



アルキンのジホウ素化反応の開発と置換ボラインデ ンの合成

村上, 賢

(Degree)

博士 (理学)

(Date of Degree)

2024-03-25

(Date of Publication)

2026-03-25

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第8854号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/0100490079>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



博 士 論 文

アルキンのジホウ素化反応の開発と
置換ボラインデンの合成

令和 6 年 1 月

神戸大学大学院理学研究科

村上 賢

目次

第一章 序論	1
第一節 ホウ素ならびにホウ素化合物について	1
第二節 有機ホウ素化合物の分類	1
第三節 有機ホウ素化合物の合成と合成化学における利用	3
第四節 まとめ	6
第二章 ルテニウム錯体とフェノキシドが協奏的に触媒するアルキンのジホウ素化反 応の開発	7
第一節 背景	7
第二節 反応条件の設計と初期検討	8
第三節 反応条件の検討	10
第四節 基質適用範囲の調査	16
第五節 反応機構についての考察	18
第六節 四置換アルケンへの誘導	21
第七節 結論	22
第三章 置換ボラインデンの合成	23
第一節 背景	23
第二節 ボリル(2-ブロモアリール)アルケンの合成	26
第三節 <i>B</i> -アリールボラインデン合成の検討	26
第四節 結論	42
第五節 今後の展望	42
第四章 総括	42
第五章 実験項	44
第六章 生成物のキャラクタリゼーション	60

第七章 NMR データ	78
第八章 単結晶 X 線構造解析データ	132
第九章 参考文献	138
謝辞	

第一章 序論

第一節 ホウ素ならびにホウ素化合物について

ホウ素とは、原子番号 5 の元素であり、元素記号 B で表される。天然に存在する安定同位体には、質量数 11 の ^{11}B 、質量数 10 の ^{10}B があり、それぞれ 80.1%、19.9% の比率で存在する。

ホウ素原子の電子数は 5 であるので、電子配置は $1s^2 2s^2 2p^1$ であり、最外核電子数は 3 である。ここで、ホウ素原子が他の原子と結合を生成し、電荷が中性のホウ素化合物を生じるとき、ホウ素原子に注目すると、三つの最外核電子は、2s 軌道と二つの 2p 軌道を混成して生じる三つの sp^2 軌道へ一つずつ配置され、残りの一つの p 軌道は空である状態を考えることができる。よって、ホウ素原子の原子価は 3 であり、三つの原子と共有結合を生じ、中性の化合物を生成して平面三配位の構造をとる。例えば、ホウ酸エステル $\text{B}(\text{OR})_3$ ($\text{R} = \text{alkyl aryl}$) の分子構造を Figure 1-1 に示す。ホウ素原子の三つの sp^2 軌道が広がる方向で、三つの酸素原子と結合し、平面三配位の構造をとる。この平面に対し垂直な方向に空の p 軌道が存在する。なお、隣接する原子の非共有電子は空のホウ素の p 軌道に非局在化することで、この軌道を安定化する。このことは、平面三配位のホウ素化合物が安定に存在しうる一因である。

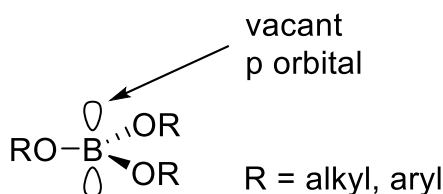


Figure 1-1

第二節 有機ホウ素化合物の分類

有機ホウ素化合物とは、ホウ素－炭素結合を有する有機化合物の総称である。そのうち最も一般的である、ホウ素－酸素結合をもつ化合物群について分類をまとめる。

これらのホウ素化合物は、ホウ素上の三つの結合のうち、炭素の占める数によって、ボロン酸(エステル)、ボリン酸(エステル)、三有機ボランに分類できる (Table 1-1)。

ボロン酸(boronic acid)は、ホウ素上の三つの置換基のうち、一つが炭素置換基、二つがヒドロキシ基である化合物である。空気下で安定に存在し、結晶性のよい場合が多く、合成は容易である。例として、フェニルボロン酸が挙げられる。ホウ素上のヒドロキシ基が、アルコキシ基に置き換わったものをボロン酸エステル(boronate ester)という。

ボリン酸(borinic acid)は、ホウ素上の三つの置換基のうち、二つが炭素置換基、一

つがヒドロキシ基である化合物である。ボロン酸と比べて水に対して不安定であるので、合成、単離例は圧倒的に少ない。例として、ジフェニルボロン酸が挙げられる。ホウ素上のヒドロキシ基が、アルコキシ基に置き換わったものをボリン酸エステル(borinate ester)という。

三有機ボラン(triorganoborane)は、ホウ素上の三つの置換基がすべて炭素置換基である化合物である。例として、トリフェニルボランが挙げられる。

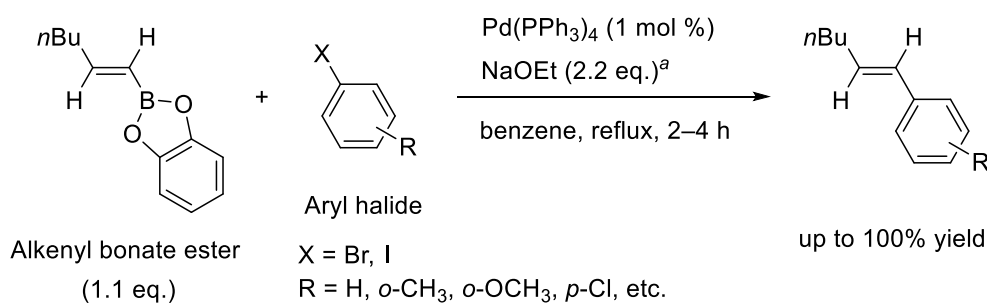
なお、ホウ素上の三つの置換基がアルコキシドである化合物を、ホウ酸エステル(borate ester)と呼ぶ。これらは、炭素原子を含むホウ素化合物であるが、有機ホウ素化合物には分類されない。ホウ酸エステルの例としてトリメトキシホウ酸エステルが挙げられる。

Organoboron compounds (R^1-R^3 = carbon substituent)				
name	boronic acid ($R^2 = R^3 = H$)	borinic acid ($R^3 = H$)	borane	boric acid ($R^1 = R^2 = R^3 = H$)
	boronate ester	borinic ester		borate ester
number of B-C bond	1	2	3	0
example				
	phenyl boronic acid	diphenyl borinic acid	triphenyl borane	trimethyl borate

Table 1-1 有機ホウ素化合物の分類

第三節 有機ホウ素化合物の合成と合成化学における利用

有機ホウ素化合物は、今日の合成化学において重要な役割を担っている。代表的な例は、1979 年に報告された鈴木－宮浦クロスカップリング反応であり、特に sp^2 - sp^2 炭素－炭素結合形成において信頼性のある方法である(Scheme 1-1)^{1,2}。パラジウム触媒 $Pd(PPh_3)_4$ と過剰の塩基の存在下、アルケニルボロン酸エステルとハロゲン化アリールが反応し、極めて収率よくカップリング体を得られる。

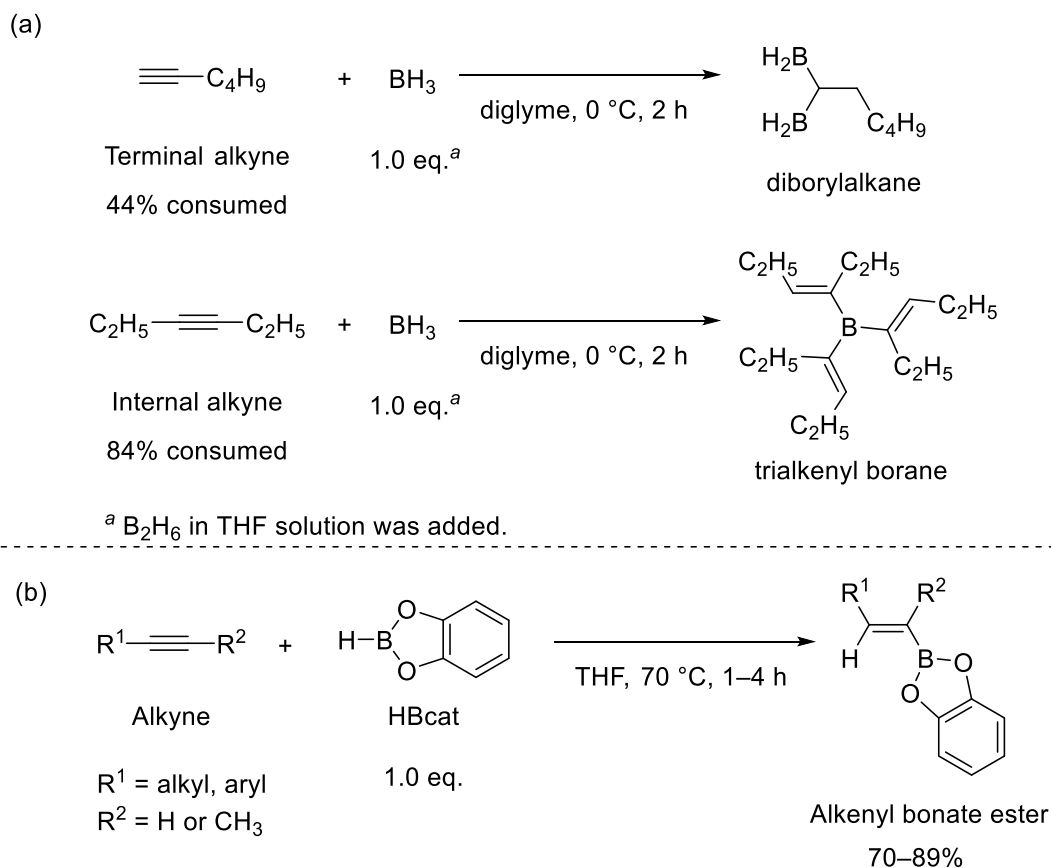


^a 2 M in EtOH solution.

Scheme 1-1 ボリルアルケンとハロゲン化アリールの鈴木－宮浦クロスカップリング反応

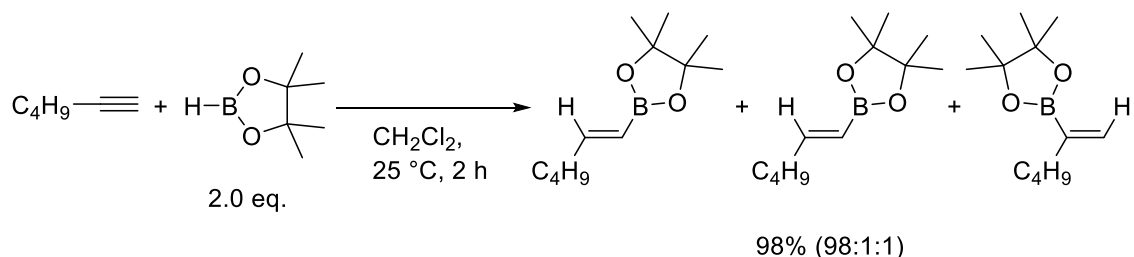
当該カップリング反応の原料のようなアルケニル基の置換したボロン酸エステルは、アルキンのホウ素化反応によって合成することができる。アルキンに対するホウ素付加反応として主な手法であるヒドロホウ素化反応ならびにジホウ素化反応は、1970 年代から今日にいたるまで、その反応性や化学選択性、立体選択性、位置選択性の改善を志向して、様々な反応条件が開発されてきた。

アルケンおよびアルキンのヒドロホウ素化反応の歴史は、ブラウンによる 1956 年の報告に始まる³。ヒドロホウ素化剤としてボラン BH_3 がはたらく当初の反応は、無触媒で容易に進行するほどに反応性が高い。そのため、ブラウンの報告によれば、末端アルキンをボラン BH_3 (ジボラン B_2H_6 の THF 溶液として扱う)で処理すると、はじめに生成するアルケニルボランのさらなるヒドロホウ素化が優先され、主にジボリルアルカンを生じる。一方、内部アルキンの場合ははじめに生成するアルケニルボランと未反応アルキンの反応が優先され、主にトリアルケニルボランが生成する(Scheme 1-2 (a))⁴。いずれにしても、アルキンと BH_3 の 1:1 反応で生じるモノアルケニルボランを単離することはできない。その後、新たに様々なヒドロホウ素化剤が開発される中で、1972 年にブラウンは、ヒドロホウ素化剤としてカテコールボラン(HBcat)⁵を用いる反応を報告した(Scheme 1-2 (b))⁶。当ヒドロホウ素化剤は、70 °C の条件でようやく反応するくらいに反応性が抑えられており、アルキンとの 1:1 の反応がきれいに進行する。これ以降、ヒドロホウ素化反応がアルケニルホウ素化合物の合成において有効な手段になった。



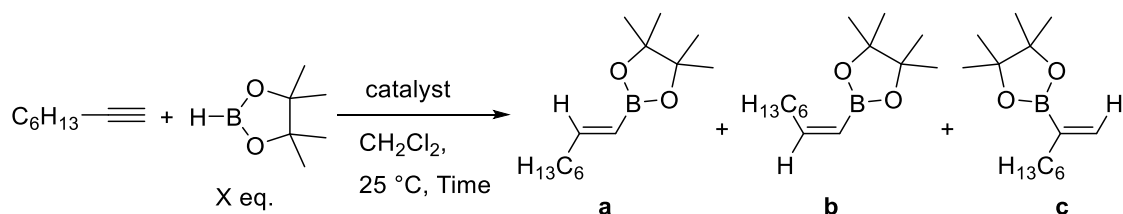
Scheme 1-2. (a) アルキンとジボランの反応 (b) カテコールボランを用いるアルキンのヒドロホウ素化反応

カテコールのようなジオールは、対応するヒドロホウ素化剤の適度な反応性と生成物の安定性ゆえに、ホウ素置換基の保護基として有用であると認識された。特に、Knochelらによって1992年に報告されたピナコールボラン(HBpin)⁷は、現在頻繁に用いられるヒドロホウ素化剤の一つで、生成物は一般にシリカゲルカラムクロマトグラフィーによる分取が可能なほど水に対して安定である。ピナコールボランをヒドロホウ素化剤として用いる場合、末端アルキンに対して無触媒条件で付加反応が進行しうが、基質のアルキンに対して過剰量必要である(Scheme 1-3)。内部アルキンに対しては、さらに加熱が必要であるか、反応が進行しない。ここで、金属触媒を添加すると、アルキンに対してヒドロホウ素化剤 1 当量の条件下で効率よく反応が進行する。Srebnikらは、ジルコニウムやロジウム、ニッケルを触媒として用いるアルキンのヒドロホウ素化反応を報告した(Table 1-1)^{8,9}。なお、Entry 2 の Wilkinson 触媒 Rh(PPh₃)₄Cl を用いる系では、ヒドロホウ素化の位置選択性は低下するが、別の触媒を用いる場合は位置選択性が高い(Entry 1, 3, 4)。このように、ヒドロホウ素化の位置選択性は添加する触媒によって異なる。



Scheme 1-3. 無触媒条件におけるピナコールボランを用いたアルキンのヒドロホウ素化反応

Table 1-2. 遷移金属触媒を用いるピナコールボランによるアルキンのヒドロホウ素化反応

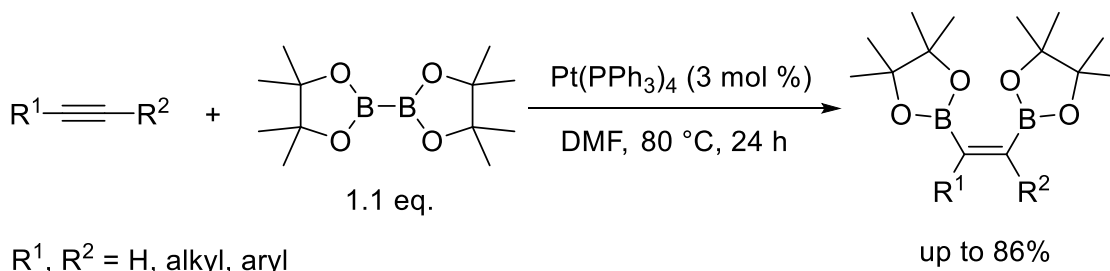


Entry	X/eq.	catalyst (/mol %)	Time	Yield/%	a:b:c
1 ^a	1.05	HZrCp ₂ Cl (5)	24	98	98:2:0
2 ^b	1.0	Rh(PPh ₃) ₃ Cl (1)	3	99	71:0:29
3 ^b	1.0	RhCO(PPh ₃) ₂ Cl (1)	3	99	99:0:1
4 ^b	1.0	NiCpPPh ₃ Cl (1)	18	98	99:0:1

^a 2 M condition. ^b 0.5 M condition.

その後現在に至るまで、反応性や基質適用範囲、位置選択性の向上を志向して、様々な遷移金属触媒を用いるアルキンのヒドロホウ素化反応が開発されてきた¹⁰。なお、近年は、遷移金属触媒フリーの反応系開発が盛んである¹¹。

一方、アルキンのジホウ素化反応の開発は、1993 年の宮浦らによる白金触媒 Pt(PPh₃)₄ を用いる反応の報告に始まる(Scheme 1-4)¹²。ジホウ素化剤としては、ビスピナコレートジボロン(B₂pin₂)が用いられており、その後の新規反応系の報告においてもほとんどの場合に用いられる反応剤である。これは、このジボロン B₂pin₂ と生成物のジボリルアルケンが水に対して十分に安定であり、取り扱い容易だからである。



Scheme 1-4. 白金触媒を用いるアルキンのジホウ素化反応

その後、鉄¹³、コバルト¹⁴、銅¹⁵、イリジウム¹⁶、金¹⁷に挙げられる種々の遷移金属が触媒するジホウ素化反応の例が報告された。近年、遷移金属フリーの触媒反応系として、塩基触媒を用いるものも報告された^{18,19}。

本論文の二章では、著者が開発したルテニウム触媒を用いるアルキンのジホウ素化反応²⁰について述べる。

第四節 まとめ

有機ホウ素化合物について、原子価 3 のホウ素原子に起因する特徴的な反応性、物性は興味深く、合成上の有用性も高い。

現在、アルキンのヒドロホウ素化ならびにジホウ素化反応は、ボリルアルケンの合成において有用な手法である。筆者は、特にアルキンのジホウ素化反応に興味をもち、二章に述べる研究を行った。

アルキンのヒドロホウ素化ならびにジホウ素化反応によって得られるボリルアルケンは、前述の鈴木宮浦カップリング反応によって、三置換、四置換アルケンへ誘導することができる。例えば、Armstrong はジボリルアルケンを経由して、抗がん剤であるタモキシフェンの合成を行った²¹。Zhao らは、種々のボリルアルケンを鈴木宮浦カップリング反応によって、テトラアリアルエチレンへ誘導し、それらの光吸収や蛍光特性を報告した²²。これらの例が示すように、アルキンのホウ素化反応で得られるボリルアルケンの合成化学的な有用性は、今のところ多置換アルケンの合成に帰結する。

ところで、カップリング反応において、原料に含まれるホウ素原子はホウ酸エステルの形で消費されてしまう。ここで筆者は、ジボリルアルケンの新たな活用法について考えるにあたって、ボリルアルケンのホウ素原子を生成物にそのまま残し、特徴ある有機ホウ素化合物へ誘導できないか思案した。その一つの答えとして、三章ではボラインデン誘導体の合成研究について述べる。

第二章 ルテニウム錯体とフェノキシドが協奏的に触媒するアルキンのジホウ素化反応の開発²⁰

第一節 背景

筆者は先行研究において、Cp*ルテニウムアリアルニトリル錯体の (Cp* = pentamethylcyclopentadienyl) 合成とアルキンのトランスヒドロホウ素化反応の触媒としての活性について調査を行った²³。

当該のトランスヒドロホウ素化反応は 2013 年に Fürstner により報告されたもので、通常はシス選択的であるヒドロホウ素化反応がトランス選択的に進行する点で特徴的である²⁴。反応機構を Figure 2-1 に示す。

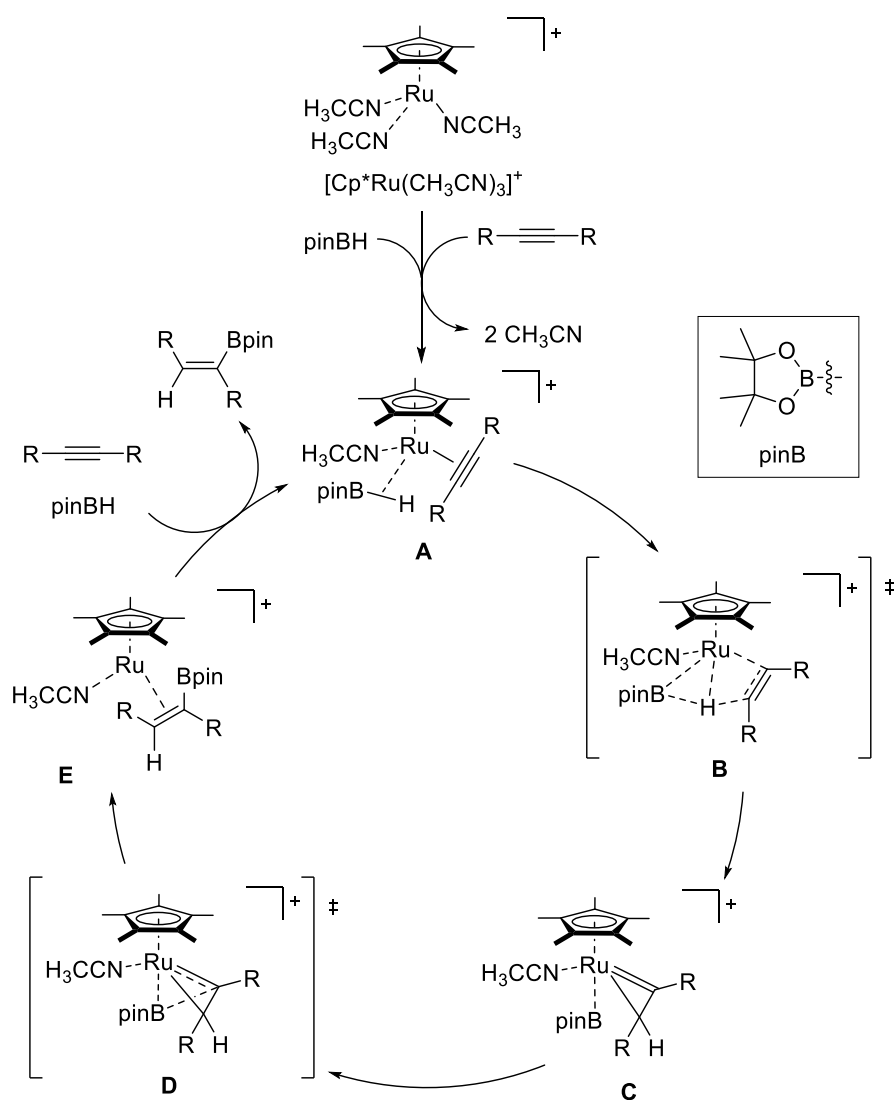


Figure 2-1. アルキンのトランスヒドロホウ素化反応の機構

触媒前駆体として加えるルテニウム(II)錯体[Cp*₃Ru(CH₃CN)₃]PF₆ は配位子交換に

より、基質のアルキンとヒドロホウ素化剤 **pinBH** を取り込み、中間体 **A** を生じる。次に、遷移状態 **B** を経由する酸化的水素移動により、ルテナシクロプロペン中間体 **C** を生じる。この中間体を生成できることが、高いトランス選択性の鍵である。この時、ルテニウム上の **pinB** 基はルテナシクロプロペン面について移動した水素の反対側に位置している。最後に、遷移状態 **D** を経由して還元的ボリル基移動が起こり、トランス付加体を生じ(中間体 **E**)、生成物と基質を交換して触媒サイクルを完結する。

それまでのアルキンのヒドロホウ素化反応は、触媒の有無にかかわらずシス選択的に進行するので、トランス選択的に進行する当反応は画期的であった。

同様に、遷移金属触媒を用いるアルキンのジホウ素化反応はこれまで例外なくシス選択的であり、Scheme 1-4 の例のように、*Z* 体のジボリルアルケンを与える¹²⁻¹⁷。ジボロンを用いて、アルキンをトランスジホウ素化し、(*E*)-ジボリルアルケンを得る反応は未だ存在しない。

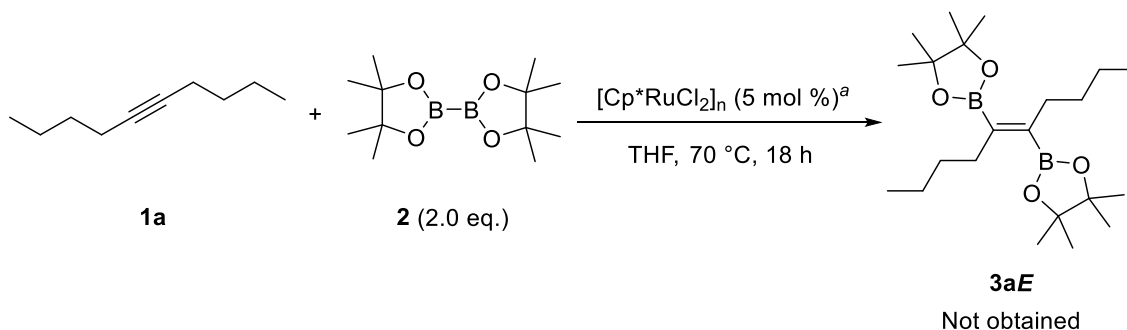
アルキンのジホウ素化反応は、アルキンへの還元的な付加反応であり、ヒドロホウ素化反応のアナログととらえることができる。よって、**Cp*Ru** 錯体を触媒とするアルキンのジホウ素化反応が進行すれば、反応にトランス選択性が発現するのではないかと考えた。

以上を踏まえて、「**Cp*Ru** 錯体を用いるアルキンのジホウ素化反応の開発」を研究目的として調査を始めた。

第二節 反応条件の設計と初期検討

はじめに、これまで報告されている種々のアルキンのジホウ素化反応の条件を参考に、**Cp*Ru** 錯体を用いる触媒反応の条件を設計し、初期検討を行うことにした。

既知のジホウ素化反応において最もシンプルな触媒系は宮浦らによって報告された白金触媒 **Pt(PPh₃)₄** を用いる系である。白金の 0 価種が、ジボロンに酸化的付加をし、**B-B** 結合を切断することが当反応の進行の鍵であるとされている(Scheme 1-4)。



^a Ru basis. ^b Almost all **1a** and **2** remained according to ¹H NMR analysis.

