



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Development of New Catalytic Reactions with Organoboron Compounds [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	長尾, 一哲
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第12324号
Issue Date	2016-03-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/61621
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Kazunori_Nagao_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士 (理学)

氏名 長 尾 一 哲

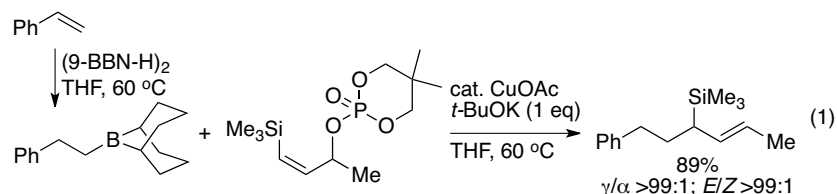
学 位 論 文 題 名

Development of New Catalytic Reactions with Organoboron Compounds

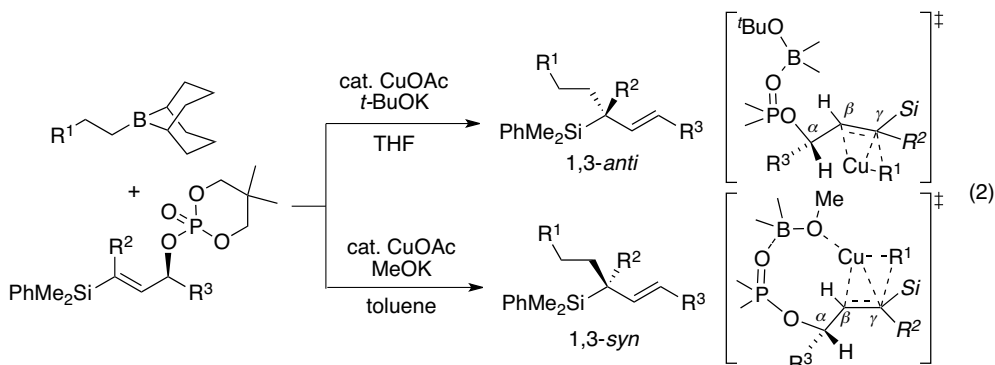
(有機ホウ素化合物を用いた新規触媒反応の開発)

有機ホウ素化合物はその化学安定性と多様な変換反応に対する高い汎用性から有用な反応剤の一つである。遷移金属触媒と組み合わせることで、様々な結合形成反応に応用できる。しかしながら、その多くがパラジウムやロジウムといったレアメタルに依存している。このような背景のもと、申請者はベースメタルである銅あるいは有機分子を触媒とした有機ホウ素化合物の新規反応の開発を行った。本論文は緒言と本研究結果の以下5つの章から構成される。

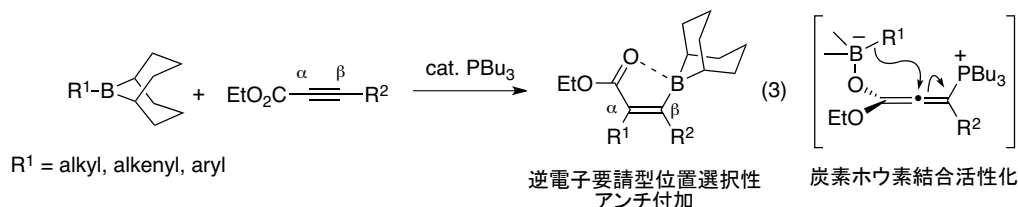
第一章では銅触媒アリールアルキルカップリングを用いた官能基化アリルシランの合成法の開発について述べている。銅触媒とアルコキシド塩基存在下、 γ 位にケイ素基が置換した第2級リン酸アリルと9-BBN型アルキルボランを作用させると、反応は γ 位選択的かつ*E*選択的に進行し、アリルシラン誘導体を与えた(式1)。本反応は高い官能基許容性を有しており、高度に官能基化されたアリルシラン誘導体を得ることができる。



