

氏 名	しも の かつ ひろ 下 野 勝 弘
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2810 号
学位授与の日付	平 成 19 年 3 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 材 料 化 学 専 攻
学位論文題目	Studies on Synthesis and Application of Novel Polyborylated Reagents (ホウ素多置換反応剤の創製と応用に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 檜 山 爲 次 郎 教 授 大 寫 幸 一 郎 教 授 松 原 誠 二 郎

論 文 内 容 の 要 旨

精密有機合成を円滑におこなうには、多官能性有機金属反応剤を用いる合成反応が不可欠となっている。なかでも金属多置換反応剤は、多官能性有機金属反応剤を調製する前駆体となるだけでなく、複数の求電子剤との反応を同一容器中でおこなうことにより、単一操作で目的化合物を一挙に得ることができるため、極めて有用な反応剤である。本論文は、カルベノイド反応剤を *gem*-ジボリル化して得られるホウ素多置換反応剤の調製とその合成的利用についてまとめたものであり、全 7 章から成っている。

第 1 章序論では、有機合成における有機ホウ素反応剤の有用性を述べたあと、多官能性有機金属反応剤、金属多置換反応剤の有用性を歴史的に概観し、ホウ素多置換反応剤開発の意義を述べるとともに、本研究の目的と各章の概要が述べられている。

第 2 章では、ジボロンを用いるシクロプロピリデンリチウムカルベノイドの *gem*-ジボリル化による 1,1-ジボリルシクロプロパンの新規合成法が述べられている。こうして得られたジボリルシクロプロパンは熱反応によって二ホウ素反応剤である 1,2-ジボリルシクロペンテンへ誘導できることが示されている。この生成物は多置換五員環化合物合成に有用である。

第 3 章では、1,1-ジボリルエテンの立体選択的カップリング反応による非対称四置換エテンの立体選択的合成法が述べられている。上記エテンの 2 位にアリール基とアルキル基が置換している場合、ヨウ化アリールやヨウ化アルケニルとの交差カップリング反応が 2 位アルキル基とシス位にあるホウ素とのみ選択的に起こること、別のヨウ化物との交差カップリング反応により非対称四置換エテンが単一異性体として得られることを示し、非対称四置換エテンを立体選択的に得る一般的合成法を確立した。本法は、ハロゲン化物との反応順を入れ代えるだけで非対称四置換エテンが自在に合成できる点に特徴がある。こうして、非ステロイド型抗エストロゲンであるタモキシフェンやパノミフェンの合成を達成している。さらに同一反応容器中でタモキシフェンが一挙に合成できることも実証した。

第 4 章では 1,1-ジボリル-1,3-ブタジエンがハロゲン化物と選択的に交差カップリング反応して 1,3,5-ヘキサトリエンが立体選択的に合成できる事実が述べられている。共役トリエン化合物は発光材料をはじめ機能性分子としての利用が期待されており、その立体選択的合成法の確立がきわめて重要な課題である。3 章で明らかにしたジボリルアルケンの立体選択的交差カップリング反応をアリール基とアルケニル基の置換した 1,1-ジボリルアルケンに適用し、作用させるハロゲン化アリールや同アルケニルの順番を随意に設定することによって、3,4 位二重結合の立体配置を制御しながら 1,3,5-ヘキサトリエンを立体選択的に合成する方法を開発している。このヘキサトリエンは、固体状態でも顕著な発光が認められ、発光材料としての応用が期待されている。

第 5 章では、2,3-ジボリル-1,3-ブタジエンのカップリング反応を利用して交差共役分子デンドラーレンを合成する新規方法について記述されている。交差共役系分子はその特異な立体構造や電子構造の観点から注目を集めているが、デンドラーレンを簡便に合成する一般的方法是知られていなかった。2,3-ジボリル-1,3-ジエンとハロゲン化アルケニルとの交

差カップリング反応が穏和な条件でも進行すること、電子求引基や電子供与基が置換したデンドラーレンを簡便に合成できることが示されている。またホウ素二つのうち一つを選択的にカップリング反応させることより、非対称デンドラーレンも合成できることを示している。

第6章では、1,2,3,4-テトラボリル-2-ブテンのアルデヒドへの連続付加反応について述べられている。過剰のアルデヒド共存下に1,2,3,4-テトラボリル-2-ブテンを加熱すると、アルデヒド3分子が順次反応して、2,3-ビス（アルキリデン）-1,5-アルカンジオールが単一異性体で得られる。こうして一工程の反応により、C-C結合三つを一挙に構築するとともに、1,5位遠隔立体配置の制御を達成し、上記四ホウ素C4反応剤の有用性を明示している。

第7章結論では、本論文における結論を述べている。すなわち、ホウ素多置換反応剤が有機合成上有用な反応剤であり、これを活用する合成反応が、さまざまな標的分子を効率よく合成する手法になると結論づけている。

論文審査の結果の要旨

金属多置換反応剤は、多官能性有機金属反応剤に導けるだけでなく、複数の求電子剤との反応を同一容器中でおこなうことにより、単一操作で目的化合物を一挙に得ることができるため、極めて有用な反応剤である。本論文は、カルベノイド型活性種を *gem*-ジボリル化して得られるホウ素多置換反応剤の調製とその合成的利用についてまとめたものであり、得られた成果は以下のように要約できる。

(1) シクロプロピリデンリチウムカルベノイドとジボロンとの反応により1,1-ジボリルシクロプロパンの新規合成法を開発した。こうして得たジボリルシクロプロパンは熱反応によって、多置換五員環化合物合成に有用な1,2-ジボリルシクロペンテンに誘導できることを示している。

(2) 1,1-ジボリル-1-アルケンの立体選択的カップリング反応による非対称四置換エテンの立体選択的合成法を開発し、非ステロイド型抗エストロゲンであるタモキシフェンやパノミフェンの合成に成功した。本法は、ハロゲン化物との反応順を入れ代えるだけで非対称四置換エテンが自在に合成できる一般的方法である。

(3) 1,1-ジボリル-1,3-ブタジエンの立体選択的交差カップリング反応により、固体状態で青色発光する1,3,5-ヘキサトリエンの立体選択的合成に成功した。本法によれば、作用させるハロゲン化アリールや同アルケニルの順番を随意に設定することによって、3,4位二重結合の立体配置を制御しながら1,3,5-ヘキサトリエンが立体選択的に合成できる。

(4) 2,3-ジボリル-1,3-ブタジエンのカップリング反応を利用して交差共役分子デンドラーレンの簡便かつ一般的な合成法を開発した。本法により、電子求引基や電子供与基が置換したデンドラーレンや非対称デンドラーレンも合成している。

(5) 1,2,3,4-テトラボリル-2-ブテンのアルデヒド3分子との連続反応により、2,3-ビス（アルキリデン）アルカン-1,5-ジオールを単一立体異性体として得ることに成功した。この一工程反応は、C-C結合三つを一挙に構築するとともに1,5-位遠隔立体配置の制御を達成するもので、上記四ホウ素C4反応剤の有用性が明示されている。

以上要するに、本論文は、ホウ素多置換反応剤が有機合成上極めて有用な反応剤であること、これらを活用すると、さまざまな標的分子の効率的合成が可能になることを明らかにしたものであり、これらの知見は学術上、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19年2月19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。