。さらにオリゴマー鎖末端の臭素置換基をアミノカルボニル化反応により光学活性なアミドへと変換し、キラルらせん構造を誘起することに成功した。

第3章では、ボロニル基($\text{B}(\text{OH})_2$)の保護を利用した共役芳香族オリゴマーの段階的精密合成システムの開発について述べている。すなわち、鈴木-宮浦カップリング反応条件下において、1,8-ジアミノナフタレンがボロニル基の効果的な保護基としてはたらくことを見いだした。この保護基は、ボロン酸との縮合反応により簡便に導入でき、室温において酸処理すれば容易に除去可能であるうえ、クロスカップリング反応条件下において完全に不活性であり、シリカゲルカラムによる単離操作においても分解しないなど、マスキング剤としての優れた性質を示すことを明らかにした。このマスキング剤を用い、鈴木-宮浦カップリング反応と脱保護反応を繰り返す反復カップリングを行うことにより、ホウ素置換ビアリル誘導体合成や最大5量体までのホウ素置換オリゴアレーンの段階的精密合成を達成した。合成したホウ素置換共役芳香族オリゴマーは、さらなる鈴木-宮浦カップリング反応、宮浦共役付加反応、酸化反応によりホウ素部位を様々な置換基に変換可能であることも明らかにしている。

第4章では、第3章で示した1,8-ジアミノナフタレンが、Buchwald-Hartwigアミノ化反応条件下においてもボロニル基($\text{B}(\text{OH})_2$)の効果的な保護基としてはたらくことを述べている。すなわち、パラジウム触媒存在下、保護したボロニル基を有する芳香族ハロゲン化物と第一級または第二級アミンとの反応を行うと、ホウ素部位を保ったまま反応が進行し、ホウ素置換アニリン誘導体を良好な収率で得られることを明らかにした。第一級アミンを用いた場合、アミン上に反応部位が二

つあるためアミノ化反応を二度行うことも可能である。2種のカップリングモノマーを順次用いることで、複数のホウ素置換芳香族置換基を有するアミン化合物の選択的な合成を行っている。また、本法が多置換芳香族アミン類の効率的な合成法となることを明らかにしている。

第5章では、複数のホウ素部位を有する共役芳香族オリゴマーの合成法の開発および利用について述べている。パラジウム触媒存在下、保護したボロニル基を有する芳香族ハロゲン化物とピナコールジボロンとを反応させると、ハロゲン部位でボリル化反応が進行し、反応性の異なるホウ素置換基を二つ有するベンゼンジボロン酸誘導体が良好な収率で得られることを見いだした。この新規二官能性モノマーと芳香族ヨウ化物、臭化物、塩化物、及びトリフラート誘導体との鈴木-宮浦カップリング反応は、ピナコール置換ホウ素部位だけで選択的に進行し、保護ボロニル基を保ったビアリール化合物を高収率で与えることを明らかにした。この知見をもとにジおよびトリハロゲン化芳香族化合物とのカップリング反応を行い、複数のホウ素部位を有する共役芳香族化合物の合成に応用した。

論文審査の結果の要旨

本論文は、有機ホウ素化合物のホウ素上置換基の効果に基づく反応制御を利用した、新しい有機反応の開発について述べたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

- 1) 今まで報告例のなかった5員環シリルボランの合成法を開発するとともに、鎖状化合物とは異なる、環状化合物独特の反応性を見いだした。
- 2) 3位にホウ素置換基、2位にハロゲンを有するキノリンモノマーを合成し、クロスカップリング反応を利用したオリゴ(キノリン-2,3-ジイル)の合成法を開発した。このオリゴマーはらせん構造をとっており、重合開始末端に光学活性置換基を導入することにより光学活性らせん化合物が得られることも明らかにした。
- 3) 鈴木-宮浦カップリング反応条件下におけるボロニル基($\text{B}(\text{OH})_2$)の効率的な保護基を開発し、これをマスキング剤として用いる反復クロスカップリング法を開発した。この方法により様々なモノマーユニットの組み合わせからなる共役芳香族オリゴマーの段階的精密合成を行った。
- 4) 第3章で報告したマスキング剤が、Buchwald-Hartwigアミノ化反応条件下においてもボロニル基の効果的な保護基としてはたらくことを見いだした。この反応により、多様なホウ素置換アニリン誘導体の合成が可能となった。
- 5) 新たな二官能性モノマーとして、反応性の異なるホウ素置換基を二つ有するベンゼンジボロン酸誘導体を合成し、様々な芳香族ハロゲン化物との鈴木-宮浦カップリング反応によるホウ素置換ビアリール化合物の合成を行った。またジ及びトリハロゲン化物とのカップリングにより、複数のホウ素置換基を有する共役芳香族オリゴマーの合成も行った。

以上本論文は、ホウ素上置換基の効果に基づく反応制御を利用した有機合成手法の開発について論じており、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19年11月17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。