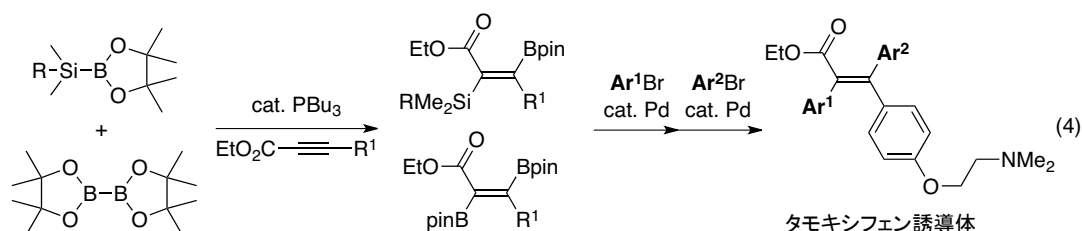
第二章では銅触媒立体分岐型アリールアルキルカップリング反応の開発について述べている。9-BBN型アルキルボランとキラルな第2級リン酸アリルのアリールアルキルカップリングにおいて、嵩高さの異なるアルコキシド塩基の選択により1,3-*anti*/1,3-*syn*立体化学が反転制御できる(式2)。すなわち、嵩高い*t*-BuOKを用いた場合、1,3-*anti*の立体化学で反応が進行し、嵩の低いMeOKに換えると立体化学は逆転し、1,3-*syn*の立体化学で反応が進行する。本手法は反応条件の単純な選択による立体分岐性の発現を可能とした。系中で副成するアルコキシボランが付加脱離機構においてルイス酸として働くことが立体選択性の鍵であることを明らかにした。



第三章ではホスフィン有機分子触媒によるアルキノエートのアンチ選択的カルボホウ素化について述べている。 $C-B$ 結合を切断し、不飽和結合に導入するカルボホウ素化反応は、最も困難な有機合成反応の一つである。これまでに遷移金属触媒による内部アルキンのカルボホウ素化反応が報告されているが、 $C(sp^3)-B$ 、 $C(sp^2)-B$ 結合を有する有機ホウ素化合物は用いられていなかった。申請者は触媒量の PBu_3 存在下、9-BBN 型有機ホウ素化合物とアルキノエートを反応させるとカルボホウ素化が進行することを見出した(式3)。ホスフィン有機分子触媒作用はアルキル、アルケニル、アリールボランの $C-B$ 結合を形式的に切断し、炭素-炭素三重結合にアンチの付加型形式で導入した。さらに、本反応は有機基とホウ素基が逆電子要請型の位置選択性で導入される特徴的な選択性を示した。



第四章ではホスフィン触媒によるアルキノエートのアンチ選択的シリルホウ素化、ジホウ素化について述べている。アルキンのシリルホウ素化、ジホウ素化は多官能性アルケンを合成する手法として注目されている。それらの多くはシン付加型形式で進行することが知られている。第三章での反応系をシリルボランやジボランのようなインターエレメント型ホウ素化合物を用いる手法に展開することで、アンチ選択的シリルホウ素化、ジホウ素化を開発した(式4)。二つのホウ素基を化学選択的に変換する手法を見出し、乳がん治療薬であるタモキシフェンの誘導体合成に展開した。



第五章では末端アルキンのブレンステッド塩基触媒ジェミナルジボリル化による1,1-ジボリルアルケンの合成について述べている。1,1-ジボリルアルケンは2つのホウ素基を段階的に変換することが可能であるため、有用な合成中間体である。その合成は有機リチウム反応剤を用いた多段階を要する手法や遷移金属触媒を用いた手法が知られている。触媒量の $t-BuOLi$ 存在下、末端アルキノエートとビス(ピナコラート)ジボロンを作用させるとジェミナルジボリル化が進行し、1,1-ジボリルアルケンを与えた(式5)。プロピオールアミドや2-エチニルアゾール類も適用することができ、多様な1,1-ジボリルアルケンの高効率合成が可能となった。得られた1,1-ジボリルアルケンは段階的なクロスカップリングにより、対応する三置換アルケンへと誘導することが可能である。