Scheme 2-1 目的の反応の初期検討

そこで、まず同様の反応が Cp^*Ru 錯体を触媒として用いた場合に進行するか確認した(Scheme 2-1)。基質として、アルキン **1a**、ジボウ素化剤として B_2pin_2 (**2**)を用い、ルテニウム(III)錯体 $[\text{Cp}^*\text{RuCl}_2]_n$ を触媒前駆体として添加する反応条件を検討したが、目的の反応は進行せず、原料 **1a** および **2** は消費されなかった。

つづいて、中村らによる鉄触媒による、ジボウ素化反応を参考することにした(Figure 2-2)。当反応では、図中に示した中間体 **B** から **C** への遷移の通り、塩基と金属が協働してジボロンの $\text{B}-\text{B}$ 結合を切断する機構が提唱されている。ここで、同様の反応系を Cp^*Ru 錯体を用いて設計することにした。

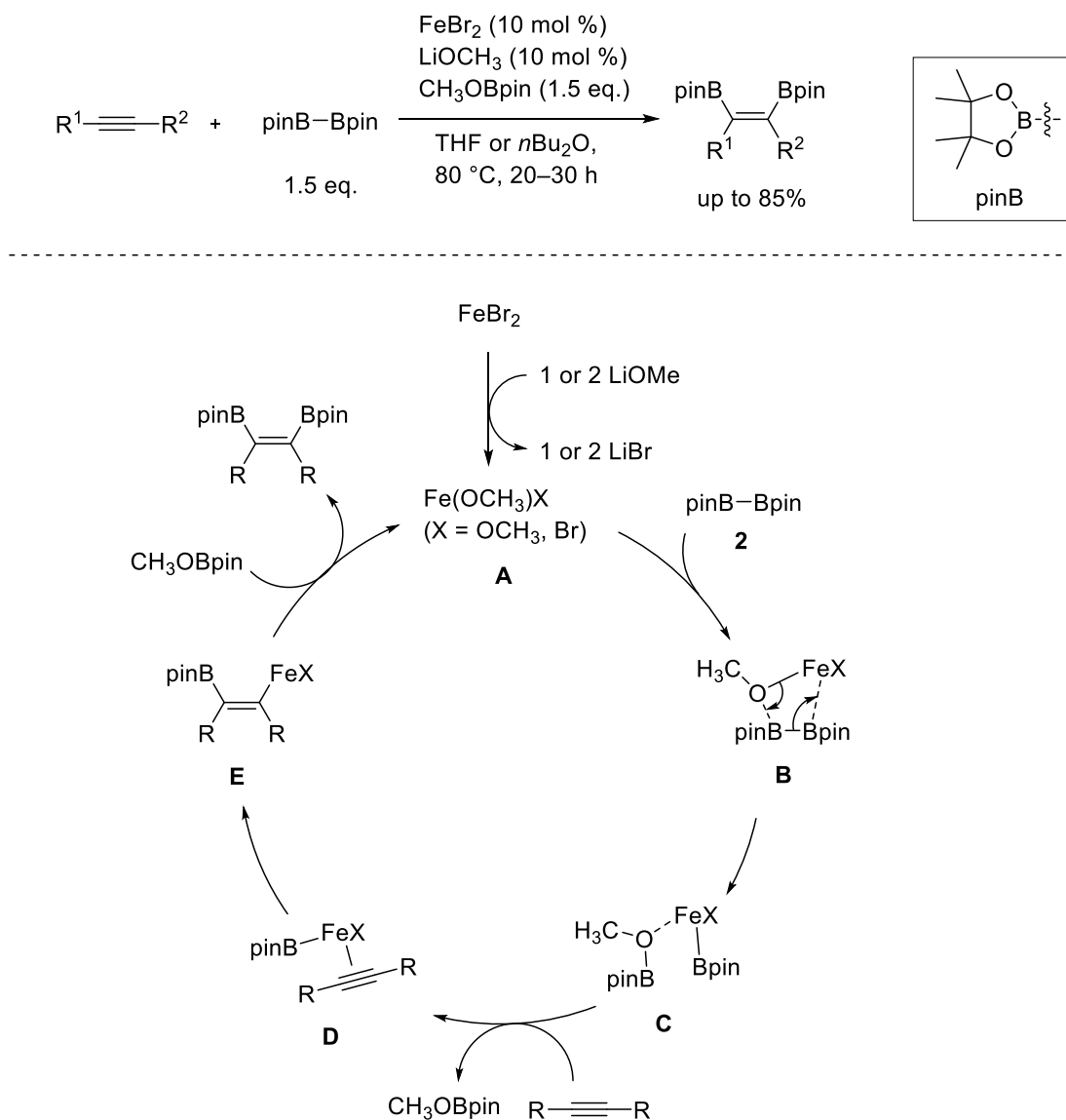
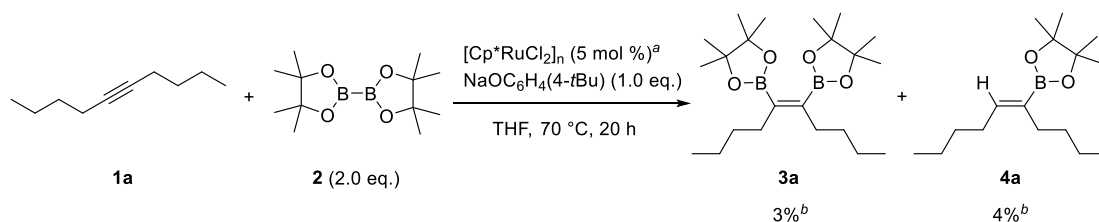


Figure 2-2. 鉄触媒を用いるアルキンのジボウ素化反応とその反応機構

ところで、鉄触媒によるジホウ素化反応の系では、ホウ酸エステル CH_3OBpin を 1.5 当量添加すると反応の収率が向上し、それを標準の反応条件としている。このことから、アルケニル鉄錯体とホウ酸エステルのトランスメタル化(Figure 2-2 中 **E**→**A**)の効率が全体の反応効率に大きく影響を与えたと考えられた。したがって、さらに求電子的なホウ酸エステルが反応系中に存在すれば、ホウ酸エステルの添加なしに反応が進行するのではないかと考えた。例えば、反応系にアルコキシド(CH_3O^-)の代わりに塩基性度の低いフェノキシド(ArO^- , $\text{Ar} = \text{aryl}$)が存在した場合、反応系にホウ酸エステル ArOBpin が生じる。このホウ酸エステルは、鉄触媒系の CH_3OBpin と比較して、酸素原子からの電子供与が小さく、ホウ素の求電子的性が増していると考えられる。よって、塩基としてフェノキシドを用いれば、トランスメタル化がより早く進行するのではないかと考えた。

そこで、触媒として $[\text{Cp}^*\text{RuCl}_2]_n$ 、塩基として $\text{NaOC}_6\text{H}_4(4\text{-}t\text{Bu})$ を選択し、アルキンのジホウ素化反応を行った。ここで、低収率ながら、ジホウ素化体 **3a** (**Z** 体)を単離収率 3%で得た(Scheme 2-2)。なお、副生成物として、ヒドロホウ素化体 **4a** を単離収率 4%で得た。



^a Ru basis. ^b Isolated yield after silica-gel column chromatography.

Scheme 2-2 目的の反応の初期検討

第三節 反応条件の検討

前節の Scheme 2-2 において、目的のジホウ素化体 **3aE** は得られなかったが、本条件の $[\text{Cp}^*\text{RuCl}_2]_n$ 、塩基として $\text{NaOC}_6\text{H}_4(4\text{-}t\text{Bu})$ を用いる条件を軸に検討を進めることとした。その過程で、Scheme 2-2 に示した反応条件と同じ当量関係において、再実験を行った際に、ジホウ素化体 **3a** の収率が 58%にまで極端に向上した。それぞれ実験操作を比較すると、Scheme 2-2 に示した実験においては、塩基の秤量をグローブボックス内(アルゴン雰囲気)で行っていたのに対し、収率向上が見られた実験では、グローブボックス内の塩基をスクリー管に詰めて空気下へ持ち出した後、塩基の秤量を空気下で行っていた。このことから、追試実験では、塩基の吸湿によって反応系に水が混入し、反応が劇的に促進されたと考えた。

そこで、積極的に水を添加する条件にて反応を行った(Table 2 entry 1–3)。水を 1 当

量、2 当量、3 当量用いた条件下でそれぞれ反応を行ったところ、3 当量の水を添加した系において最も収率がよく、48%のジホウ素化体 **3a** を得た。このことから、明らかに水が反応を促進していると分かった。なお、本反応の進行に関して、水の混入が大きな影響を与えうることから、以降のすべての実験は塩基をアルゴン雰囲気下にて秤量する操作に統一した。

ここまでの実験において、粗生成物の ^1H NMR 分析から、生成したジホウ素化体はすべて *Z* 体であり、当初の目的物である *E* 体の生成は全く確認できなかった。しかし、ルテニウムが触媒するジホウ素化反応の報告例が未だ存在しないことや、本系におけるジホウ素化反応について理解したいという動機から、本反応系は追及するに値すると思った。そこで、**3a** (*Z* 体)が収率よく得られる条件の検討を行う方針に切り替え、以降の研究を遂行した。

添加剤として、水の代わりにメタノールを添加すると、反応はより素早く進行し、2 当量添加した際に収率 56%で目的物 **3a** が得られた。(Table 2-1 entry 4–6)。

Table 2-1 水、メタノールの添加効果

1a	2			3a	4a
Entry	additive	X/eq.	time/h	Yield ^b	
				3a	4a (<i>E:Z</i>) ^c
1	none	—	20	3	4 (<1:>99)
2	H ₂ O	1.0	20	13	2 (2:98)
3	H ₂ O	2.0	20	20	2 (<1:>99)
4	H ₂ O	3.0	18	48	6 (<1:>99)
5	CH ₃ OH	1.0	20	40	13 (<1:>99)
6	CH ₃ OH	2.0	8	56	15 (<1:>99)
7	CH ₃ OH	3.0	3	47	15 (<1:>99)

^a Ru basis. ^b Isolated yield after silica-gel column chromatography. ^c Determined by ^1H NMR analysis.

Table 2 に示した検討において、目的の化合物 **3a** が何らかの副反応によって分解することで収率が思うように伸びないことが考えられた。その望まない副反応が塩基によって引き起こされていると仮定すれば、ここまでの検討で1 当量加えていた塩基の量を減ずることで収率の向上が期待できる。そこで、当量の調整を行った(Table 2-2)。塩基が1 当量の場合は、前述の通り 56%の収率で目的物を得た(entry 1)。収率が塩基

を 0.3 当量用いた場合に最も収率が高く、79%の収率で目的物を得た(entry 2)。さらに塩基を 0.1 当量まで減らした条件では、少量の **4a** が副生するのみだった(entry 3)。塩基を添加しない条件において、**3a** および **4a** は得られなかった(entry 4)。

Table 2-2 塩基の当量検討

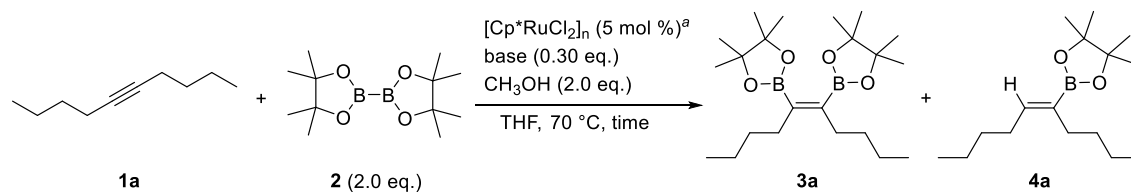
1a	2 (2.0 eq.)		3a	4a
Entry	X/eq.	time/h	Yield ^b	
			3a	4a (E:Z)^c
1	1.0	8	56	15 (<1:>99)
2	0.3	15	79	6 (<1:>99)
3	0.1	20	0	2 (<1:>99)
4	0	15	0	0

^a Ru basis, ^b Isolated yield after silica-gel column chromatography. ^c Determined by ¹H NMR analysis.

以上の検討から、基質と触媒や添加剤の当量関係を、もっとも収率の高い結果を与えた条件である、ルテニウム触媒 5 mol%、塩基触媒 0.3 当量、メタノール 2.0 当量に固定し、塩基触媒とルテニウム触媒の種類についてさらに検討を行った。

はじめに、塩基触媒として、フェノキシドやアルコキシドを適当に選択し、検討を行った(Table 2-3)。想定している反応機構から考えると、フェノキシドの塩基性度や脱離能は、それぞれジボロン **2** への付加(B-B 結合の切断に必要)と、反応の一サイクル後のフェノキシドの再生に関わるので、反応の進行と触媒サイクルの回転に大きな影響を与えると考えられる。そこで、フェノキシドの置換基が反応の進行と収率に及ぼす効果を調査した。なお、特に電子的な影響に注目するため、反応に関与するフェノキシドの酸素アニオンから立体的に離れた 4 位(オキシドに対してパラ位)における置換基効果を調査した。無置換のフェノキシド NaOC₆H₅ を用いたとき、収率 75%で目的物を得た (Entry 1)。これは、これまで用いてきた *t*-ブチル基をもつフェノキシドの場合の収率 79% (Entry 2)に匹敵した。電子供与性基であるメトキシ基を有するフェノキシドを用いた場合は、収率は 70%に至ったものの、反応の進行は Entry 1, 2 と比較し、明らかに遅かった(Entry 3)。電子求引性基であるニトロ基をもつフェノキシドを用いた場合は、反応の進行は遅く、低収率にとどまった (Entry 4)。

Table 2-3 塩基触媒(フェノキシド、アルコキシド)の検討

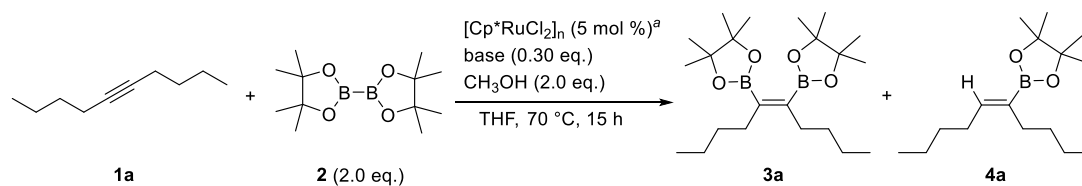


Entry	base	time/h	Yield ^b	
			3a	4a (E:Z) ^c
1	NaOC_6H_5	15	75	6 (<1:>99)
2	$\text{NaOC}_6\text{H}_4(4\text{-}t\text{Bu})$	15	79	6 (<1:>99)
3	$\text{NaOC}_6\text{H}_4(4\text{-OCH}_3)$	48	70	4 (<1:>99)
4	$\text{NaOC}_6\text{H}_4(4\text{-NO}_2)$	48	16	2 (<1:>99)
5	NaOCH_3	15	16	4 (<1:>99)
6	NaOtBu	15	12	4 (<1:>99)

^a Ru basis. ^b Isolated yield after silica-gel column chromatography. ^c Determined by ^1H NMR analysis.

上記の結果から、4 位に *t*-ブチル基をもつフェノキシドを最適な塩基とし、カウンターカチオンであるアルカリ金属に注目して、さらに検討を行った(Table 2-4)。ナトリウム塩の場合にもっとも反応の進行が速く、リチウム塩 (entry 2)、カリウム塩 (entry 3) の場合は、ともに原料が残り、それぞれ 17%、36%の収率で目的物 **3a** を得た。

Table 2-4 塩基触媒の検討



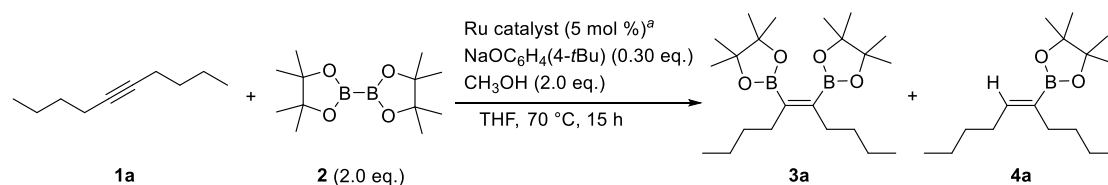
Entry	base	Yield ^b	
		3a	4a (E:Z) ^c
1	$\text{NaOC}_6\text{H}_4(4\text{-}t\text{Bu})$	79	6 (<1:>99)
2	$\text{LiOC}_6\text{H}_4(4\text{-}t\text{Bu})$	17	3 (<1:>99)
3	$\text{KOC}_6\text{H}_4(4\text{-}t\text{Bu})$	36	5 (<1:>99)

^a Ru basis. ^b Isolated yield after silica-gel column chromatography. ^c Determined by ^1H NMR analysis.

つづいて、ルテニウム触媒の種類について、検討を行った(Table 2-5)。まず、 Cp^* 配

位子の必要性について、確認するために、塩化ルテニウム(III)を代わりに用いるとジ
 ホウ素化体 **3a** の収率は 12%であった(entry 2)。二価の Cp*ルテニウム塩化物錯体
 $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ を用いる条件では、73%の収率で目的物が得られた(entry 3)。三価の Cp*
 ルテニウム塩化物錯体 $[\text{Cp}^*\text{RuCl}_2]_n$ を用いた条件(entry 1)と大きな違いはなかった。三
 価錯体 $[\text{Cp}^*\text{RuCl}_2]_n$ は、塩化ルテニウム(III)水和物から一段階で調製でき、空気下で
 比較的安定であるのに対し、二価錯体 $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ は、さらに三価錯体 $[\text{Cp}^*\text{RuCl}_2]_n$ を
 還元反応によって合成する必要がある上、空気下で不安定な錯体である。よって、扱
 いやすい前者の錯体で目的の反応がよりよく進行したのは、合成化学的な簡便さの観
 点で好都合であった。 $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ から塩化物イオンを除き、非配位性の PF_6^- で置換
 することで得られる、さらに高位の二価錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ を触媒として用いた
 場合は 53%と中程度の収率であった(entry 4)。なお、ルテニウム触媒を添加しない条
 件下において、35%の収率で目的物が得られた(entry 5)。この結果から、実はフェノキ
 シド触媒のみの条件下でも低収率ながらジホウ素化反応が進行するという重要な知見
 も得られた。

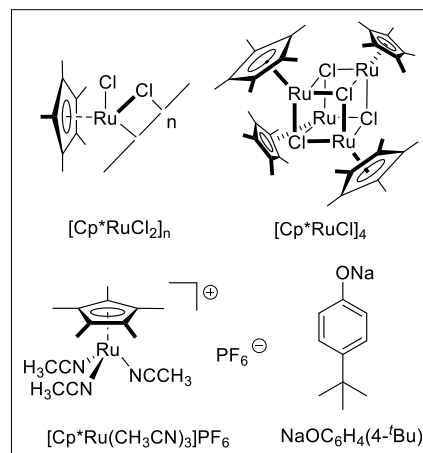
Table 2-5 ルテニウム触媒の検討



Entry	Ru catalyst	Yield/% ^b	
		3a	4a (E:Z)^c
1	$[\text{Cp}^*\text{RuCl}_2]_n$	79	6 (<1:>99)
2	RuCl_3	12	3 (<1:>99)
3	$[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$	73	5 (<1:>99)
4	$[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$	53	4 (<1:>99)
5	none	35	6 (<1:>99)

^a Ru basis. ^b Isolated yield after silica-gel column chromatography.

^c Determined by ^1H NMR analysis.



ここまでの結果から、ルテニウム触媒 $[\text{Cp}^*\text{RuCl}_2]_n$ とフェノキシド $\text{NaOC}_6\text{H}_4(4\text{-}t\text{Bu})$ が
 協奏的にジホウ素化反応を触媒することが明らかになった。一方、報告されている鉄
 触媒によるジホウ素化反応のように塩基として NaOCH_3 を用いる例もある。ルテニウム
 触媒とアルコキシドが協奏して反応を触媒する可能性もあるので、次の実験にて確認
 した (Table 2-6)。まず、フェノキシドについては、ルテニウム触媒存在下、非存在下に

においてそれぞれ 79%、35%であり、明らかにルテニウム錯体による反応の加速効果が見られた(Entry 1, 2)。一方、アルコキシドについては、NaOCH₃を用いた場合、ルテニウム触媒存在下、非存在下においてそれぞれ 16%、10%であった(Entry 3, 4)。NaOtBuを用いた場合、ルテニウム触媒存在下、非存在下においてそれぞれ 10%、12%であった(Entry 5, 6)。これらの結果から、アルコキシドを塩基触媒として用いた場合については、ルテニウム触媒による反応の加速効果は見られなかった。

以上の結果から、ルテニウム触媒[Cp*RuCl₂]_nとフェノキシド NaOC₆H₄(4-*t*Bu)の組み合わせが反応の進行に重要な鍵であると分かった。

Table 2-6. ルテニウム触媒と塩基の協奏効果

Entry	base	X/eq.	Yield/% ^b	
			3a	4a
1	NaOC ₆ H ₄ (4- <i>t</i> Bu)	5	79	6
2	NaOC ₆ H ₄ (4- <i>t</i> Bu)	0	35	6
3	NaOCH ₃	5	16	4
4	NaOCH ₃	0	10	6
5	NaOtBu	5	10	5
6	NaOtBu	0	12	4

^a Ru basis. ^b Isolated yield after silica-gel column chromatography.

