



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Design and Mechanistic Studies of Transformations with Highly Reactive Organoboron and Silylborane Reagents for Efficient Organic Synthesis [an abstract of entire text]
Author(s)	高橋, 陸朗
Description	この博士論文全文の閲覧方法については、以下のサイトをご参照ください。 https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第16381号
Issue Date	2025-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/98991
Type	doctoral thesis
File Information	TAKAHASHI_Rikuro_summary.pdf



学 位 論 文 の 要 約

博士の専攻分野の名称 博士 (工学)

氏名 高橋 陸朗

学 位 論 文 題 名

Design and Mechanistic Studies of Transformations with Highly Reactive Organoboron and Silylborane Reagents for Efficient Organic Synthesis

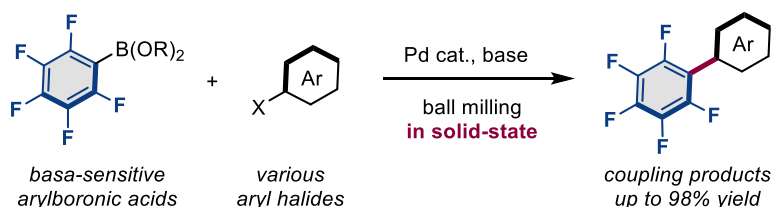
(高効率な有機合成に向けた高活性有機ホウ素化合物およびシリルボラン試薬を用いる
有機変換反応の設計と機構解析)

有機ホウ素化合物は、化学的・熱的安定性が高く、取り扱いやすい有機金属試薬として広く利用されている。一方で、適切な条件下でホウ素基を活性化することで、鈴木-宮浦クロスカップリング反応をはじめとする多様な有機変換反応に応用可能な高い反応性を示す。特に、ホウ素アート錯体を介したトランスメタル化反応は、多様な触媒系で適用可能な素反応であり、現在も有機合成において極めて重要な役割を果たしている。しかし、この反応には脱ホウ素プロトン化やホモカップリングといった競合反応が存在し、反応性を精密に制御する必要がある点が課題として残っている。

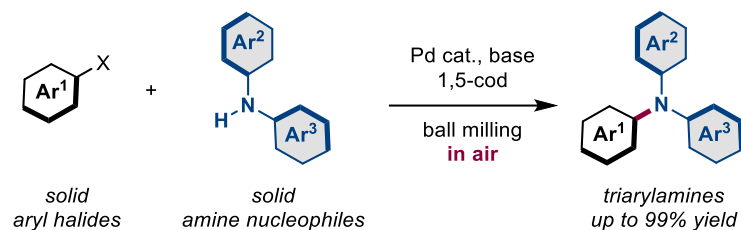
また、ホウ素原子とケイ素原子が結合したシリルボラン化合物は、ケイ素化やホウ素化、シリルボリル化といった反応を可能にする有用な試薬として注目されている。シリルボラン中のケイ素-ホウ素 (Si-B) 結合は通常不活性であるが、適切な条件下で遷移金属触媒や塩基により活性化することで、多様な反応に応用可能となる。しかし、シリルボランは一般的に不安定であり、その安定性や反応性の精密な制御に関する知見が限られていることが、さらなる反応開発の障壁となっている。

本学位論文では、有機ホウ素化合物およびシリルボラン化合物の反応性制御に関する研究を中心に議論しており、全四章から構成される。序章では研究背景と課題を述べ、第一章から第四章において具体的な研究成果を示した。

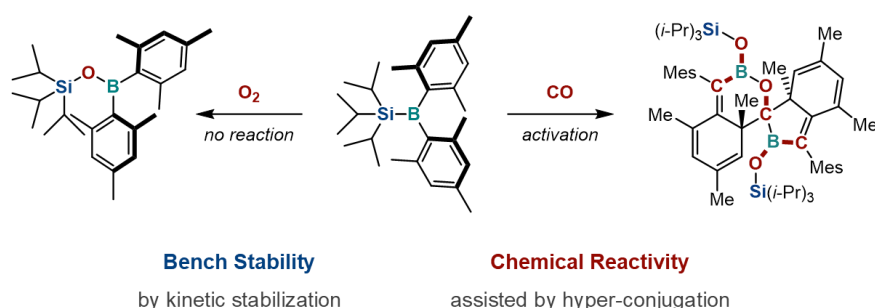
第一章では、求核性が低く反応が難しいペンタフルオロフェニルボロン酸のカップリング反応を、ボールミルを用いた固体メカノケミカル合成によって実現した。ボールミルを用いたメカノケミカル反応は、溶媒を使用しない持続可能な有機合成手法として注目を集めており、環境負荷の低減や、難溶性化合物への適用、分子間の強力な相互作用の活用といった利点がある。本研究では、ボールミル反応によるカップリング生成物を高収率で得られることを示し、溶液中での反応条件との比較から、固体条件が反応促進に必須であることを明らかにした。さらに、機構解析により、クロスカップリング反応とボロン酸の脱ホウ素プロトン化が競合的に進行する反応経路が示唆された。