第四節 基質適用範囲の調査

ここまでの検討で見出した反応条件下において、様々なアルキンを経質として用い、ジホウ素化反応を行った。それぞれの単離収率を Table 2-7 に示す。さらに、すべてのエントリーについて、ルテニウム触媒あり、なしの場合について、それぞれ目的物の収率を ^1H NMR 分析によって決定し、比較した。それらの結果を表中に示す単離収率下の括弧内に示した(括弧内左はルテニウム触媒存在条件下、右はルテニウム触媒なしの条件下における ^1H NMR 収率を表す)。

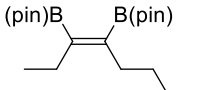
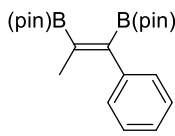
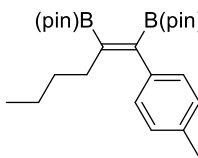
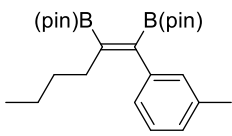
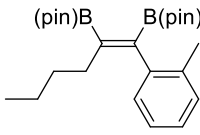
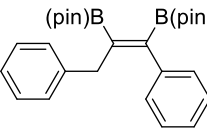
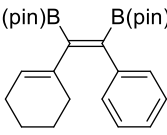
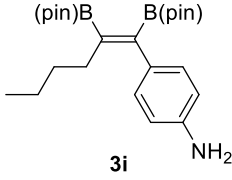
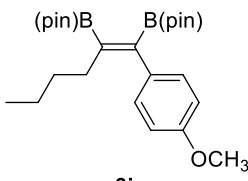
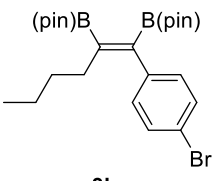
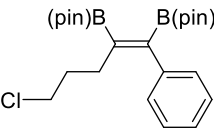
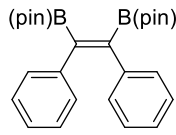
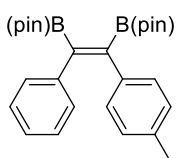
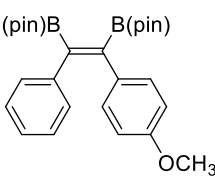
ジアルキルアセチレン **3b** は収率 63% で得られ、前述の基質 **1a** と同様にルテニウム触媒による加速効果を確認した。基質 **1c** について、**1a**, **1b** を用いる反応で使した条件を用いると、低収率にとどまった。そこで、反応条件を調整し、ルテニウム触媒を 10 mol%、メタノールを 5 当量添加すると、目的物 **3c** が収率 80% で得られた。ルテニウム触媒ありの条件となしの条件(塩基触媒のみ)における ^1H NMR 収率はそれぞれ 84%、49% であり、ルテニウム触媒の添加による反応の加速効果が得られた。

ここで、アルキルアリールアセチレンの反応性が、基質 **1a**, **1b** のようなジアルキルアセチレンよりも低いことがうかがえたので、以降の基質に関しては、ルテニウム触媒を 10 mol%、メタノール 5 当量添加する反応条件にて調査を行った。基質 **1d-1f** に関しては良好に反応が進行し、ルテニウムによる加速効果が見られた。基質 **1g**, **1h** については、反応の進行が遅く、ルテニウムの有無による差異は小さかった。基質 **1i**, **1j** については原料の消費が速く、ルテニウムの添加効果が明らかであった。基質 **1k** の反応については、目的物の収率は 31% にとどまった。生成物 **3k** がさらにヒドロホウ素化された化合物が副生しており、これが低収率の原因である。基質 **1l** については、反応の進行が遅く、ルテニウムによる加速効果が見られなかった。

つづいて、ジアリールアセチレン **1m-1o** についても検討を行った。これらの反応は進行が遅く、ルテニウムの加速効果はほとんど得られなかった。

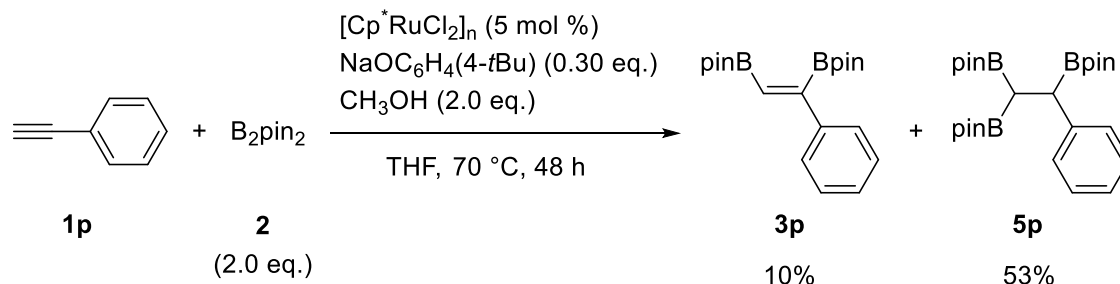
以上の基質検討を大きくまとめると、ルテニウムの添加効果として、基質アルキンの左右の置換基が、ジアルキルまたはアルキルアリールの場合に顕著に反応の加速が見られ、ジアリールの場合はそれがほとんど見られなかった。これは、 Cp^*Ru 錯体に対する基質の三重結合の配位性を反映していると考えられる。すなわち、ジアルキルまたはアルキルアリールの基質については、アルキル基による電子供与によって三重結合の電子密度が高く、ルテニウムへよく配位し、反応が良好に進行したと考えられる。なお、同様の傾向は Cp^*Ru 錯体による内部アルキンのトランスヒドロホウ素化反応についても見られ、ジアリールアセチレン基質 **1m** の当該反応はほとんど進行しないと報告されている²⁴。

Table 2-7 アルキンのジボウ素化反応 ^{a, b}

$\text{R}^1\text{—}\equiv\text{R}^2 + (\text{pin})\text{B—B}(\text{pin})$ 1 2 (2.0 eq.) $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Alkyl, Aryl}$		$\xrightarrow[\text{THF, 70 } ^\circ\text{C}]{\begin{array}{l} [\text{Cp}^*\text{RuCl}_2]_n \text{ (10 mol \%)}^b \\ \text{NaOC}_6\text{H}_4(4\text{-}t\text{Bu}) \text{ (0.3 eq.)} \\ \text{CH}_3\text{OH} \text{ (5.0 eq.)} \end{array}}$	$(\text{pin})\text{B}=\text{C}(\text{R}^1)=\text{C}(\text{R}^2)\text{B}(\text{pin})$ 3
			
3b 30 h, 63% ^c (61%, 34%)	3c 48 h, 80% (84%, 49%)	3d 24 h, 75% (77%, 37%)	3e 30 h, 72% (75%, 39%)
			
3f 30 h, 87% (89%, 23%)	3g 80 h, 64% (69%, 59%)	3h 155 h, 50% (55%, 51%)	3i 12 h, 66% (68%, 46%)
			
3j 18 h, 59% (70%, 33%)	3k 48 h, 31% (41%, 21%)	3l 90 h, 18% (20%, 21%)	3m 90 h, 51% ^d (52%, 40%)
			
3n 64 h, 51% ^d (61%, 42%)	3o 60 h, 28% ^d (40%, 40%)		

^a The products were isolated by silica-gel column chromatography. ^b The values in the parentheses indicate the yields (with Ru cat., without Ru cat.) determined by ¹H NMR analysis. ^c Ru basis. ^d [Cp*RuCl₂]_n (5 mol %), CH₃OH (2.0 eq.)

なお、上述の内部アルキン **1a–1o** の検討に加えて、末端アルキン **1p** について、同様のジホウ素化反応を行うと、ジホウ素化体 **3p** とトリボリルアルケン **5p** がそれぞれ収率 10%、53%で得られた。副生成物 **5p** は目的の **3p** がさらにヒドロホウ素化されて生成したと考えられる。ジボリルアルケン **3p** の二重結合周りは、内部アルキン由来のジボリルアルケン **3a–3o** のそれと比較して立体的に空いており、ジボリルアルケン **3p** のヒドロホウ素化が容易に進行したと考えられる。



Scheme 2-3 末端アルキン **1p** を基質としたジホウ素化反応

第五節 反応機構についての考察

ここまでの実験結果と既知のジホウ素化反応の報告を踏まえ、当研究で開発したジホウ素化反応の反応機構を考察する。前述の通り、当反応はルテニウム触媒がなくとも進行し、かつルテニウム触媒存在下で反応が加速されたので、塩基触媒のみで進行する反応パスと、さらにルテニウム触媒に関わる反応パスの二つが存在する。そこで、(a) 塩基触媒による反応機構と、(b) ルテニウムと塩基触媒が協奏する反応機構の二つに場合に分けて考える。

(a) 塩基触媒による反応機構 (Figure 2-3)

はじめに、フェノキシド **A** はジボロン **2** と反応し、ボレート中間体 **B** を生じる。次に、ボレートの $\text{B}-\text{B}$ 結合がアルキンの三重結合を攻撃し、 $\text{C}-\text{B}$ 結合の生成とともに $\text{B}-\text{B}$ 結合は切れて片方のホウ素が移動する。この時立ち上がったカルボアニオンが、もう一方のホウ素をとらえる(**C**, 赤矢印)。この段階において、カルボアニオンがホウ素をとらずに添加したメタノールのプロトンを攻撃する(**C**, 青矢印)と、ヒドロホウ素化反応が進行し、化合物 **4** が生じると考えられる。反応系に過剰に存在するメタノールのプロトンは、ジホウ素化によって生じたボレート中間体 **D** と、酸塩基的に相互作用し、フェノキシドの脱離を促進する(**E**)。これにより、ジボリルアルケン **3** が生成し、フェノキシドの再生をもって、触媒サイクルが完結する。

以上の反応機構は、既知触媒によるアルキンのジホウ素化反応の場合と同様であると考えている^{18,19}。なお、ボレート中間体 **B** はカリウム塩として単離された例がある²⁵。

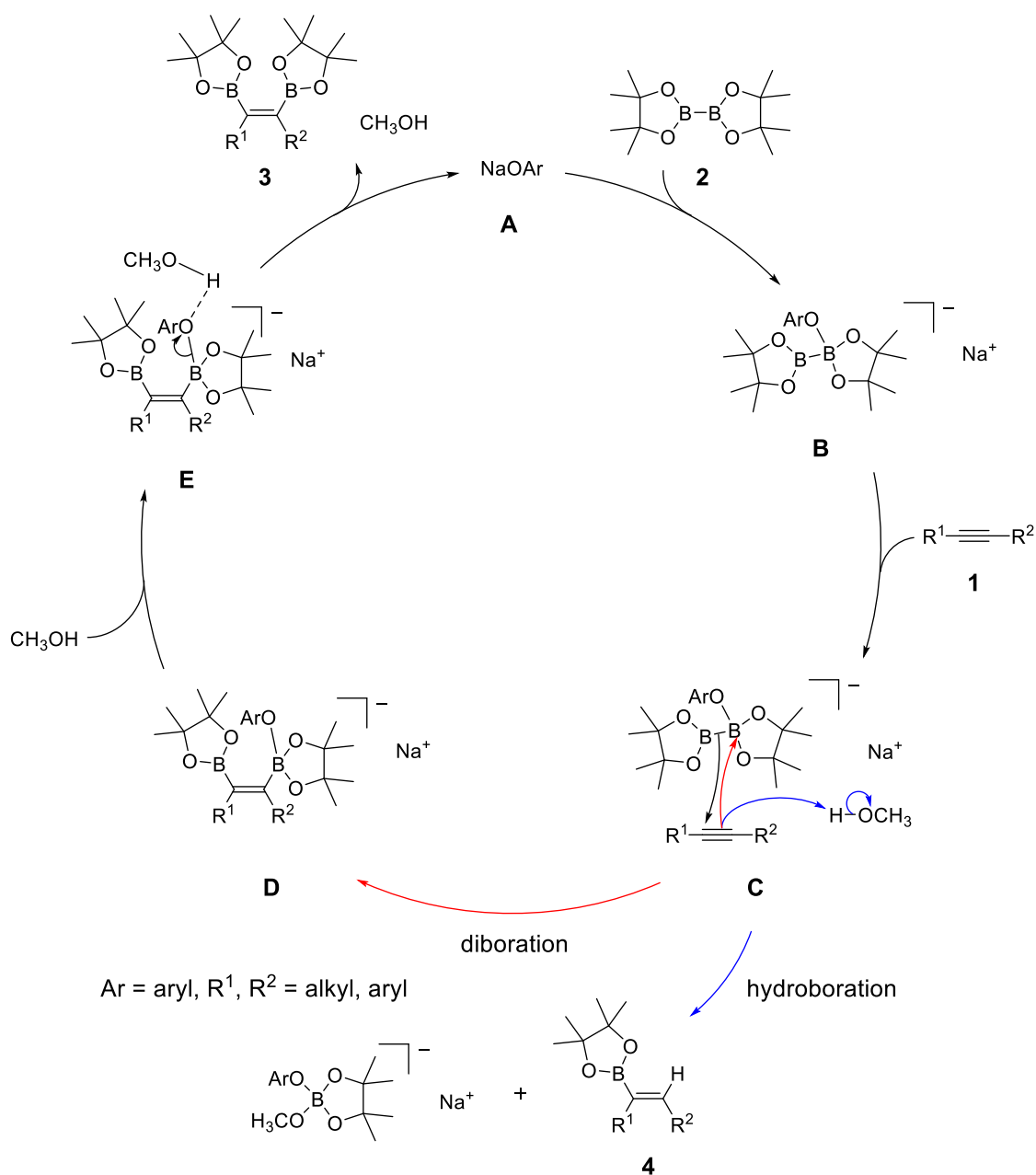


Figure 2-3. 塩基触媒によるジホウ素化反応の推定機構

(b) ルテニウム触媒と塩基触媒が協奏する反応機構 (Figure 2-4)

(a)の場合と同様に、フェノキシド **F** はジボロン **2** と反応し、ボレート **G** を生成する。これが Cp^*Ru 錯体(**M**)に配位し、中間体 **H** を生成する。ここで、ポリルアニオンがルテニウム中心に移動することでルテニウム—ホウ素結合を生じ、ホウ酸エステルを生成する(**I**)。続いて、アルキン **1** の三重結合がルテニウム—ホウ素結合に挿入し、ビニルルテニウム錯体種 **J** を生じる。これが、ホウ酸エステルのホウ素を攻撃し、もう一つの C—B 結合を生成する(**K**)。生成したボレートがルテニウムから解離して、ルテニウ

ム錯体 **M** が再生する。さらに、解離したボレート **L** からフェノキシドが脱離し、生成物 **3** が生じて、フェノキシドが再生する。

中間体 **I** のようなボリルルテニウム錯体として、カテコレートボリルルテニウム二価錯体の単離例があり、そのルテニウムホウ素結合にアセチレンの三重結合が挿入することが知られている²⁶。

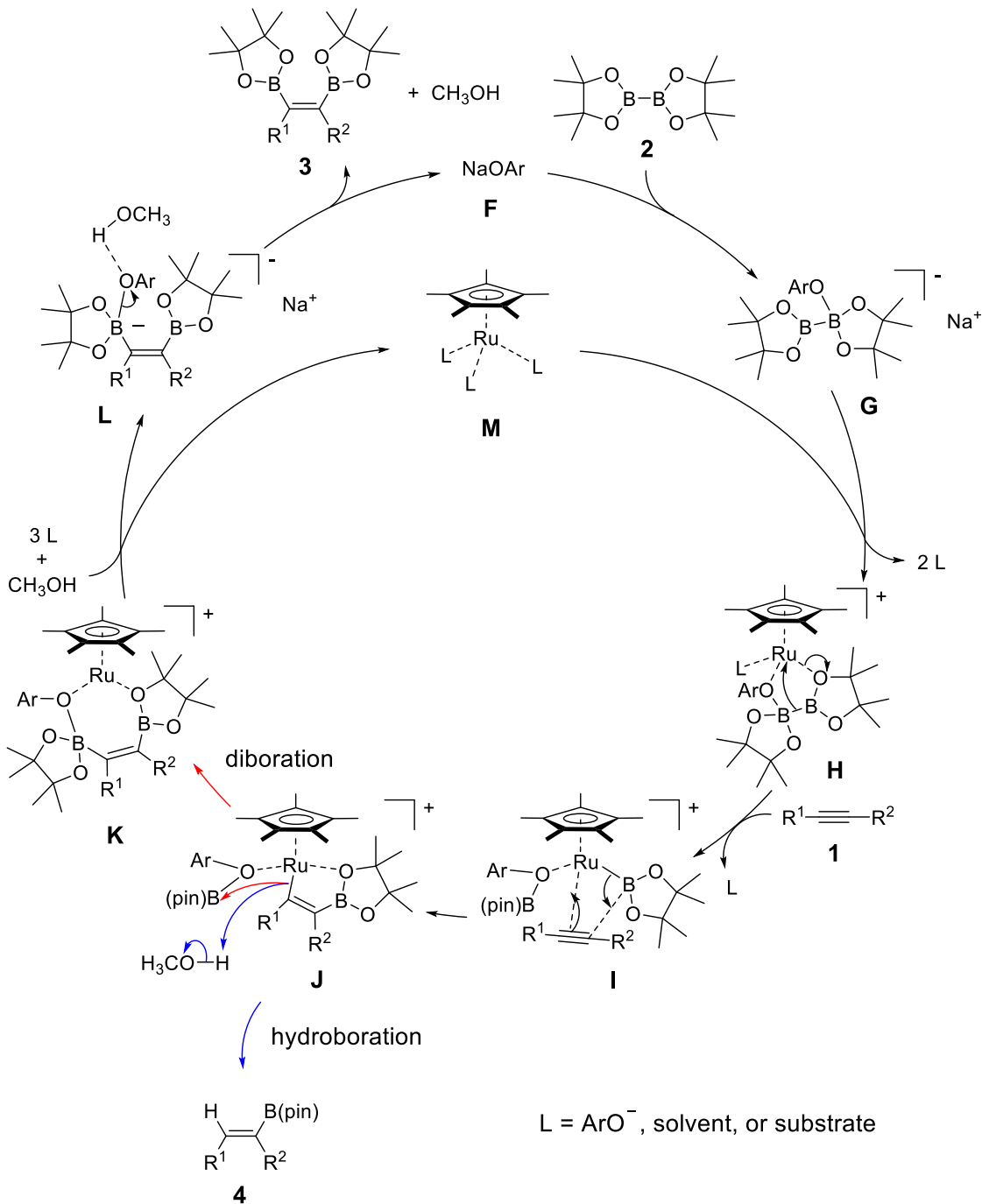
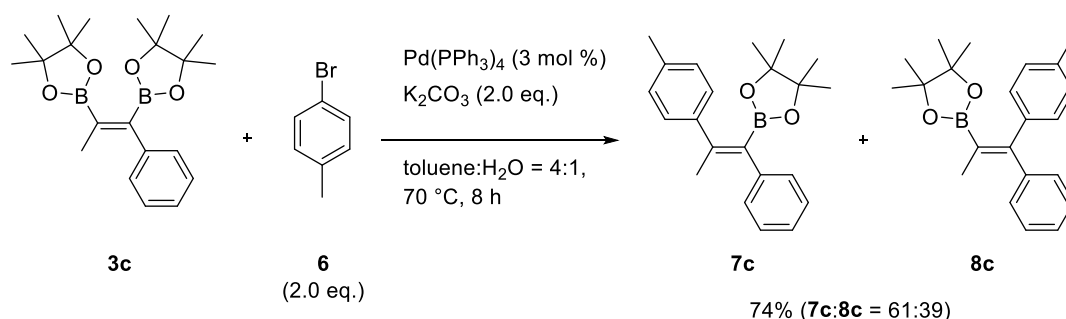


Figure 2-4. ルテニウム錯体とフェノキシドが協奏して触媒するジホウ素化反応の推定機構

第六節 四置換アルケンへの誘導

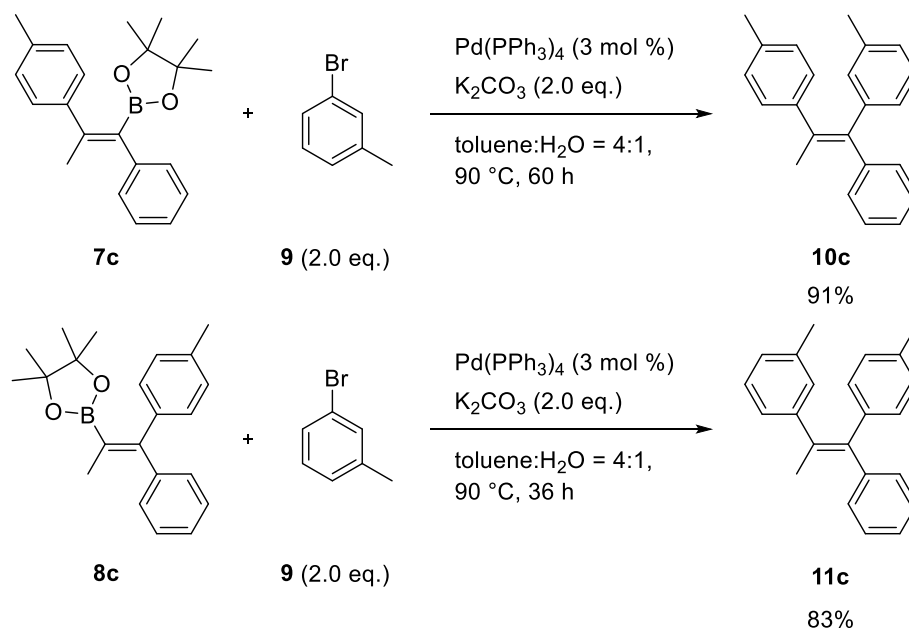
アルキンのジボウ素化反応によって得られるジボリルアルケンは、四置換アルケンの合成中間体として有用である。そこで、上述したジボリルアルケン **3c** を原料として二度の鈴木宮浦カップリング反応を行うことにより、四つの置換基がすべて異なるアルケンの合成を試みた。

まず、**3c** と 4-ブロモトルエン(**6**)を鈴木宮浦カップリング反応の条件にさらした (Scheme 2-4)。**3c** は二つのピナコレートボリル基を有するので、二種類の位置異性体得られる。実際に、**7c**, **8c** を混合物として 74% の収率で得た。粗生成物の ^1H NMR 分析によると、それぞれの比率は 61:39 であった。**7c** と **8c** は HPLC により分離が可能であった。なお、**7c**, **8c** の立体構造は NOESY NMR によって決定した。



Scheme 2-4. ジボリルアルケンとアリアルハライドのモノカップリング反応

分離した **7c** と **8c** についてそれぞれ二回目の鈴木宮浦カップリング反応を行った (Scheme 2-5)。カップリングパートナーとして 3-ブロモトルエン(**9**)を用いた。**7c** については、91%の収率でカップリング体 **10c** を得た。一方、**8c** については、83%の収率で目的物 **11c** を得た。なお、**11c** については、単結晶 X 線結晶構造解析によってその立体構造を確認した。二つの位置異性体 **10c** および **11c** についても NOESY NMR 測定による構造の確認を行ったが、記載の構造の通り、矛盾はなかった。



Scheme 2-5. 四置換アルケンの合成

以上の実験から、ジボリルアルケンは四置換アルケンの合成中間体として利用可能であると示された。

第七節 結論

本章では、ルテニウム触媒によるアルキンのジホウ素化反応について述べた。

当初、トランス選択的なジホウ素化反応が進行することを期待した一方で、一般的なシンジホウ素化が進行したことや、塩基のみでも反応が進行することが明らかになったことで、当初の目的のさらなる追求は行わなかった。

しかし、ルテニウム触媒を用いるアルキンのジホウ素化反応は、本報告が初めての例である。さらに、本研究を通して、Cp*ルテニウム錯体とフェノキシドが協奏して反応を触媒することを見出せた。

なお、ジホウ素化反応で得られるジボリルアルケンは、二度の鈴木宮浦カップリング反応を行うことで、すべての置換基が異なる四置換アルケンへ誘導可能であることを実験的に示した。

第三章 ボラインデン誘導体の合成研究

第一節 背景

ホウ素含有 π 系化合物は、三配位ホウ素の空軌道と炭素 π 系の相互作用から生じる独特の性質をもつので、興味深い。例えば、シクロペンタジエンのメチレン炭素をホウ素原子に置き換えた化合物はボロールと呼ばれ、環状 π 電子系を生じる(Figure 3-1)。これは、シクロペンタジエンの場合、メチレン炭素が sp^3 混成であるためにジエンの π 共役はそのメチレン炭素で途切れる一方で、ボロールの場合は sp^2 混成軌道と空の p 軌道に由来するホウ素原子特有の平面三配位構造が寄与することで、ジエンの π 電子がホウ素原子まで非局在化するからである。



Figure 3-1. シクロペンタジエンとボロール

ボロールは、ジエン由来の 4π 電子系からなるので、Hückel 則に従って反芳香族性をもつ分子である。よって、ボロールは熱力学的に不安定な構造を有する。加えて、有機ホウ素化合物は、ホウ素原子の空の p 軌道に由来する高いレイス酸性ゆえに、水や酸素に対して不安定である場合が少なくない。これら二つの要因が重なるので、ボロール誘導体は不安定な化合物であり、特に無置換ボロールの単離は困難で例がない。

置換ボロールの初めての合成例は 1969 年の Eisch らによる 1,2,3,4,5-ペンタフェニルボロールの合成にさかのぼり、その後、山口、Braunschweig、Piers らによってさまざまな置換基をもつ置換ボロールが合成された(Figure 3-2)²⁷⁻³¹。

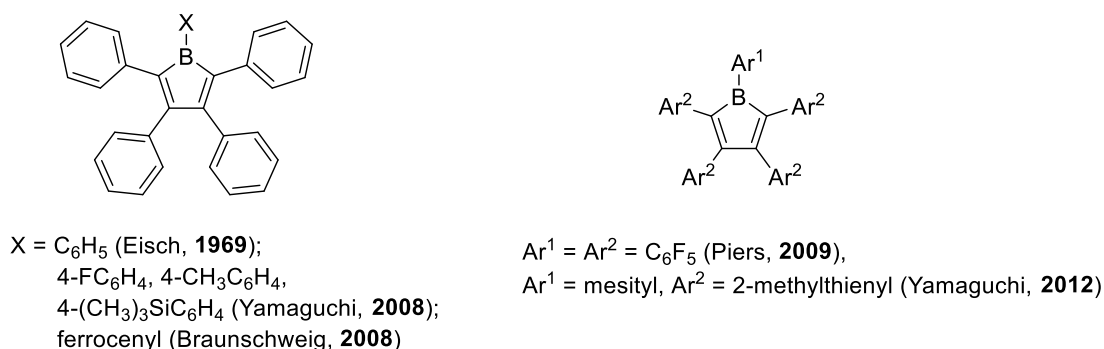


Figure 3-2. 1,2,3,4,5-ペンタアリアルボロールの合成例

ボロール類のうち、縮環ボロール誘導体はこれまで精力的に合成がなされてきた³²。

その一部を Figure 3-3 に挙げた。1969 年の Köster らによる *B*-フェニルジベンゾボロールの合成報告に始まり、ヘテロ環が縮環したジベンゾボロール類縁体^{33,34} や、*B* 上のアリール基とジベンゾボロールをも縮環した類縁化合物が近年合成された³⁵。

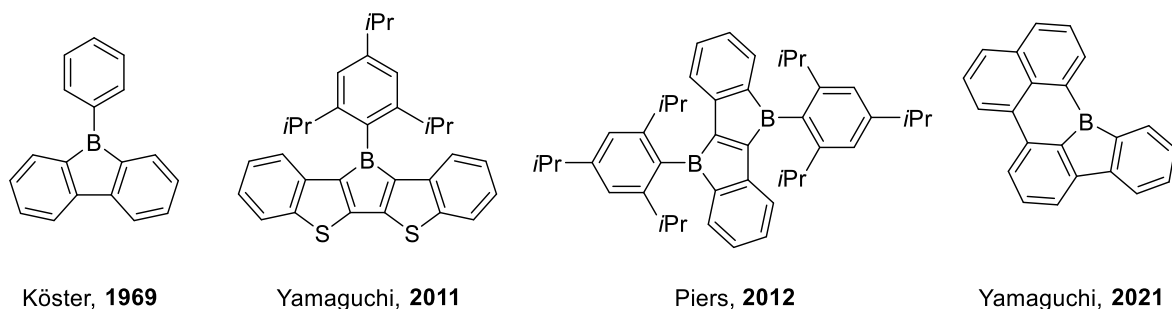
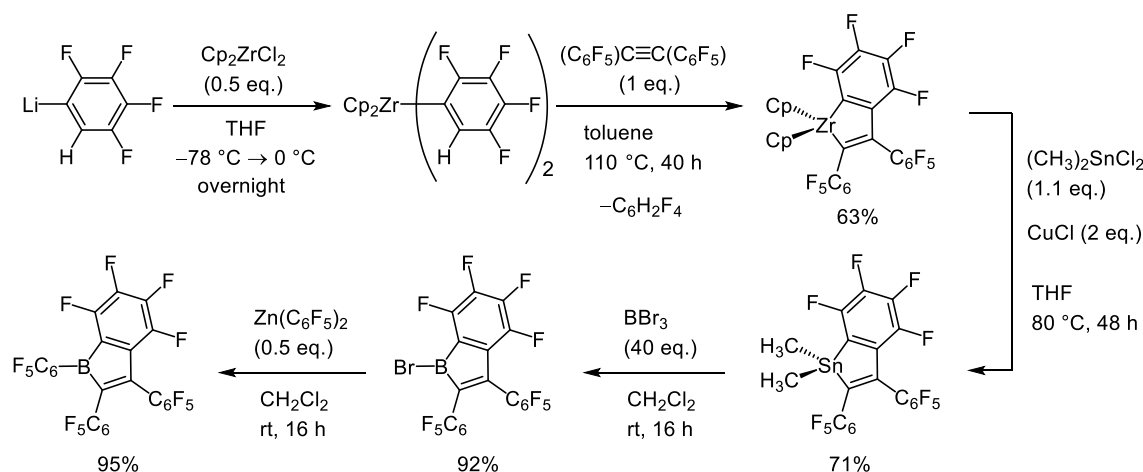


Figure 3-3. ジベンゾボロール類の合成例

一方、これらボロール類とジベンゾボロール類の中間に位置する化合物といえる置換ボラインデンの合成報告は、Piers らによるわずか一例のみである。(Scheme 3-1)³⁶。

この合成法はトランスメタル化を巧みに利用した手法である反面、インデン骨格をもつジルコニウム錯体やスズ錯体を経由しなければならないので、置換ボラインデンへのアクセスは容易ではない。

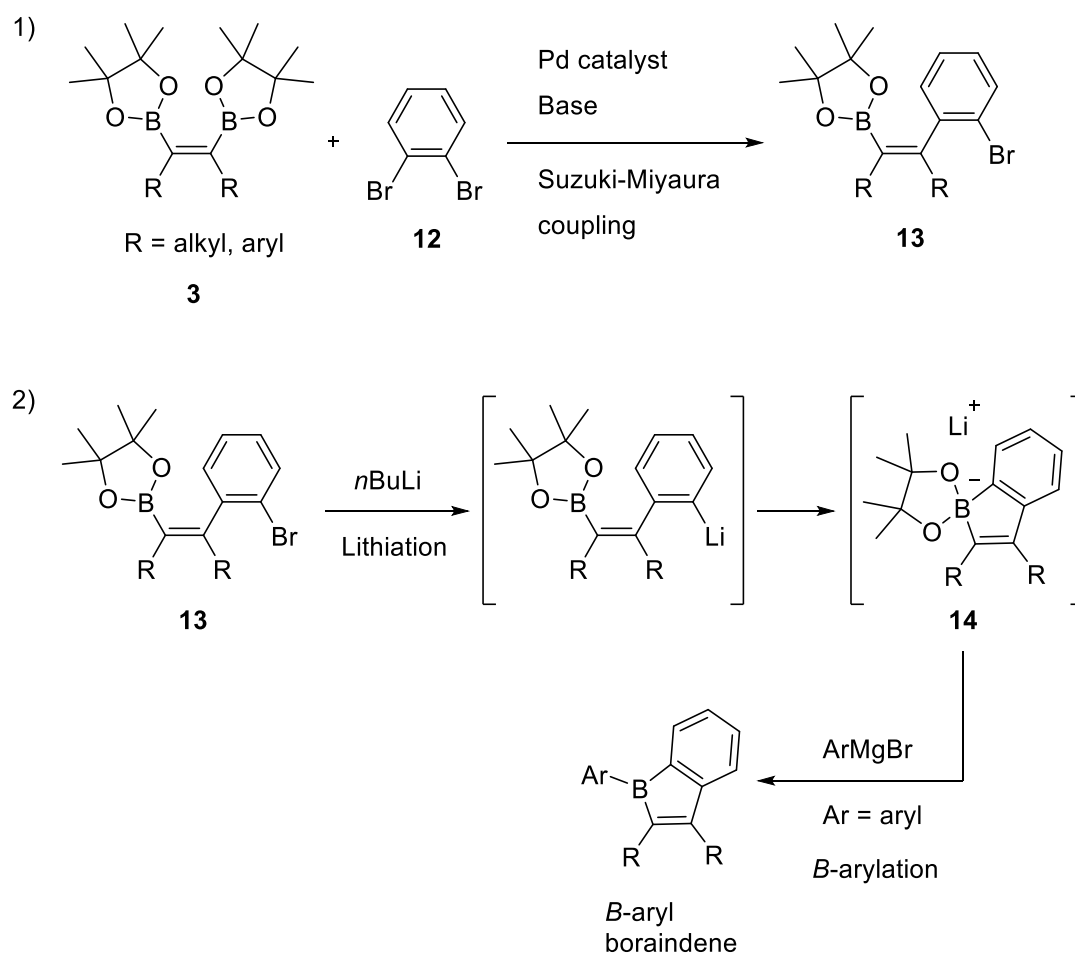


Scheme 3-1. 報告されている *B*-アリールボラインデンの合成法

ここで、筆者は、二章で述べたアルキンのジホウ素化反応で得られるジボリルアルケンが、ボラインデンの合成中間体になりうると着想した。合成ルートを Scheme 3-2 に示す。まず、ジボリルアルケン **3** と 1,2-ジブロモベンゼン(**12**)を用いて、鈴木宮浦カップリングにより、ボリル(2-ブロモアール)アルケン **13** を得る。このアルケン **13** をリチウムハロゲン交換反応を行うと、臭素がリチオ化されたのち、ホウ素を攻撃して、ホウ素五

員環ボレート **14** が生じると考えられる。最後に、このボレートにアリール Grignard 反応剤を作用させると、トランスメタル化により、目的の *B*-アリールボラインデン **15** が得られると考えた。

合成の一段階目の鈴木宮浦カップリング反応によるモノアリール化の反応は Scheme 2-5 と同様の反応であるので達成できるだろう。二段階目のハロゲンリチウム交換反応は、有機リチウム反応剤のホウ素に対する攻撃よりも十分に早いと考えられるので、アリール基のオルト位がリチオ化された後、近傍のピナコールボリル基をすぐに捕捉し、ホウ素五員環ボレート **14** が生じると考えられる。つづく、ホウ素上にアリール基を導入する反応については、類似の反応が平野、内山らによって報告されており、参考にした³⁷。Scheme 3-1 に示した方法では、合成の最後にホウ素原子を導入するのに対し、本合成ルートは、はじめにアルキンのジホウ素化反応によってホウ素原子を導入し、あとから五員環を構築するという点を特徴とする。



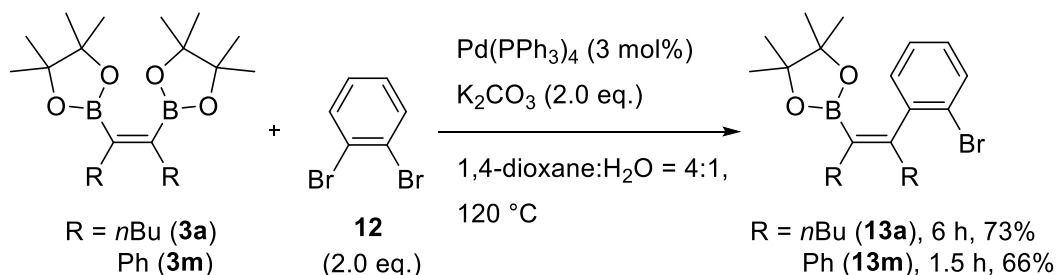
Scheme 3-2. *B*-アリールボラインデンの新規合成ルート

二章で述べた通り、現在、アルキンのジホウ素反応には様々な触媒系の報告があり、

成熟しつつある合成法といえる。よって、アルキンのジホウ素化反応を経由するボラインデン誘導体の合成ルートを確認すれば、ボラインデン誘導体へのアクセシビリティが向上し、ホウ素含有 π 系化合物の世界を広げることができる。そこで、「置換ボラインデンの新規合成ルートの開発」を目的とし、本章の研究を行った。

第二節 ボリル(2-ブロモアリール)アルケンの合成

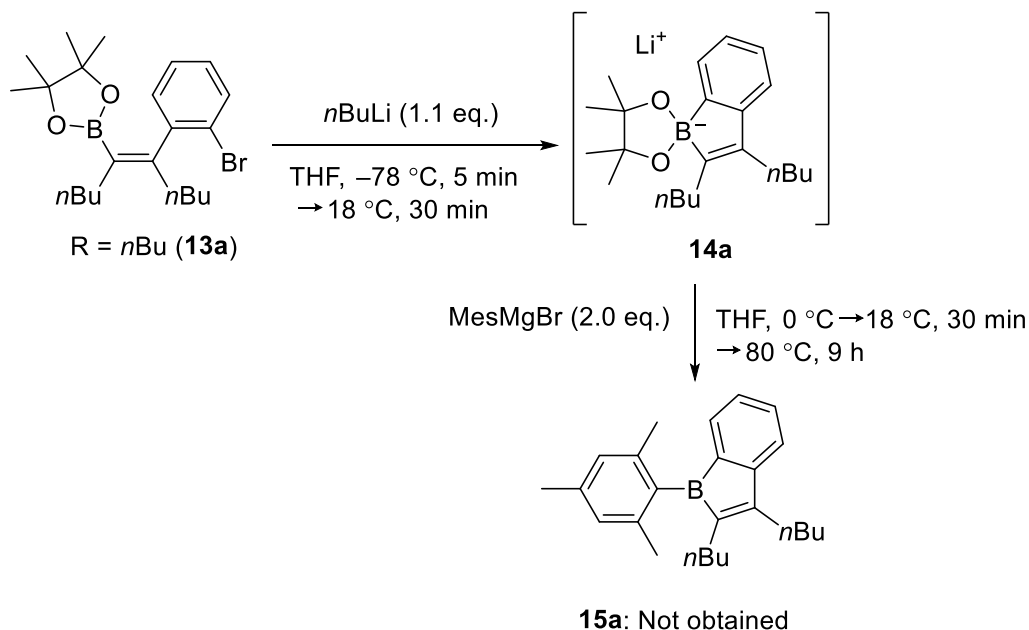
まず、ジブromoアルケン **3a**, **3m** を基質、1,2-ジブromoベンゼン(**12**)を鈴木宮浦カップリング反応によるモノアリール化反応を行った(Scheme 3-3)。パラジウム触媒として $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 、塩基として炭酸カリウム K_2CO_3 を添加し、1,4-ジオキサンと水 4:1 の混合溶媒を用いる反応条件下、 120°C まで加熱すると反応は良好に進行し、目的のボリル(2-ブromoアリール)アルケン **13a**, **13b** を収率 73%、66%で得た。



Scheme 3-3. ボリル(2-ブromoアリール)アルケンの合成

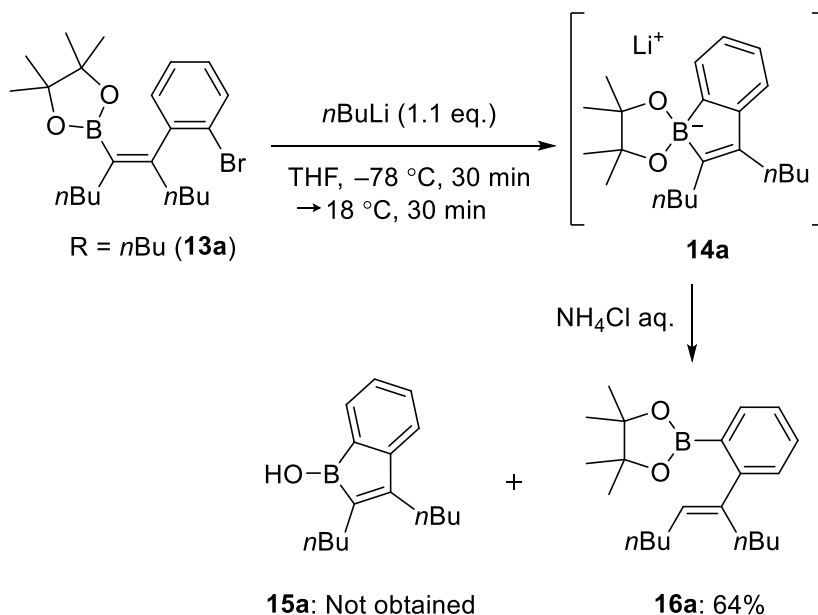
第三節 B-アリールボラインデン合成の検討

続いて、化合物 **13a** について、リチオ化によるボレート形成ならびに Grignard 反応剤によるアリール化を行ったが目的物を得ることはできなかった(Scheme 3-4)。TLC 分析から、一段階目のリチオ化は進行していると考えられた。その後、環化の進行によって中間体 **14a** が生成したかは本実験からは判断できなかった。さらに、反応後の回収物の ^1H NMR により、メシチル基のホウ素への攻撃はほとんど進行していないことを確認した。本実験からは、目的物を得られなかった理由が、環化が進行していないこと、あるいは Grignard 反応剤との反応の段階が進行していないことのどちらであるか決定に至らなかった。



Scheme 3-4. *B*-アリアルボラインデン合成の検討

そこで、まず、リチオ化後の五員環ボレート形成の確認を目的とし、Scheme 3-5 の反応を実施した。上記の反応と同様に、基質をリチオ化し、環化が進行したと思われる段階で、飽和塩化アンモニウム水溶液にて反応をクエンチした後、生成物を調査した。当初、環化が進行していれば、ボレート **14a** 上のピナコレート基がプロトン化の後に脱離し、ボラインデン骨格を有するボリン酸 **15a** を単離できると考えていたが、得られたのは、化合物 **16a** (収率 64%) であった。



Scheme 3-5 ボリン酸の単離を試みた実験

上記の反応で、ボレート中間体 **14a** から化合物 **15a** が生じる場合に想定される反応機構と、**16a** の生成機構を Figure 3-4 に示す。ボレートのプロトン化の位置が問題であり、酸素原子上におけるプロトン化が二度おこれば、ピナコールが脱離してボリン酸 **15a** が生成するはずだ(青矢印)。一方、アルケニル炭素上でプロトン化がおこると五員環が開き、ボロン酸エステル **16a** が生成する(赤矢印)。実験結果から、ボラインデン骨格中のアルケニル炭素が相当にプロトン化を受けやすく、五員環が容易に開いてしまうことがうかがえた。反応系中にてボリン酸 **15a** は生成している可能性もあるが、開環反応により、対応するボロン酸へ分解する可能性は十分にあり、ボリン酸 **15a** の単離は困難であると考えた。

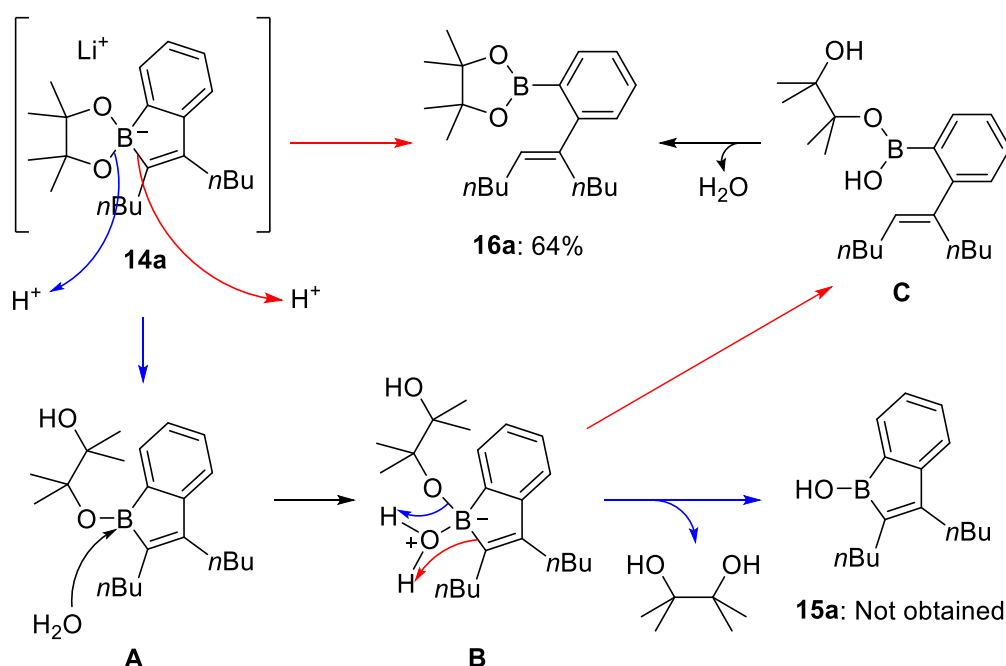


Figure 3-4. 化合物 **16a** の推定生成機構

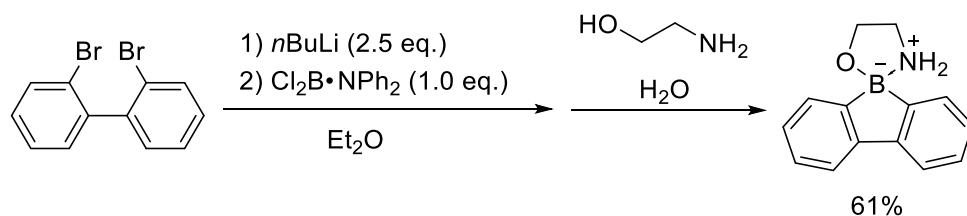
結果として、当実験の目的であったボリン酸 **15a** は単離できなかった。しかし、反応の前後で、アルケニル炭素に置換したボリル基はアリール炭素上へ移動しており、これは、五員環ボレート **14a** 生成の間接的証拠である。したがって、単離収率で化合物 **16a** を 64% 得たことから、リチオ化とつづく環化反応は、少なくとも 6-7 割は進行しているといえる。

ここで、Scheme 3-4 の反応を振り返ると、Grignard 反応剤を添加した反応前後で、TLC のスポットに大きな変化がみられなかった。目的のボラインデンの合成が叶わなかった要因として、ボレート **14a** が Grignard 反応剤の攻撃を受けつけないことが考えられる。

つぎに、ボラインデン骨格の形成を直接的に確認するためにホウ素五員環化合物

を安定な状態で単離できないか考えた。

炭素置換基を一つもつボロン酸エステルがジアニオンの配位子で保護されているのに対し、炭素置換基を二つもつボリン酸エステルは、モノアニオンの配位子で保護されうる。しかし、上記の実験から分かったように、ボロール骨格をもつボリン酸エステルについては、ホウ素が三配位の状態であると、ホウ素の空の軌道に水が攻撃したのち、五員環が開環してしまうので、不安定である。ここで、注目したのは、モノアニオン二座配位子である。二座配位子を用いれば、ホウ素は四配位の状態で存在し、空の軌道を失うので求核剤による攻撃を受けず、安定に存在すると考えられる。実際に、二座モノアニオン配位子によって保護されたジベンゾボロール誘導体の報告例は存在する(Scheme 3-6)³⁸。