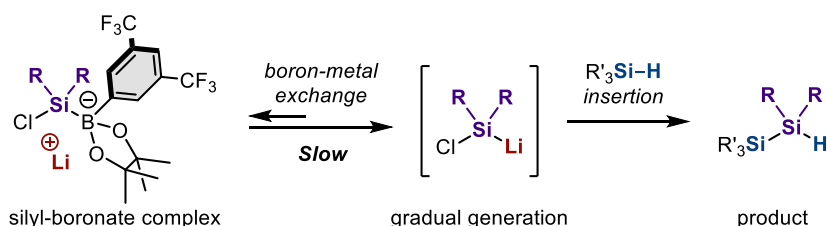
第二章では、空気下で進行可能な C-N クロスカップリング反応を開発した。安定性と高い電子供与性を有する tri(1-adamantyl)phosphine を配位子として使い、メカノケミカル条件を精査することで、空気安定性を有しつつ高効率な反応系を確立した。SEM 解析の結果、基質の細粉化による反応物の表面積増加が反応促進に寄与していることが示唆された。この手法により、従来困難とされていた空気下でのクロスカップリング反応を達成した。



第三章では、新規シリルボラン化合物の合成、安定性、および反応性に焦点を当てた。まず、シリルボランの空气中での分解機構について詳細に検討した結果、主な分解経路が酸化によるものであることを特定した。この知見に基づき、分解を抑制するためにケイ素中心に嵩高い置換基（トリイソプロピルシリル基：TIPS）を導入し、分子設計を最適化することで、空気安定性の高い TIPS-BMes₂ の合成を達成した。さらに、得られたシリルボラン化合物の特異な反応性を探るため、一酸化炭素との反応を実施し、低分子化合物との特異的な相互作用を観察した。この反応においては、Si-B σ 結合と C-O π* 結合間の超共役効果が、一酸化炭素の活性化に寄与していることが DFT 計算により明らかになった。本研究により、シリルボランの酸化分解機構の解明と、それに基づく分子安定性の向上、さらに新たな分子活性化反応の設計に貢献した。



第四章では、クロロシリルボランを出発物質とするホウ素金属交換によるリチウムシリレノイドの新規発生法を開発した。ケイ素二価化学種であるシリレンは、孤立電子対と空軌道を有することから、特異な反応性を示すことが知られ、反応性中間体として魅力的な化学種である。しかし、その高い反応性から、シリレンの自己縮合反応に代表される様々な副反応が知られる。これらの副反応を抑制するために、かさ高い置換基をケイ素上に導入することでその反応性を制御してきた。したがって立体障害の小さな置換基を有するシリレン種の発生は、従来法では困難であることが知られていた。この手法では、電子不足な芳香族リチウム種とシリルボラン化合物によって形成される熱力学的に安定なシリルホウ素アート錯体を介することで、高反応性のリチウムシリレノイド種を逐次的に発生させることに成功した。これにより、様々な置換基を有するシリレンの σ 挿入反応や π 付加反応といった反応を実現し、ケイ素化学における新たな反応展開を可能にした。



本学位論文では、これらの研究成果を通じて、高活性ホウ素化合物およびシリルボラン化合物の反応性を精密に制御する手法を確立した。また、計算化学を用いた機構解析により、これらの化合物の特異な反応性や安定性を理解するための重要な知見を得た。本研究は、高活性ホウ素化合物およびシリルボランの新しい応用展開に向けた基盤を提供するとともに、持続可能な有機合成手法の発展にも寄与するものである。