Scheme 3-6. 二座モノアニオン配位子の活用例

しかし、上記の例ではホウ素を 2-アミノエタノールで保護する段階で水溶液が用いられているので、水によって容易に開環してしまうボラインデン骨格を保護する目的で単純に適用することはできないと予想された。そこで、非プロトン性の反応系中でボレーートのホウ素五員環を保ちながら、ピナコレート基をルイス酸で捕捉し、1,3-ジケトナートで保護することを考えた。

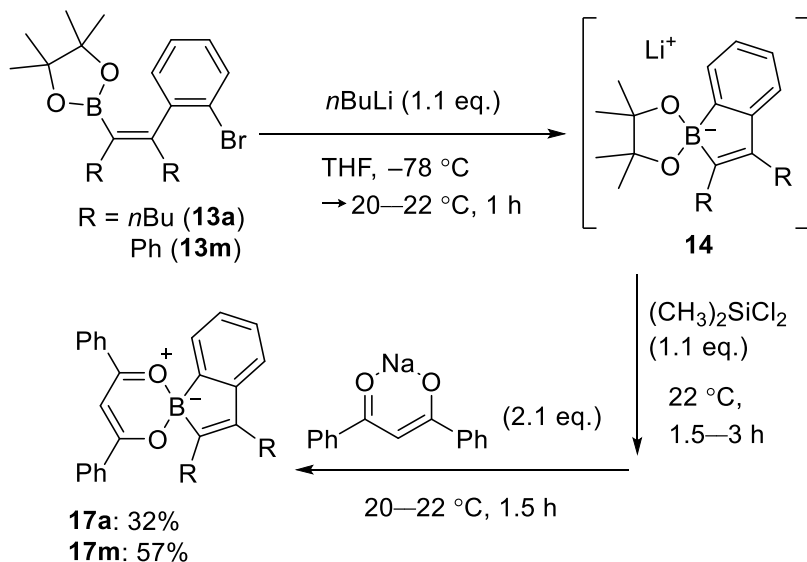
そこで、ルイス酸としてジメチルシリルジクロリド(CH_3)₂SiCl₂を用い、1,3-ジケトナートで保護することを考え、Scheme 3-7 に示す実験を行った。

まず、ボリルアルケン **13** のプロモ基をブチルリチウムでリチウムへ交換し、続けてピナコレートボリル基がカルボアニオンを捕捉してボレート **14** を生じる。このボレーートのピナコレート基を捕捉するルイス酸として、ジメチルシリルジクロリド(CH_3)₂SiCl₂を加えたのち、ナトリウム 1,3-ジケトナートを加えることで、目的のボリン酸エステル **17a**、**17m** をそれぞれ収率 32%、57%で得た。得られたボリン酸エステル **17m** の ¹¹B NMR の化学シフトは 11.5ppm であり、これは、四配位中性ホウ素化合物と考えて妥当な値である。

期待通り、四配位中性であるボリン酸エステル **17a**、**17m** は、精製の過程において、分液抽出、シリカゲルカラムクロマトグラフィーに耐えるほど、水に対して安定な化合物であることが分かった。

なお、ジメチルシリルジクロリド(CH_3)₂SiCl₂ を添加せずに同様の実験を行うと、全く目的物は生成しなかったので、当変換反応において、当該ルイス酸の添加は必須で

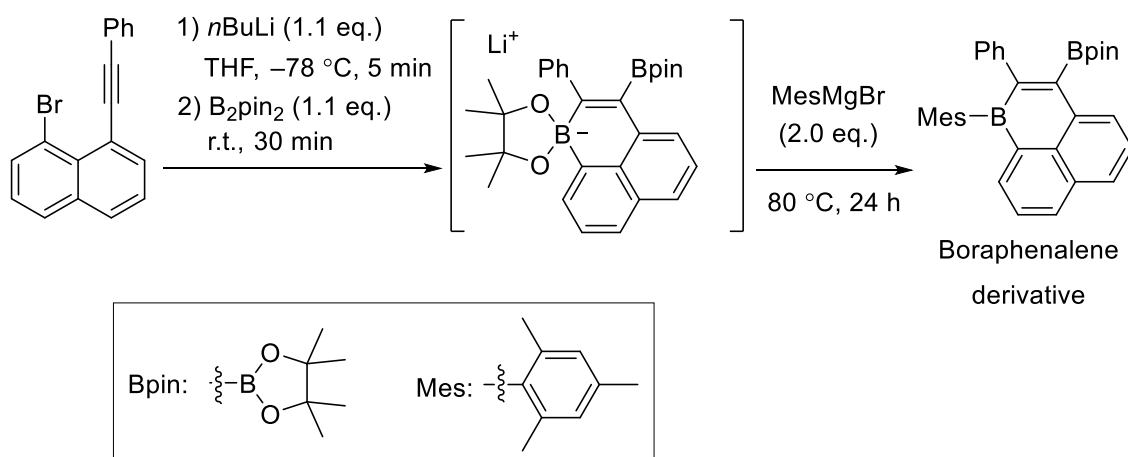
ある。さらに、他のルイス酸の候補としてトリメチルシリルクロリド($(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$)を2.1当量加える反応条件も検討したが、全く目的物は生成しなかった。



Scheme 3-7 ボラインデン骨格を有するボリン酸エステル **17a**, **17m** の合成

ここで、四配位ボレートから四配位中性ホウ素化合物への非プロトン条件下における変換手法を得たといえる。

ところで、四配位ボレートが反応系で生じるケースとして、ナフチル骨格をもつアルキンについて、トランスジホウ素化反応により、ボラフェナレン誘導体を得る反応が報告されている(Scheme 3-8)³⁷。

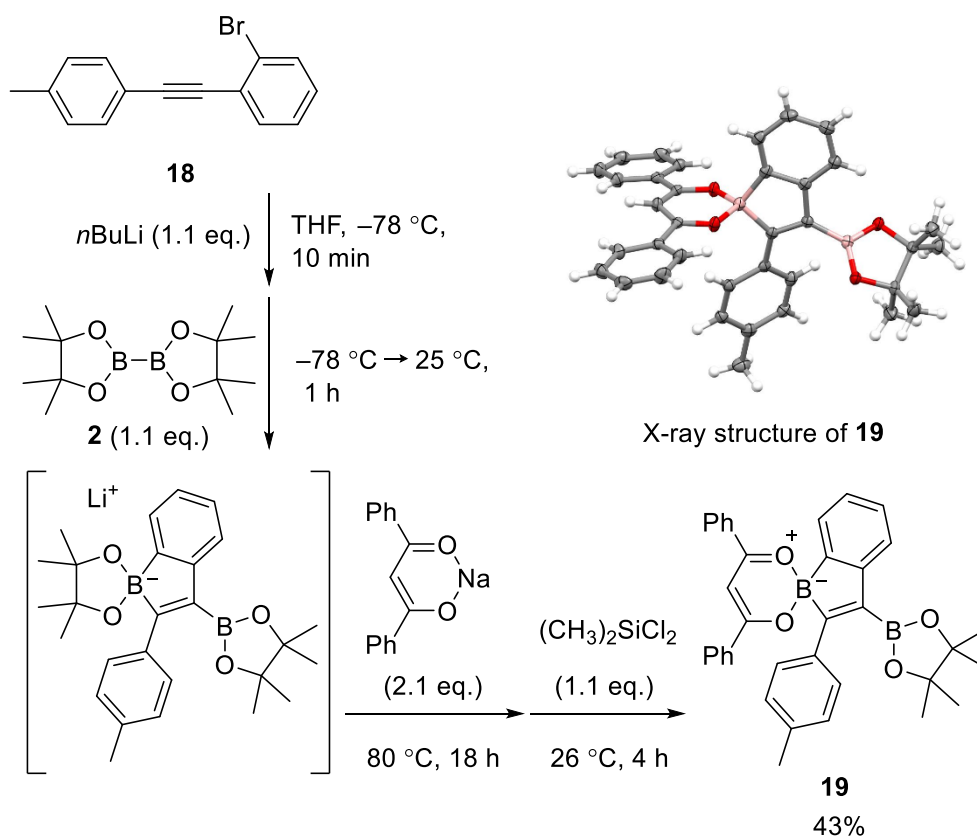


Scheme 3-8. 四配位ボレート中間体が生じる反応系の例

ここで、筆者は、トランスジホウ素化反応がアルキン **18** について同様に進行すれば、

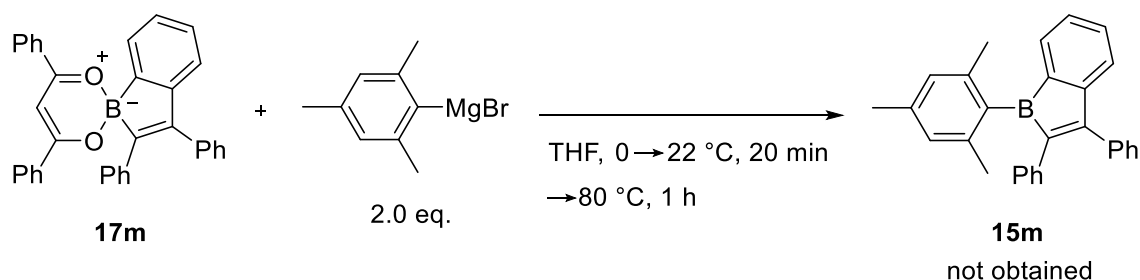
反応系でボラインデン骨格をもつボレートが生じると着想した(Scheme 3-9)。さらに、このボレートを四配位中性の形に変換すれば、ボラインデン骨格の 3 位にボリル基が置換した化合物に変換できるはずだ。

アルキン **18** を出発とし、リチオ化反応の後にジボロン **2** を添加すると、トランスジホウ素化反応が進行し、中間体ボレートが生じると考えられる。反応系にさらに 1,3-ジケトナートナトリウム塩を加えて加熱攪拌し、その後室温にてジメチルシリルジクロリドを添加すると、ボリルボラインデン誘導体 **19** を得た。化合物 **19** は、弱塩基性の水溶液による分液やシリカゲルカラムクロマトグラフィーの条件においても安定に存在した。化合物 **19** の構造は単結晶 X 線構造解析によって決定した。



Scheme 3-9. 3-ボリルボラインデン骨格を有するボリン酸エステル **19** の合成

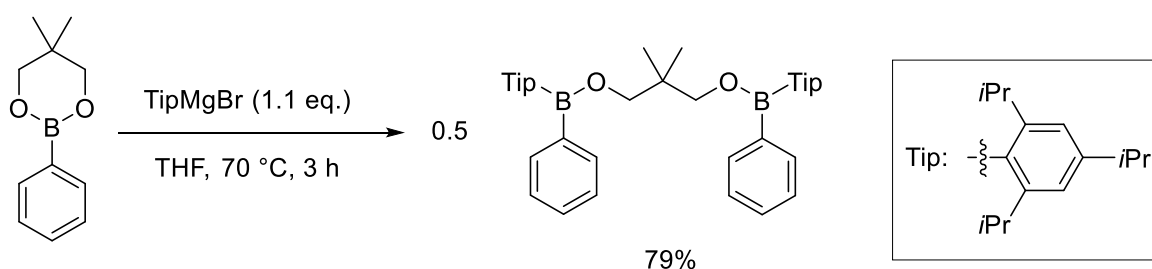
得られたボリン酸エステル **17m** について、*B*-アリーールボラインデン **15m** へ誘導可能であるか調査した。そこで、Scheme 3-10 に示す反応を試みたが、原料は消費せず、目的物を得ることはできなかった。



Scheme 3-10. *B*-アリールボラインデン合成の検討

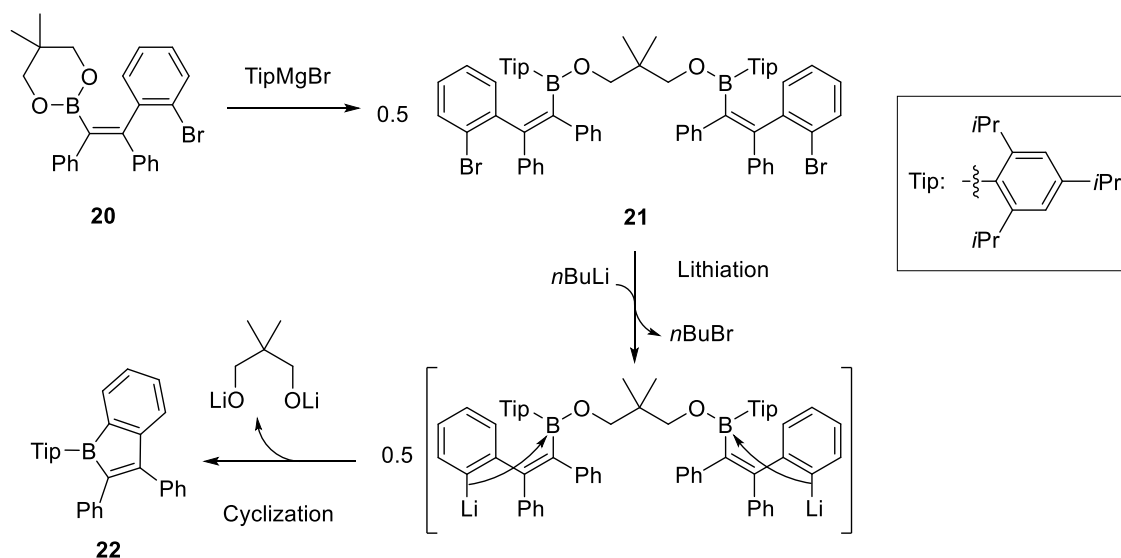
これまで、ボラインデン骨格を構築してから、ホウ素へアリール基を導入する合成手順に基づくルートを検討してきたが目的物の生成は認められなかった。そこで、逆の手順による合成ルートを新たに考えた。

山口らは、Scheme 3-11 に示す方法で、ボリン酸エステルを合成した³⁹。当該反応の原料のように、一般にアルコキシドの置換したボリン酸エステルは水に対して不安定であるが、かさ高い Tip 基(2,4,6-triisopropylphenyl group)によるホウ素の空の軌道を保護することで、水からの攻撃を抑制し、生成物を安定に単離していると考えられる。



Scheme 3-11. 安定なボリン酸エステルの単離例

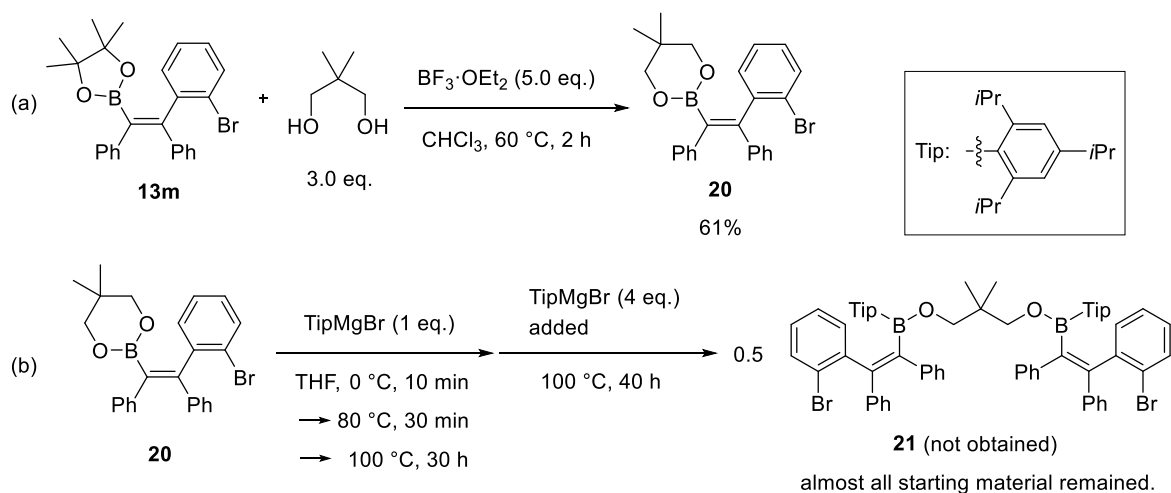
この手法を参考に、ボリン酸エステルを活用した *B*-アリールボラインデンの合成ルートを次のように考えた(Scheme 3-12)。まず、一段階目の反応により、上述のボリン酸エステルに対応する化合物 **21** を原料 **20** から合成し、単離する。続いて、ボリン酸エステル **21** をリチオ化し、続く環化反応によって、目的物 **22** を得るルートである。



Scheme 3-12. ボリン酸エステル **20** を活用した *B*-アリアルボラインデンの合成ルート

まず、既知の方法を用いて、ボロン酸エステル **13m** のピナコレート基をグリコレート基へ変換した(Scheme 3-13 (a))。

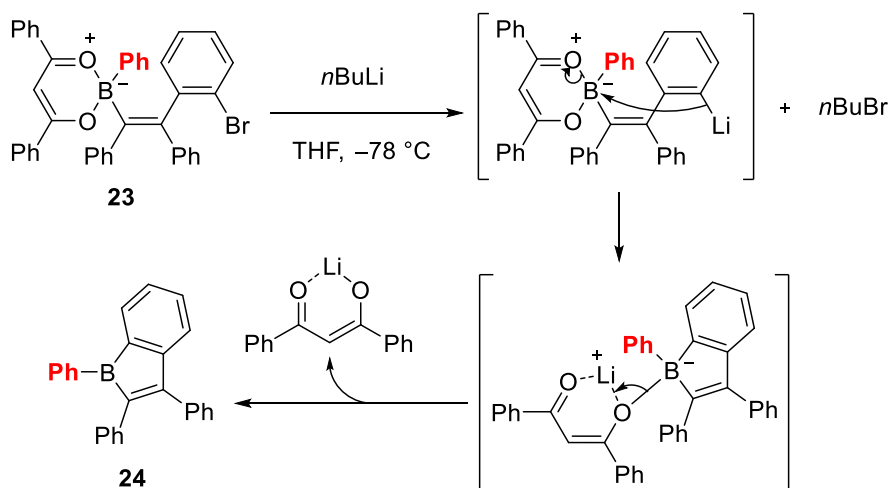
続いて、Grignard 反応剤 TipMgBr を用いて、Tip 基の導入を試みた(Scheme 3-13 (b))。しかし、原料はほとんど消費せず、目的のボリン酸エステルは全く得られなかった。



Scheme 3-13. (a) 原料 **20** の合成 (b) ボリン酸エステル **21** の合成実験

ここで、ボリン酸エステル **21** に対応する化合物が得られないことは、基質の立体構造に由来する問題であると判断し、反応条件の変更によって目的物が得られる可能性は低いと考え、このルートに基づく研究の進行は断念した。

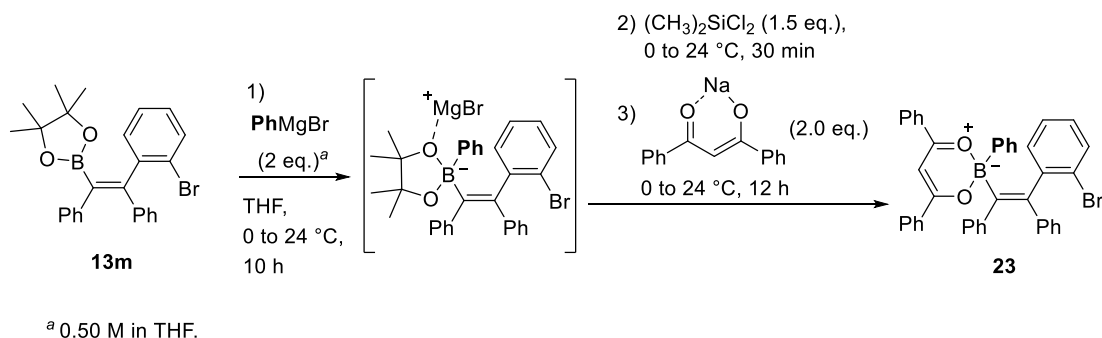
前述の通り、化合物 **17**, **19** は安定に単離することができたので、1,3-ジケトナートはボリン酸の保護基として働くといえる。そこで、ボリン酸エステル **21** の 1,3-ジケトナート類縁体を活用する合成法を考案した(Scheme 3-14)。ボリン酸エステル **23** をリチオ化し生じたリチウム種が、1,3-ジケトナートを脱保護しながら、ホウ素中心を攻撃し、ボラインデンのホウ素五員環部分を構築することを考えた。



Scheme 3-14. ボリン酸エステル **23** を用いる合成法

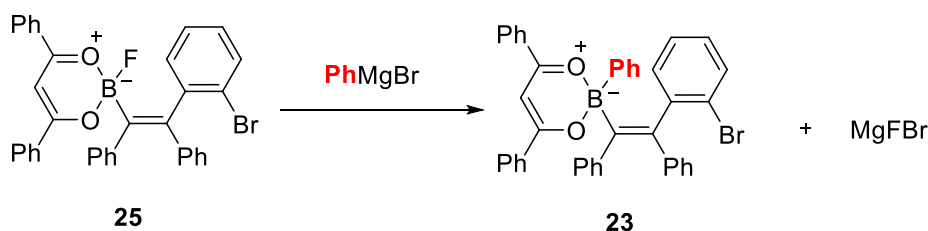
まず、ボリン酸エステル **23** の合成法として、Scheme 3-15 の方法による合成を検討した。この手法は、Scheme 3-7 ならびに Scheme 3-9 と同様の戦略に基づく。すなわち、ボロン酸エステルにアリール基を導入してから、ルイス酸でピナコール基を捕捉し、1,3-ジケトナートで保護をかける戦略である。

ところが、当反応条件において、目的のボリン酸エステル **23** は全く得られなかった。TLC による反応追跡から、フェニル基の導入段階は一部進行していることが明らかであったので、ピナコール基の捕捉と 1,3-ジケトナートによる保護の段階に大きな問題があると考えられた。反応後の粗生成物の TLC は煩雑であり、生成物の分析、定量は行っていないが、主として原料であるボロン酸エステル **13m** が回収された。問題の原因として考えられるのは、ボレーートのカウンターカチオンがマグネシウムであること、あるいは反応基質の立体あるいは電子的な要因により、ピナコール基の捕捉と 1,3-ジケトナートによる保護が望みどおりに進行しないことである。そこで、別の方針を立てることにした。



Scheme 3-15. ボリン酸エステル **23** の合成検討

続いて、前述のアリール基をホウ素に導入してから 1,3-ジケトナートで保護する手順を逆転し、1,3-ジケトナートがあらかじめホウ素に配位した錯体へフェニル基を導入する手順を試すことにした。すなわち、Scheme 3-16 に示すように、フッ化ホウ素錯体 **25** にフェニル基を導入することで目的のボリン酸エステル **23** を合成する方法を考えた。

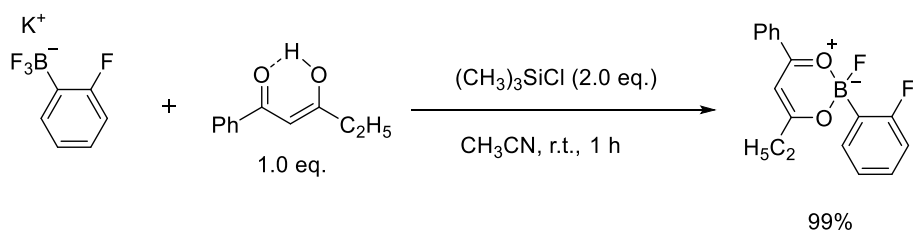


Scheme 3-16. フッ化ホウ素錯体 **25** を用いるボリン酸エステル **23** の合成計画

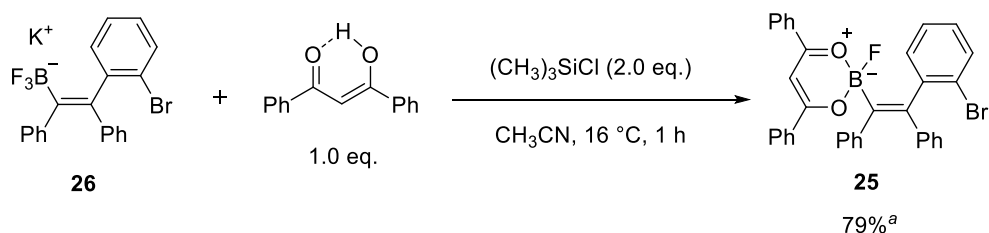
ボロン酸エステル **25** のような、1,3-ジケトナート、フルオリド、アリール基を配位子にもつ中性四配位ホウ素錯体は合成の報告例がある(Scheme 3-17(a))⁴⁰。ボロン酸の誘導体の一種である、トリフルオロボレートカリウム塩と 1,3-ジケトンの混合溶液へルイス酸としてトリメチルシリルクロリド($(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$)を添加すると当該錯体が生成することが知られている。これを参考にして、トリフルオロボレートカリウム塩 **26** を原料とし、同様の反応を行うと、ボロン酸エステル **25** を合成することができた。(Scheme 3-17(b))。

ここで、Scheme 3-16 で示した合成計画のような、1,3-ジケトナートホウ素錯体のフルオリドをアリール基に変換する反応は報告例がない。そこで、まず、Scheme 3-18 に示すように、より単純な構造をもつ基質を原料としたモデル実験を行い、Scheme 3-16 で示した合成計画の妥当性を考える材料にした。

(a) Reported work



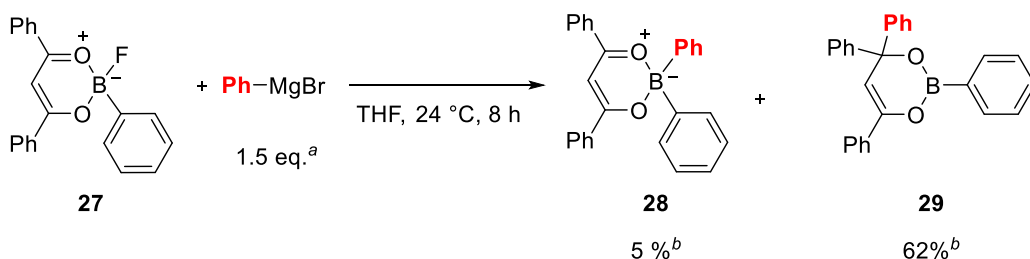
(b)



^a Isolated yield by recrystallization from CH₂Cl₂ and Et₂O and silica-gel column chromatography of a residue of the recrystallization.

Scheme 3-17. (a) フルオリドを配位子にもつボロン酸エステルの合成報告例

(b) ボリン酸エステル **25** の合成



^a 0.5 M in THF solution. ^b Determined by ¹H NMR analysis using dimethylsulfone as an internal standard.

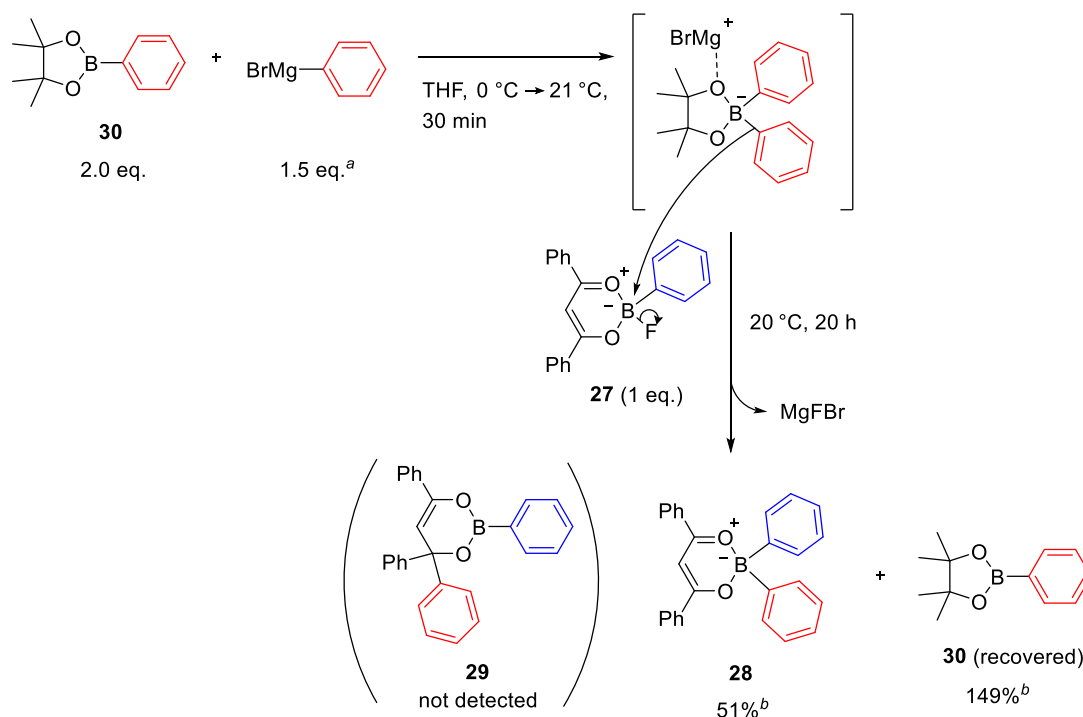
Scheme 3-18. ボロン酸エステル **27** のフェニル化反応

ボロン酸エステル **27** に対して Grignard 反応剤 PhMgBr を作用させると、ホウ素上にフェニル基が導入されたボリン酸エステル **28** が 5%、1,3-ジケトナートのカルボニル炭素にフェニル基が導入されたボロン酸エステル **29** が 62%の収率で得られた。結局、主生成物は望まないカルボニル炭素へのフェニル化によって生じており、目的のボリン酸エステルの生成は低収率にとどまった。

この望まない反応は、基質 **27** よりも炭素置換基の大きな基質 **25** では、より優先して起こることが予想されたので、まず、基質 **27** に対して目的のホウ素へのフェニル基

導入の手法を探索することにした。

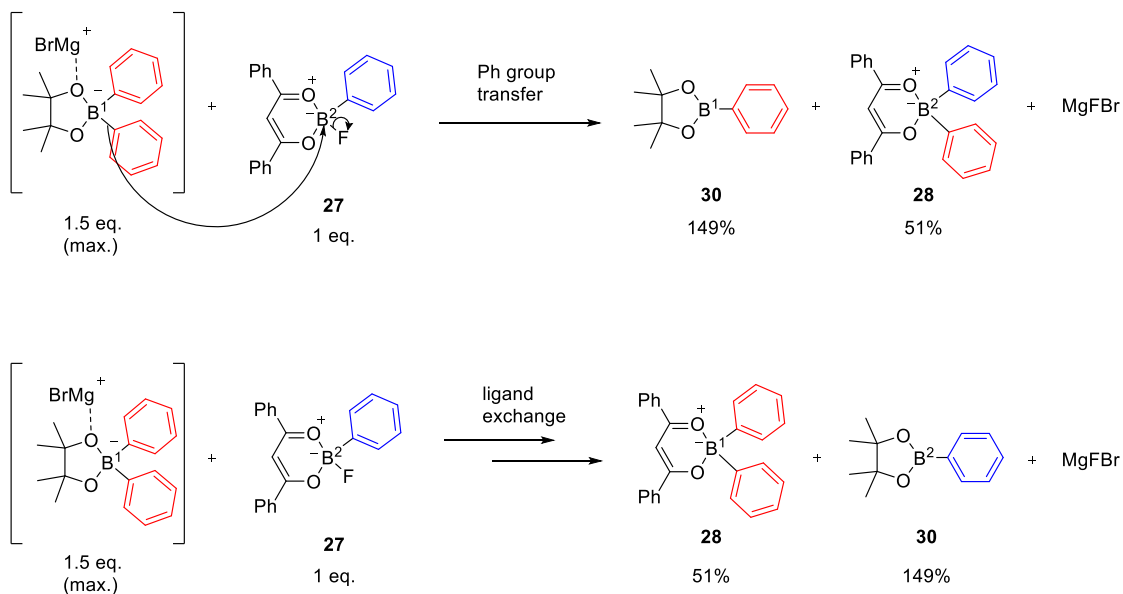
そこで、Grignard 反応剤の代わりとして、求核剤としてのボレートに着目し、Scheme 3-19 の反応を試みた。PhBpin (**30**)に対して、Grignard 反応剤を作用させることで、ボレート種を発生させ、錯体 **27** のホウ素上へフェニル基を移動させる方針である。幸運なことに、当反応系においては、生成物 **29** は全く生成せず、51%の収率で目的のボリン酸エステル **28** が生成した。



^a 0.5 M in THF solution. ^b Based on compound **27**. Determined by ¹H NMR analysis using dimethylsulfone as an internal standard.

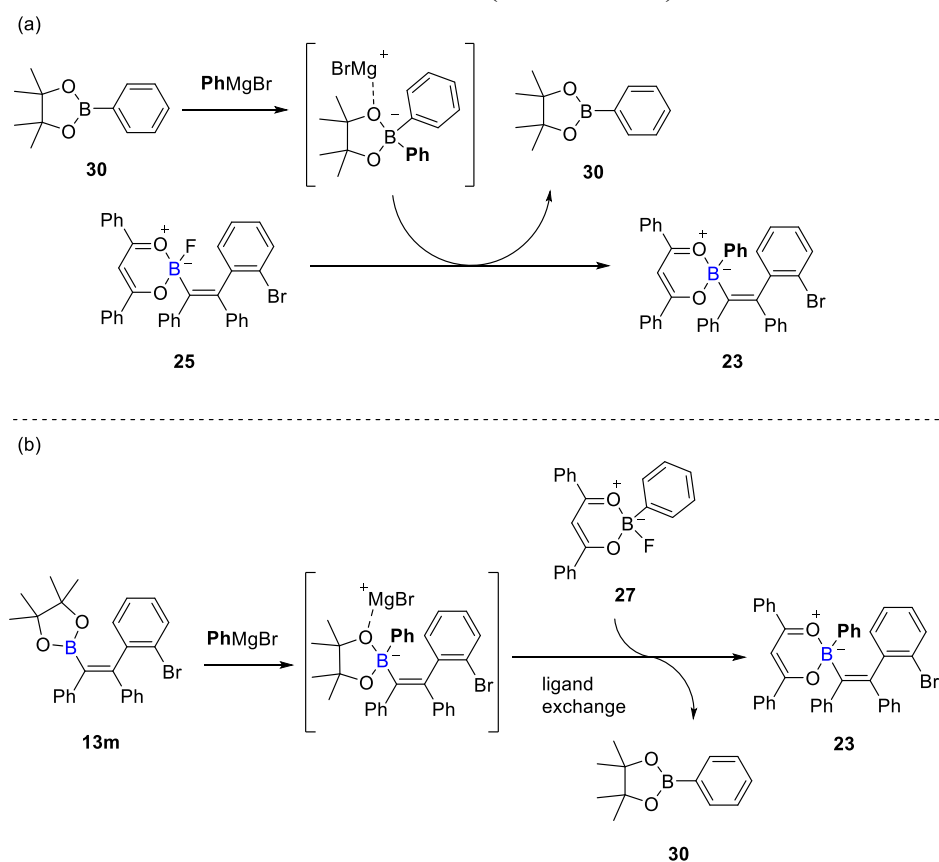
Scheme 3-19. ボレート求核剤を用いる化合物 **27** のフェニル化反応

ここで、改めて化合物 **28** の生成機構を考えると、二通りの機構が考えられることに気がついた。一つは、当初の想定通り、ボレート上のフェニル基が錯体 **27** に移動する機構である(Scheme 3-20 上段)。もう一つは、ボレート上のピナコレート配位子が、錯体 **27** 上の 1,3-ジケトナートと配位子交換することにより、錯体 **28** が生成する機構である(Scheme 3-20 下段)。



Scheme 3-20. ボリン酸エステル **28** の生成機構

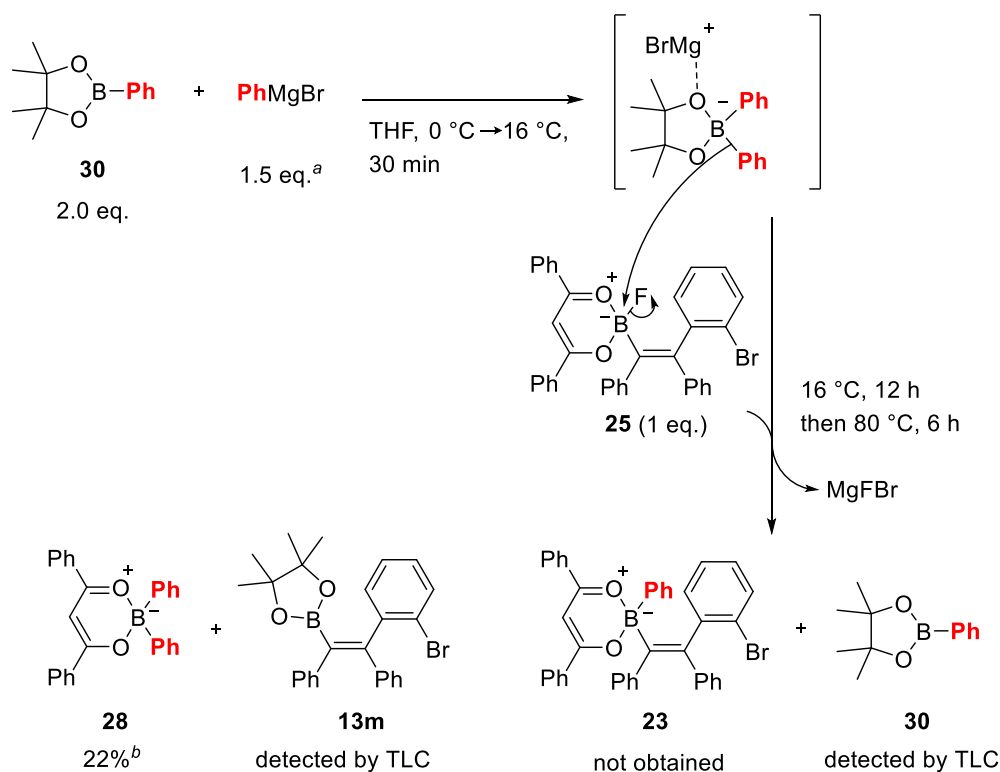
これら二つの機構による反応が起こりうると仮定すると、実際の目的物 **23** を得るためには、二つの合成法を考えることができる(Scheme 3-21)。



Scheme 3-21. ボリン酸エステル **23** の合成法

一つ目の合成法は、ボレート求核剤からフェニル基を錯体 **25** へ移動させることで目的物 **23** を得るものである(Scheme 3-21(a))。一方、二つ目の合成法は、化合物 **13m** と Grignard 反応剤 PhMgBr から生じるボレート中間体と、1,3-ジケトナート錯体との間で配位子交換をさせ、目的物 **23** を得るというものである(Scheme 3-21(b))。

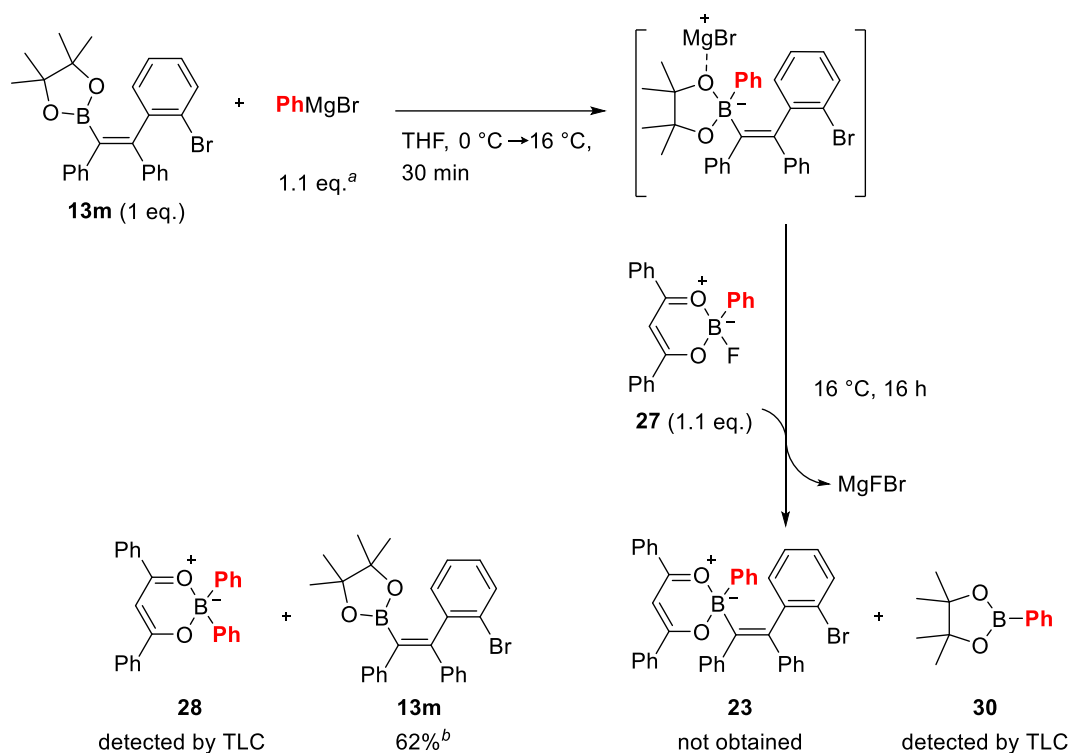
まず、前者の反応による合成を検討した(Scheme 3-22)。結果、全く目的物 **23** は得られず、主生成物として得られたのは、化合物 **28** (22%)と化合物 **13m**、化合物 **30** であった。よって、本系では、狙いに反して、Scheme 3-21(b)に示した反応に相当するボレートと 1,3-ジケトナート錯体間のピナコレートと 1,3-ジケトナートの配位子交換が主に起こっていると分かった。



^a 0.5 M in THF solution. ^b Based on compound **25**. Determined by ¹H NMR analysis using dimethylsulfone as an internal standard.

Scheme 3-22. フェニル基の移動による化合物 **23** の合成検討

一方、後者の反応による合成も試みた(Scheme 3-23)。本系においても、全く目的物 **23** は得られず、主生成物として得られたのは、化合物 **28** と化合物 **13m**、化合物 **30** であった。よって、狙いに反して、Scheme 3-21(a)に示した反応に相当する、ボレートから化合物 **27** へのフェニル基の移動が主に起こっていると分かった。



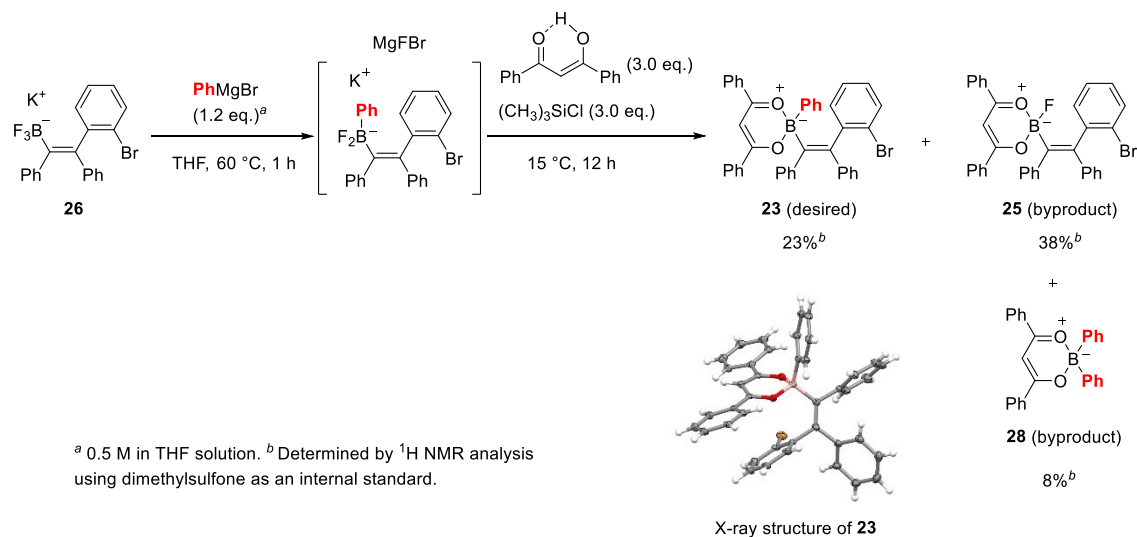
^a 0.5 M in THF solution. ^b Based on compound **13m**. Determined by ¹H NMR analysis using dimethylsulfone as an internal standard.

Scheme 3-23. 配位子交換による化合物 **23** の合成検討

上記の二つの実験(Scheme 3-22, Scheme 3-23)に共通して、目的のボリン酸エステル **23** が得られずに、反応後の混合物の主成分が化合物 **13m**, **28**, **30** であることから、本反応系では、Scheme 3-20 において可能性として示した「フェニル基の移動による反応」と「ピナコレートと 1,3-ジケトナートの配位子交換による反応」はともに起こり得ると見当がついた。そして、目的のボリン酸エステル **23** が収率よく得られないのは、この化合物の三つの配位子である、1,3-ジケトナートとフェニル基、アルケニル基がホウ素中心に配位するには立体的に混雑しており、可逆的な配位子交換反応の中で、より安定な化合物 **13m**, **28**, **30** へ落ち着いてしまうからであると予想した。特にピナコレートはジオールの中でも極めて安定なボロン酸エステルを生成することから、本系の問題はピナコレートの存在にあると考えた。

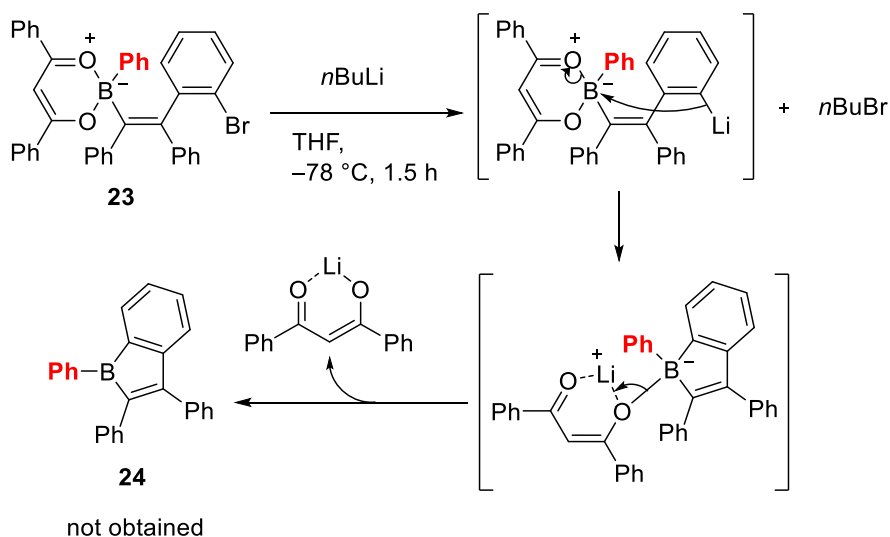
ここで、ピナコレート配位子の存在しない反応系の設計にあたって、トリフルオロボレート塩 **26** を原料として用い、目的の化合物 **23** を得る方法を着想した(Scheme 3-24)。これは、Scheme 3-17 で示したボロン酸エステル **25** の合成を応用した手法である。まず、原料 **26** と Grignard 反応剤 PhMgBr を反応させた。続いて、系中にジフルオロモノフェニルボレート中間体が生じたと考えられるタイミングで、1,3-ジケトナートおよびテ

トラメチルシランで処理することで、目的物 **23** が 23% の収率で生成した。目的物 **23** の構造は単結晶 X 線構造解析によって確認できた。



Scheme 3-24. 原料 **26** を用いる化合物 **23** の合成

最後に、得られたボリン酸エステルを *n*-ブチルリチウムでリチオ化することで目的物の *B*-フェニルボラインデン **24** を合成することを試みた(Scheme 3-25)。残念ながら、目的物の単離には至らず、粗生成物は複雑な混合物となった。目的の化合物 **24** を得るためには、各生成物の構造決定を行い、それを踏まえ、さらなる反応条件や単離方法の検討が必要である。



Scheme 3-25. 化合物 **24** の合成検討

第四節 結論

ボラインデン骨格をもつボレート種は、水によって容易に 5 員環が開環してしまうが、本章の研究で見出した、ジメチルシリルジクロリドによるボレート上のピナコレートの捕捉とつづく 1,3-ジケトナートによる保護により、ボラインデン骨格を空気下で安定に保つことができる。

目標であった *B*-アリールボラインデン誘導体の合成は、本論文に関わる研究の範囲では叶わないが、1,3-ジケトナートをボリン酸の保護基として活用することで、今後新たな合成ルートが生まれる可能性は十分にある。

第五節 今後の展望

最終的な目的物である *B*-アリールボラインデンまで誘導を達成したい。さらに、得られた化合物の光物性や電気化学的物性の調査を行い、報告されているボロール系化合物と比較しながら、*B*-アリールボラインデンの特徴について議論したいと考えている。

特に、本章で検討したジボリルアルケンを経由するルートが確立すれば、既知の手法³⁶では合成の困難であろう、異なる二つの置換基を有するボラインデン誘導体の合成が可能になると考えられる。

さらに、本章の研究では、*B*-アリールボラインデンの合成を目指す過程で、ボロン酸と比べると一般に不安定であるボリン酸の誘導体の合成、単離法の探求をしてきた。今後、1,3-ジケトナートをボリン酸の保護基としてさらにうまく扱えるようになれば、合成の比較的難しいボリン酸の合成が可能になると考えている。

第四章 総括

第二章では、「ルテニウム錯体とフェノキシドが協奏的に触媒するアルキンのジホウ素化反応の開発」についてまとめた。これまでにさまざまな遷移金属によるアルキンのジホウ素化反応は知られているが、ルテニウム触媒による反応系はこれまで存在せず、本研究で見出した系が初めての例である。反応の進行に必要な塩基触媒としてはフェノキシドが適切であり、ルテニウム触媒と協奏して反応触媒することを実験的に示した。

第三章では、「置換ボラインデンの合成」について述べた。第二章で開発した反応の生成物であるジボリルアルケンの合成化学的価値の探求をきっかけとして、ボラインデン誘導体の合成に取り組んだ。その過程で、1,3-ジケトナートを用いると、ボラインデン骨格を空気下で安定に保つことができることが明らかになった。

ヒドロホウ素化反応やジホウ素化反応といった不飽和結合に対する付加反応によって B—C 結合を形成する手法が、有機ホウ素化合物の合成法として有用であることはかねてから明らかであるが、特にアルキンへのホウ素付加反応で生じるボリルアルケンの使い道は、鈴木宮浦カップリング反応による炭素置換基への変換に限られていたように感じる。

本研究で得られた結果が、ボリルアルケンの有機合成化学における新たな可能性を少しでも示せていたら幸いである。

第五章 実験項

1. 実験操作に関する一般的事項

すべての反応は、よく洗浄した磁気撹拌子とガラス器具をフレイムドライによって乾燥してから用い、アルゴン雰囲気下で行った。反応に用いた原料は、市販のものあるいは一般的な合成法に従って調製したものである。融点測定には、Yanaco MP-500D を特に校正は行わずに使用した。 ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ^{11}B NMR スペクトル (それぞれ400、100、128 MHz) はすべてBruker Avance III HD 400の分光器により取得した。 ^1H NMR測定および $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR測定では、テトラメチルシランTMS (0 ppm)と重クロロホルム CDCl_3 (77.0 ppm)を化学シフトの内部標準としてそれぞれ用いた。 ^{11}B NMRについては三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体 $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ (0 ppm)を化学シフトの外部標準として用いた。含ホウ素化合物について、ホウ素に隣接する炭素の $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 信号は、四極子緩和により観測されなかった。 ^{19}F NMRについては、ヘキサフルオロベンゼン C_6F_6 (-164.9 ppm)を化学シフトの外部標準として用いた。NMRピークの多重度は次に示す略号を用いて表す。s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, and m = multiplet。高分解能マスペクトルは、エレクトロスプレーイオン化法(electrospray ionization, ESI法)により、LTQ Orbitrap (XL Thermo Fisher Scientific)を用いて取得した。分取シリカゲルカラムクロマトグラフィーは、KANTO CHEMICAL CO., INC. Silica Gel 60 N (spherical, neutral) 63–210 μm を用いて実施した。薄層クロマトグラフィー(TLC)は、Merck 25 TLC silica gel 60 F254 aluminum sheetsを用いて行った。

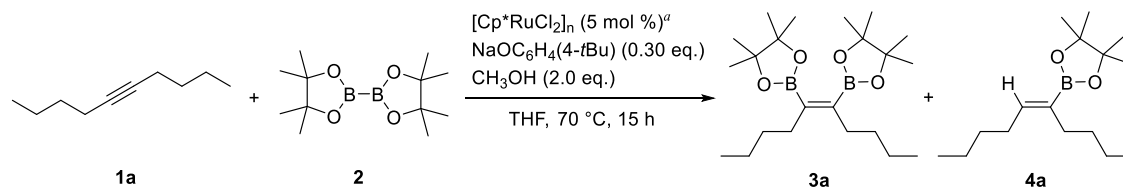
2. ホウ酸担持シリカゲルの調製

一般に、ボロン酸エステルなどの三配位ホウ素化合物は、シリカゲルへの吸着が激しく、通常のシリカゲルカラムクロマトグラフィーによる分取を行うと回収率が悪い。ここで、通常のシリカゲルの代わりにホウ酸担持シリカゲルを用いると、吸着による回収率低下を抑えることが可能であることが知られている⁴¹。これを参考にして、本研究では適宜、化合物の精製にホウ酸担持シリカゲルを用いた。ホウ酸担持シリカゲルの調製は次のようにして行った。

フラスコにホウ酸 55 g を入れ、エタノール 1.1 L を注ぎ、撹拌してホウ酸をすべて溶かした。続いて、溶液の撹拌を続けながら、市販のシリカゲル(KANTO CHEMICAL CO., INC. Silica Gel 60 N (spherical, neutral) 63–210 μm) 300 g を加えた。1 時間撹拌した後、混合物をカラム管に充填してシリカゲルが乾燥しないようにろ過した。その後 1.2 L のエタノールを上から流して洗浄し、エタノールをすべて排出したら、シリカゲルを回収し、ロータリーエバポレーター(約 30 mmHg、60 °C、1.5 h)で残りのエタノールを

留去、乾燥した。

3. ルテニウム触媒を用いるジボウ素化反応の実験操作

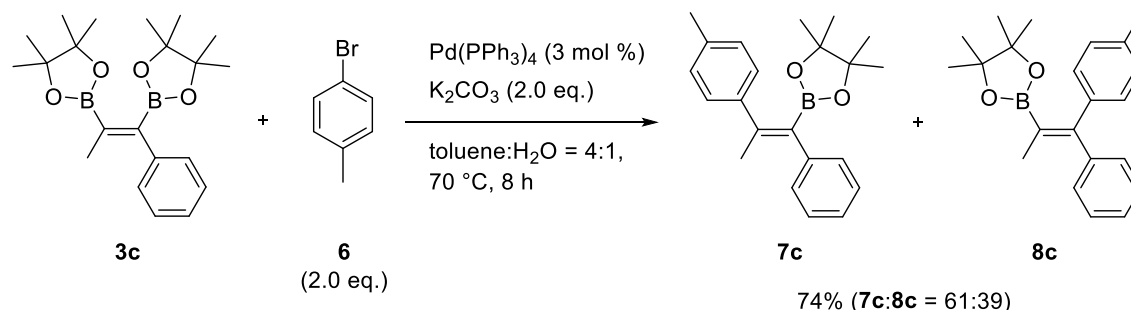


^a Ru basis.

フレイムドライにより乾燥した 30 mL シュレンク管に[Cp^{*}RuCl₂]_n (15.4 mg, 0.050 mmol)と NaOC₆H₄(4-*t*Bu) (51.7 mg, 0.30 mmol)、THF (1.0 mL、凍結脱気、4ÅMS で処理)をグローブボックス内(アルゴン雰囲気)で混合して密閉した。続いて、この混合溶液を 70 °C のオイルバスに浸け、一時間攪拌した。一度室温(ca. 20°C)に戻し、ビスピナコレートジボロン **2** (508 mg, 2.0 mmol)と 5-デシン **1a** (0.18 mL, 1.0 mmol)、超脱水メタノール (81 μL, 2.0 mmol)を加えた。反応系を 70 °C のオイルバスに浸けて加熱した。反応終了後、内容物を CH₂Cl₂ でフラスコへ移し、溶媒留去した。残渣を CH₂Cl₂ で抽出し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した(25 g シリカゲル、展開溶媒 EtOAc/hexane = 1:50 を使用した)。無色のオイル状化合物 **3a** (308 mg, 79%)と無色のオイル状化合物 **4a** (16.0 mg, 6%)を得た。

他のジボリルアルケン **3b–3o** については、Table 2-7 に記載の条件下、上記の操作と同様の手順にてそれぞれ合成した。なお、化合物 **3a**、**3b** 以外のジボリルアルケン **3c–3o** は TLC 上で目立ったテーリングが見られたので、市販のシリカゲルを用いるクロマトグラフィーでは、目的物が収率よく得られないと考えられた。そのため、ホウ酸をあらかじめ担持させたシリカゲル⁴¹を用いてクロマトグラフィーにより分離精製を行った。

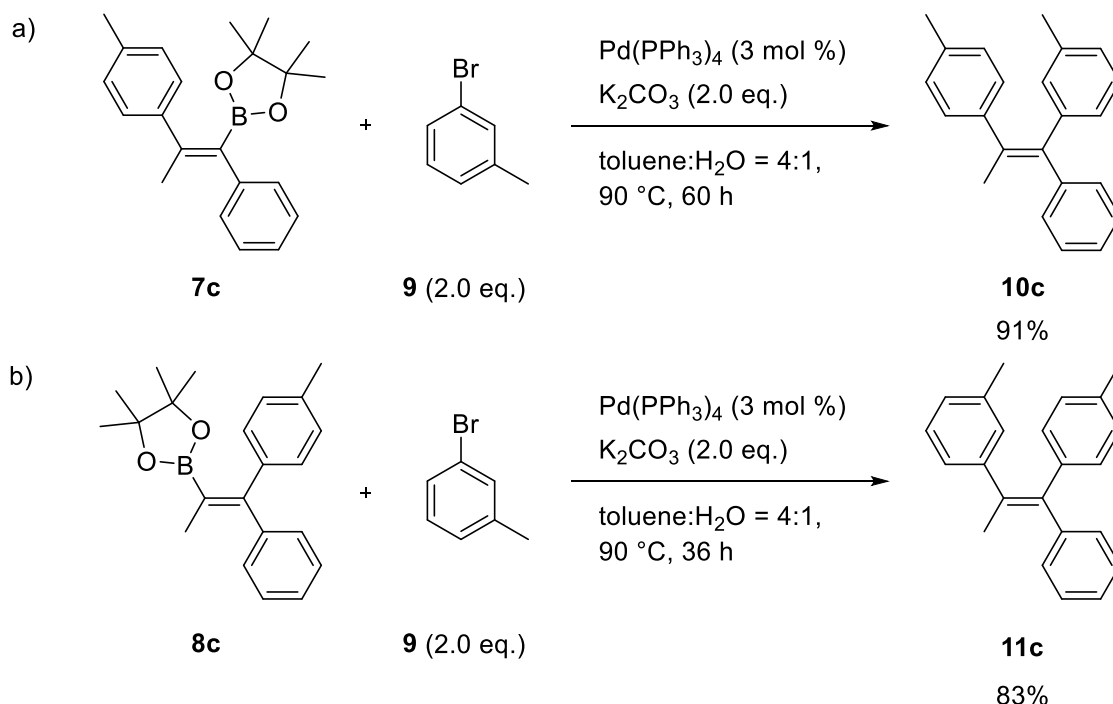
4. 鈴木宮浦カップリングによるモノボリルアルケン合成



フレイムドライにより乾燥した 30 mL シュレンク管に、トルエン(0.10 mL)と 4-ブロモトルエン **6** (171 mg, 1.0 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (17.3 mg, 0.015 mmol)を入れ、攪拌した。続

いて、ジブromoアルケン **3c** (185.1 mg, 0.50 mmol)をバイアルにはかりとり、これを計 0.30 mL のトルエンで洗い込みながら加えた。さらに、水 (0.10 mL)と K_2CO_3 (138.2 mg, 1.0 mmol)を加えた。反応系を 70 °C のオイルバスで 8 時間加熱、撹拌した。これを室温へ戻し、酢酸エチル 30 mL と水 30 mL で分液操作を行い、水層は酢酸エチル 30 mL で二度抽出した。有機層を合わせ、硫酸ナトリウムによる乾燥後、ろ過により得られた溶液を濃縮した。得られた粗生成物へ内部標準としてトリメトキシベンゼンを 22.0 mg 加え、均一なジクロロメタン溶液とし、 1H NMR 測定による収率決定を行ったところ、化合物 **7c**, **8c** の合計収率および比率は 74% (**7c**, **8c** = 61:39)であった。これらの位置異性体は、HPLC によって分取し、キャラクタリゼーションおよび続く反応の原料に用いた。

5. 鈴木宮浦カップリングによる四置換アルケン合成

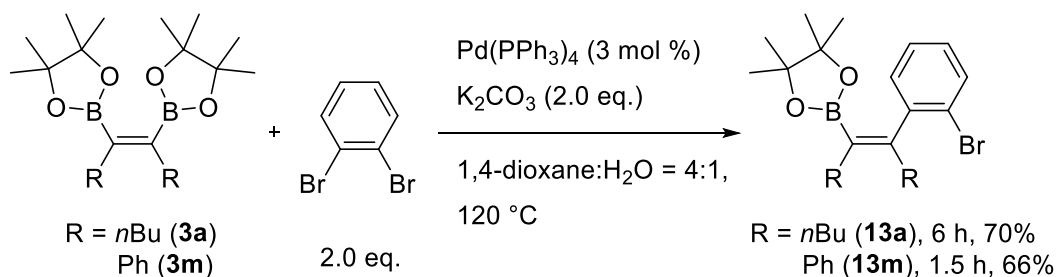


a) フレームドライにより乾燥したマイクロチューブ (0.5 cm 径×5 cm)に、 $Pd(PPh_3)_4$ (3.5 mg, 3 μ mol)と 3-ブロモトルエン(24.3 μ L, 0.20 mmol)、 K_2CO_3 (138.2 mg, 1.0 mmol)を入れた。ポリルアルケン **7c** (33.4 mg, 0.10 mmol)をバイアルにはかりとり、これを計 0.20 mL のトルエンで洗い込みながら反応系に加え、さらに、水 (50 μ L)を入れて密閉した。反応系を 90 °C のオイルバスで 60 時間加熱、撹拌した。これを室温へ戻し、酢酸エチル 3 mL と水 1 mL で分液操作を行い、水層は酢酸エチル 3 mL で二度抽出した。有機層を合わせ、硫酸ナトリウムによる乾燥後、デカンテーションにより得られた溶液を濃縮した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (1.0 g シリカゲル、展

開溶媒 EtOAc/hexane = 1:60 を使用)で精製し、無色のオイル状化合物 **10c** (27.2 mg, 91%)を得た。

b) ボリルアルケン **8c** を基質として、上記 a と同様に操作を行った。反応は 36 時間行い、精製時の展開溶媒は EtOAc/hexane = 1:50 を使用した。白色の固体化合物 **11c** (24.7 mg, 83%)を得た。

6. 鈴木宮浦カップリング反応によるモノボリル(2-ブロモアール)アルケンの合成



・化合物 **13a** の合成

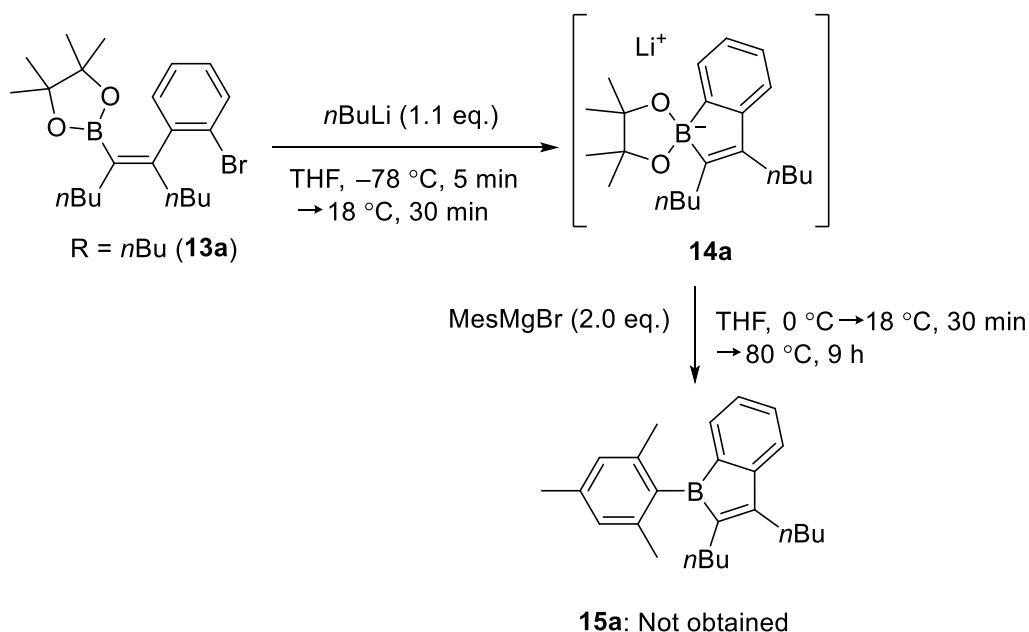
ジボリルアルケン **3a** (392.2 mg, 1.0 mmol)をバイアルに量りとり、計 2.0 mL の 1,4-ジオキサンで洗い込みながら、30 mL シュレンク管へ移した。つづいて、水 (0.50 mL) と 1,2-ジブロモベンゼン (0.24 mL, 2.0 mmol)を加えた。凍結脱気を行ったのち、Pd(PPh₃)₄ (34.7 mg, 0.030 mmol)と K₂CO₃ (276.3 mg, 2.0 mmol)を加え、攪拌した。反応系を 120 °C のオイルバスで 6 時間加熱した。これを室温へ戻し、酢酸エチル 10 mL と水 5 mL で分液操作を行い、水層は酢酸エチル 10 mL で二度抽出した。有機層を合わせ、硫酸ナトリウムによる乾燥後、ろ過により得られた溶液を濃縮した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (シリカゲル 50 g、展開溶媒 EtOAc/hexane = 1:40 を使用)で精製し、無色のオイル状化合物 **13a** (295.7 mg, 70%)を得た。

・化合物 **13m** の合成

フレイムドライにより乾燥した 30 mL シュレンク管にジボリルアルケン **3m** (1.19 g, 2.75 mmol)を入れ、1,4-ジオキサン 5.5 mL を入れ、攪拌した。つづいて、1,2-ジブロモベンゼン (0.65 mL, 5.5 mmol)と Pd(PPh₃)₄ (92.4 mg, 0.08 mmol)、K₂CO₃ (760.0 mg, 5.5 mmol)、水 (1.3 mL)を加えた。反応系を 120 °C のオイルバスで 1.5 時間加熱した後、室温へ戻した。ジクロロメタン 50 mL と水 50 mL で分液操作を行い、水層はジクロロメタン 10 mL で二度抽出した。有機層を合わせ、硫酸ナトリウムによる乾燥後、ろ過により得られた溶液を濃縮した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ホウ酸担持シリカゲル ⁴¹10 g、展開溶媒 EtOAc/hexane = 1:50 を使用)で分離し、

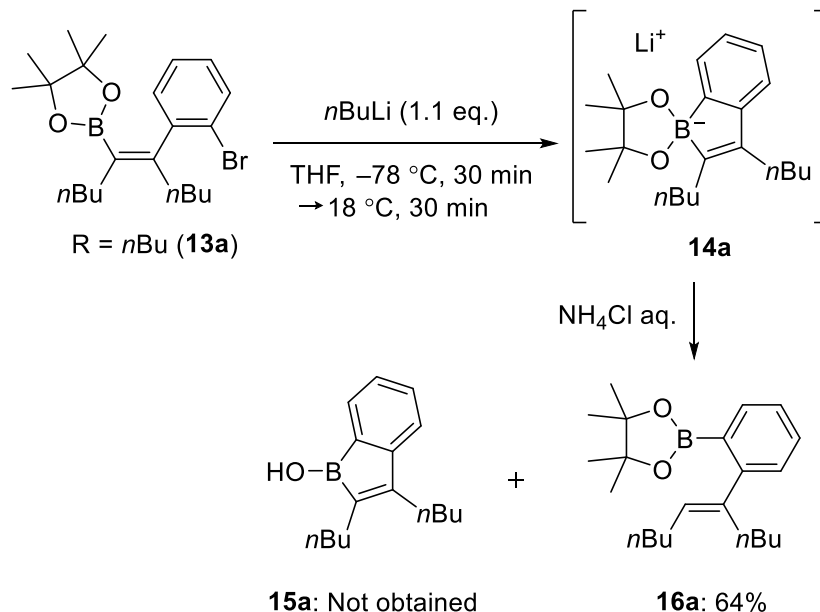
さらにベンゼン、ヘキサンを用いた再結晶を二度行うことで、化合物 **13m** (計 834.9 mg, 66%) を無色の結晶として得た。

7. *B*-アリールボラインデン合成の検討



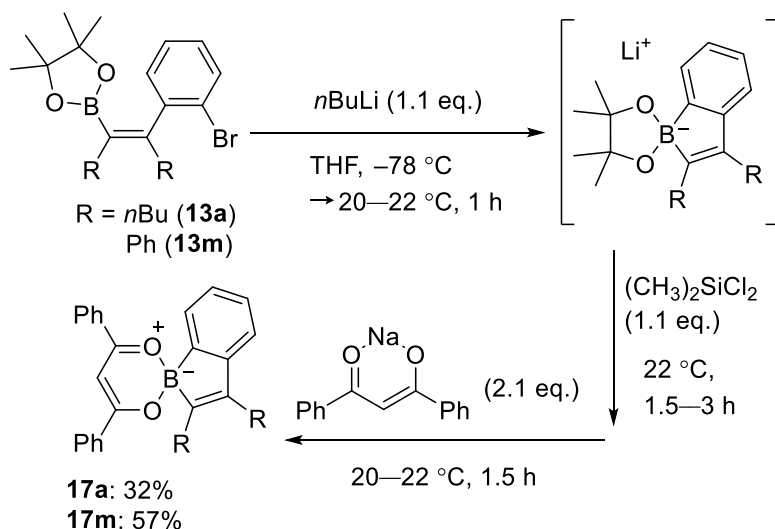
フレイムドライにより乾燥した 30 mL シュレンク管にボリルアルケン **13a** (84.2 mg, 0.20 mmol) と THF 0.80 mL を入れ、攪拌した。これを $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ へ冷却したのち、*n*-BuLi 2.0 M シクロヘキサン溶液 (0.12 mmol, 0.24 mL) を滴下した。5 分後に室温 ($18\text{ }^{\circ}\text{C}$) へ戻し、30 分間攪拌した。つづいて、反応系を氷浴に浸け、MesMgBr 1 M THF 溶液 (0.40 mL, 0.40 mmol) を滴下し、室温 ($18\text{ }^{\circ}\text{C}$) へ戻した。20 分攪拌した後、 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ オイルバスで 9 時間加熱した。室温へ戻し、ヘキサン 5 mL と水 5 mL で分液操作を行い、水層はヘキサン 5 mL で二度抽出した。有機層を合わせ、硫酸ナトリウムによる乾燥後、ろ過により得られた溶液を濃縮した。反応途中の TLC 分析や得られた粗生成物の ^1H NMR 測定から、目的物 **15a** が生成していないことが分かった。

8. ボリン酸 **15a** 合成の検討とボロン酸エステル **16a** の単離



フレイムドライにより乾燥した 30 mL シュレンク管にボリルアルケン **13a** (84.2 mg, 0.20 mmol)と THF 0.80 mL を入れ、攪拌した。これを $-78\text{ }^\circ\text{C}$ へ冷却したのち、*n*-BuLi 2.0 M シクロヘキサン溶液 (0.24 mL, 0.12 mmol)を滴下した。30 分後に室温($18\text{ }^\circ\text{C}$)へ戻し、30 分間攪拌した。つづいて、飽和塩化アンモニウム水溶液 1 mL を加えてクエンチし、酢酸エチル 5 mL を用いて計三回の抽出操作を行った。有機層を合わせて、硫酸ナトリウムによる乾燥した後、ろ過により得られた溶液を濃縮した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (シリカゲル 5 g、展開溶媒 EtOAc/hexane = 1:40 を使用)で分離し、化合物 **16a** (43.7 mg, 64%)を無色のオイルとして得た。なお、粗生成物の TLC ならびに ^1H NMR を分析したが、化合物 **15a** の生成は確認できなかった。

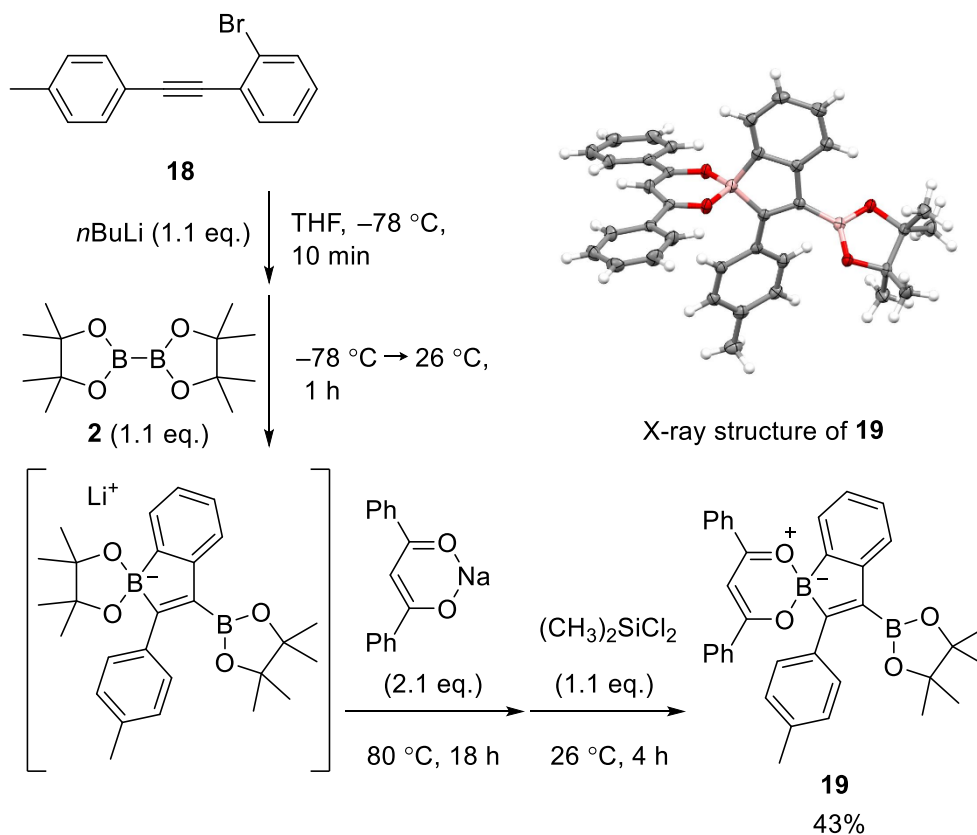
9. 化合物 **17a**, **17m** の合成



[化合物 **17a** の合成] フレームドライにより乾燥した 30 mL シュレンク管にボリルアルケン **13a** (210.6 mg, 0.50 mmol)と THF 2.0 mL を入れ、攪拌した。これを $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ へ冷却したのち、*n*-BuLi 1.85 M シクロヘキサン溶液 (0.30 mL, 0.55 mmol)を滴下した。20 分後に室温 ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$)へ自然に戻し、1 時間攪拌した。反応系を氷浴に浸し、ジクロロジメチルシラン $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ (66 μL , 0.55 mmol)を滴下した。室温 ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$)へ戻して 1.5 時間攪拌した後、1,3-ジフェニル-1,3-ジケトナートナトリウム塩 (258.6 mg, 1.05 mmol)を加え、1.5 時間攪拌した。反応後の混合物について、ジクロロメタン 15 mL と水 15 mL を用いて分液操作を行い、水層はジクロロメタン 15 mL で二度抽出した。有機層を合わせ、硫酸ナトリウムによる乾燥後、ろ過により得られた溶液を濃縮した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (シリカゲル 25 g、展開溶媒 EtOAc/hexane = 1:6 を使用)で分離し、化合物 **17a** (76.1 mg, 32%)を赤色のオイルとして得た。

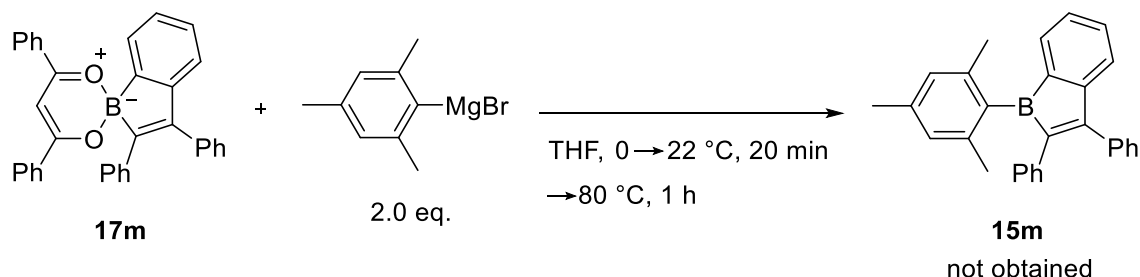
[化合物 **17m** の合成] フレームドライにより乾燥した 30 mL シュレンク管にボリルアルケン **17m** (231.6 mg, 0.50 mmol)と THF 2.0 mL を入れ、攪拌した。これを $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ へ冷却したのち、*n*-BuLi 1.85 M シクロヘキサン溶液 (0.30 mL, 0.55 mmol)を滴下した。20 分後に室温 ($22\text{ }^{\circ}\text{C}$)へ自然に戻し、1 時間攪拌した。反応系を氷浴に浸し、ジクロロジメチルシラン $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ (66 μL , 0.55 mmol)を滴下した。室温 ($22\text{ }^{\circ}\text{C}$)へ戻して 3 時間攪拌した後 1,3-ジフェニル-1,3-ジケトナートナトリウム塩 (258.6 mg, 1.05 mmol)を加え、1.5 時間攪拌した。反応後の混合物について、ジクロロメタン 15 mL と水 15 mL を用いて分液操作を行い、水層はジクロロメタン 15 mL で二度抽出した。有機層を合わせ、硫酸ナトリウムによる乾燥後、ろ過により得られた溶液を濃縮した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (シリカゲル 25 g、展開溶媒 EtOAc/hexane = 1:6 を使用)で分離し、化合物 **17a** (139.1 mg, 57%)を朱色の粉末として得た。

10. 化合物 **19** の合成



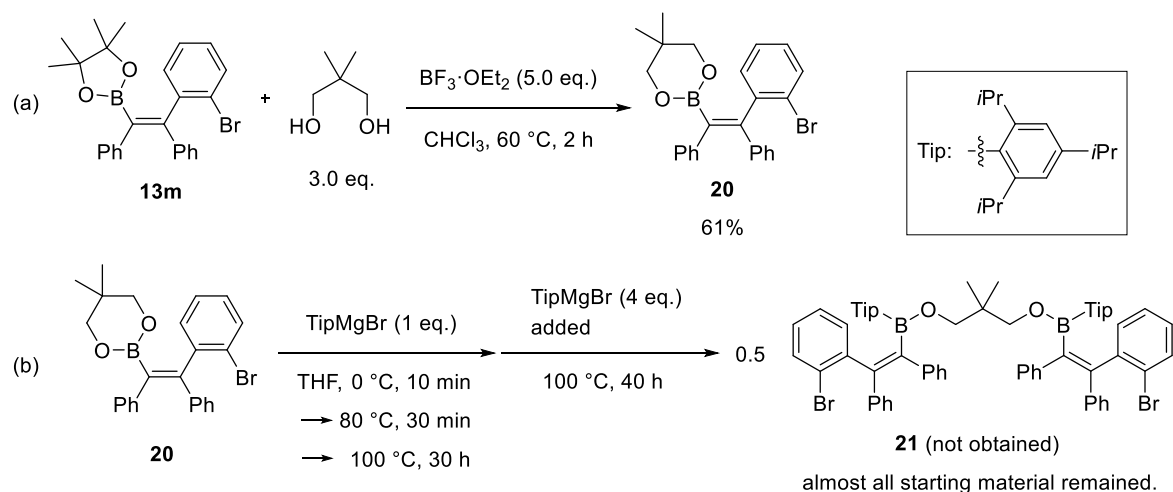
フレイムドライにより乾燥した 30 mL シュレンク管にアルキン **18** (135.6 mg, 0.50 mmol)と THF 2.0 mL を入れ、攪拌した。これを $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ へ冷却したのち、*n*-BuLi 2.0 M シクロヘキサン溶液 (0.275 mL, 0.55 mmol)を滴下した。5 分後に $\text{B}_2(\text{pin})_2$ (140.3 mg, 0.50 mmol)を加え、室温 ($26\text{ }^{\circ}\text{C}$)へ戻し、1 時間攪拌した。つづいて、1,3-ジフェニル-1,3-ジケトナートナトリウム塩 (258.6 mg, 1.05 mmol)を加え、オイルバス $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 18 時間加熱攪拌した。室温 ($26\text{ }^{\circ}\text{C}$)へ戻し、ジクロロジメチルシラン $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ (66 μL , 0.55 mmol)を滴下した。4 時間後の反応混合物について、ジクロロメタン 30 mL と水 30 mL を用いて分液操作を行い、水層はジクロロメタン 15 mL で二度抽出した。有機層を合わせ、硫酸ナトリウムによる乾燥後、ろ過により得られた溶液を濃縮した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (シリカゲル 25 g、展開溶媒としてベンゼンを使用)で分離し、化合物 **19** (117.6 mg, 43%)を赤色の粉末として得た。得られた粉末から単結晶を作成し、単結晶 X 線構造解析によって構造決定を行った (詳細は七章に記載)。

11. *B*-アリールボラインデン **15m** 合成の検討



フレイムドライによって乾燥した 30 mL シュレンク管にボラインデン誘導体 **17m** (48.8 mg, 0.10 mmol) と THF 1.0 mL を入れ、攪拌した。これを氷浴に浸け、MesMgBr 1 M THF 溶液 (0.20 mL, 0.20 mmol) を滴下し、室温 (22 °C) へ戻した。20 分攪拌した後、80 °C オイルバスで 1 時間加熱した。反応系中の TLC 分析より、原料 **17m** が消費されておらず、目的の反応が進行していないことが分かった。

12. (a) ボロン酸エステル **20** の合成 (b) ボリン酸エステル **21** の合成検討

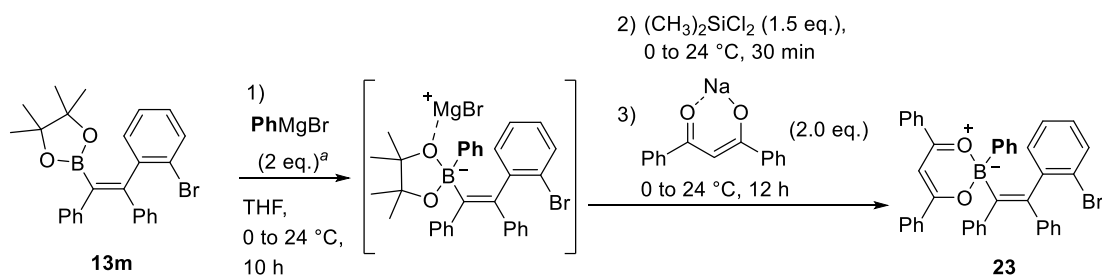


(a) フレイムドライによって乾燥した 30 mL シュレンク管にボロン酸エステル **13m** (642.5 mg, 1.39 mmol) とネオペンチルグリコール (435.4 mg, 4.2 mmol) を入れた。脱水クロロホルム 14 mL を加え攪拌し、BF₃·Et₂O (0.87 mL, 6.9 mmol) を加えたのち、60 °C のオイルバスに浸けた。二時間後の反応混合物について、ジクロロメタン 50 mL と水 50 mL を用いて分液操作を行い、水層はジクロロメタン 10 mL で二度抽出した。有機層を合わせ、硫酸ナトリウムによる乾燥後、ろ過により得られた溶液を濃縮した。得られた無色のオイルにベンゼンを 0.5 mL 加えてなじませた後、貧溶媒をヘキサンとする蒸気拡散法によって無色の結晶化合物 **20** を得た。(380.6 mg, 61%)

(b) フレイムドライによって乾燥した 30 mL シュレンク管に **20** (223.6 mg, 0.50 mmol) を入れた。THF 0.50 mL を入れて攪拌し、反応系を氷浴に移した。TipMgBr 1 M THF 溶

液 (0.50 mL, 0.50 mmol)を滴下し、10 分撹拌した後、80 °C オイルバスで 30 分加熱した。その後、オイルバスの温度を 100 °C まで上げ、30 時間加熱したが、大部分の原料は残っていた。続いて、TipMgBr 1 M THF 溶液 (2.0 mL, 2.0 mmol)を追加し、100 °C で 40 時間加熱したが、様子に変化はなかった。

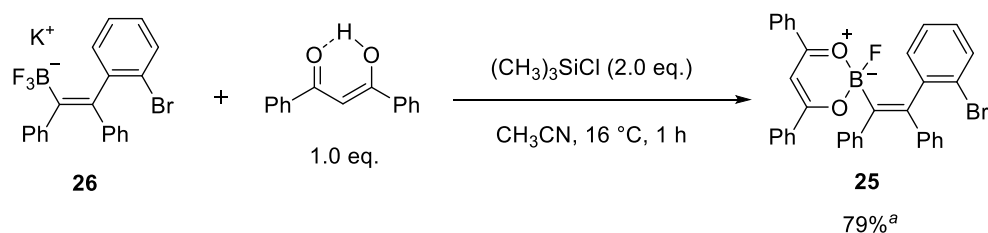
13. ボリン酸エステル **23** の合成検討



^a 0.50 M in THF.

フレイムドライによって乾燥した 30 mL シュレンク管にボロン酸エステル **13m** (46.1 mg, 0.10 mmol)と THF 0.2 mL を入れ、撹拌した。これを氷浴に浸け、PhMgBr 0.5 M THF 溶液 (0.40 mL, 0.20 mmol)を滴下し、室温 (24 °C)へ自然に戻した。10 時間撹拌した後、氷浴に浸け、ジクロロジメチルシラン $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ (17.9 μL , 0.15 mmol)を滴下した後、室温 (24 °C)へ自然に戻した。30 分後、氷浴に浸けて 1,3-ジフェニル-1,3-ジケトナートナトリウム塩 (49.2 mg, 0.20 mmol)を加えたのち、再度室温 (24 °C)へ自然に戻した。12 時間反応を追跡したが、反応系中の TLC 分析より、目的の反応は進行していないことが分かった。

14. ボリン酸エステル **25** の合成

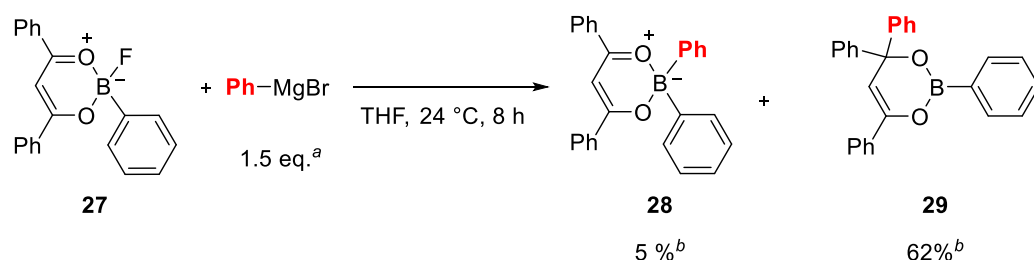


^a Isolated yield by recrystallization from CH_2Cl_2 and Et_2O and silica-gel column chromatography of a residue of the recrystallization.

フレイムドライによって乾燥した 30 mL シュレンク管に化合物 **26** (441.1 mg, 1.0 mmol)と 1,3-ジケトン (224.3 mg, 1.0 mmol)を入れ、 CH_3CN 5.0 mL を入れ、撹拌した。続いて、トリメチルシリルクロリド (0.25 mL, 2.0 mmol)を加えた。1 時間後の反応混合物を回収し、溶媒留去をした後、残渣をジクロロメタンで抽出し、綿栓ろ過した。得られた溶液の溶媒を留去すると、黄色固体を得た。これを 2 mL のジクロロメタンで溶かし、撹

拌しながら、上からジエチルエーテルを 3 mL 足すと、黄色固体が析出した。固体をろ過し、ジエチルエーテル 2 mL で二回洗浄して、乾燥することで目的物を 345.5 mg 得た。この時のろ液を回収し、溶媒留去して得た残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (シリカゲル 35 g、展開溶媒として Et₂O:Hexane = 1:1 を使用) で分取すると、目的物をさらに、120.6 mg さらに得た。(合計 466.1 mg、収率 79%)

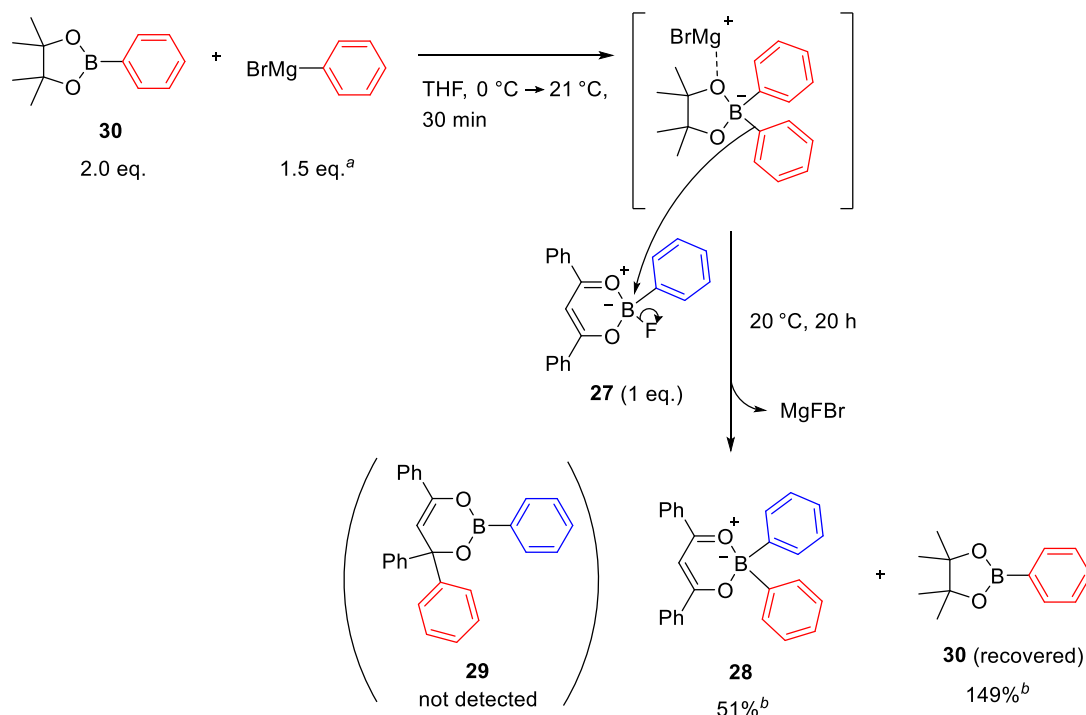
15. ボロン酸エステル **27** のフェニル化反応



^a 0.5 M in THF solution. ^b Determined by ¹H NMR analysis using dimethylsulfone as an internal standard.

フレイムドライによって乾燥した 30 mL シュレンク管にボロン酸エステル **27** (66.0 mg, 0.20 mmol) と THF 0.40 mL を入れ、攪拌した。これを氷浴に浸け、PhMgBr 0.5 M THF 溶液 (0.60 mL, 0.30 mmol) を滴下し、室温 (24 °C) へ自然に戻した。8 時間攪拌した後の反応混合物について、ジクロロメタン 50 mL と水 50 mL を用いて分液操作を行い、水層はジクロロメタン 20 mL で二度抽出した。有機層を合わせ、硫酸ナトリウムによる乾燥後、ろ過により得られた溶液を濃縮した。得られた粗生成物に ¹H NMR の内部標準として、ジメチルスルホン 12.4 mg を加え、ジクロロメタンで均一な溶液へ希釈した。これを一部とり、重クロロホルムで希釈して ¹H NMR 測定を行った。分析により、¹H NMR 収率は、化合物 **28** と化合物 **29** についてそれぞれ 5%、62% であることが分かった。

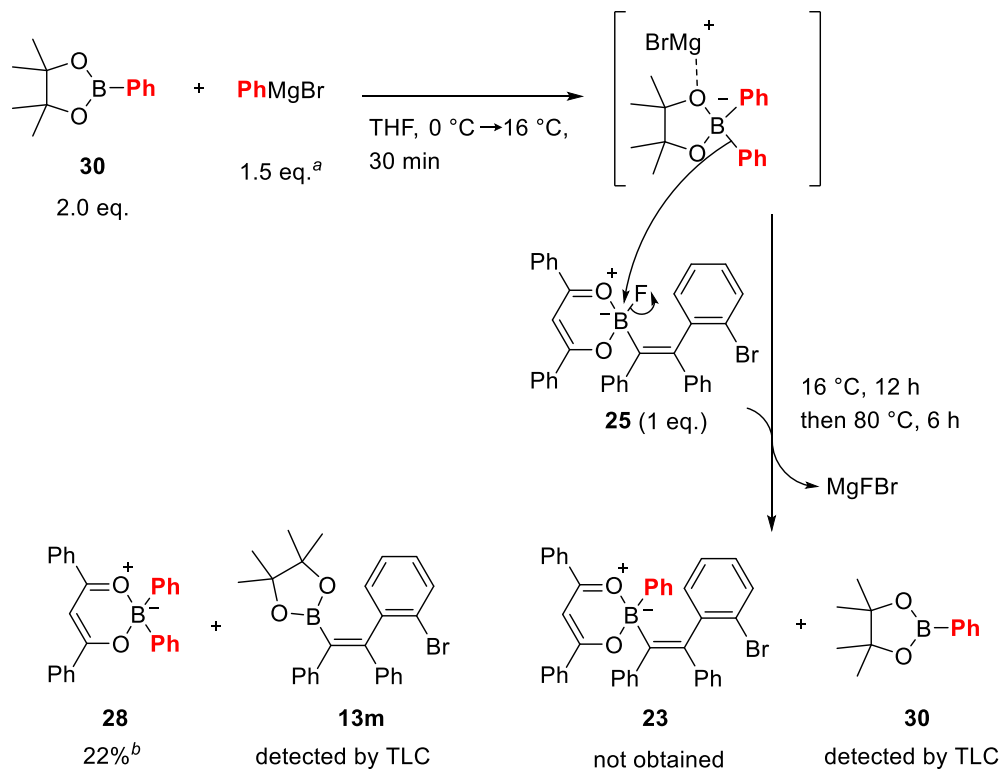
16. ボレート求核剤を用いる化合物 **27** のフェニル化反応



^a 0.5 M in THF solution. ^b Based on compound **27**. Determined by ¹H NMR analysis using dimethylsulfone as an internal standard.

フレイムドライによって乾燥した 30 mL シュレンク管にボロン酸エステル **30** (81.6 mg, 0.40 mmol)と THF 0.80 mL を入れ、攪拌した。これを氷浴に浸け、PhMgBr 0.5 M THF 溶液 (0.60 mL, 0.30 mmol)を滴下し、室温 (21 °C)へ自然に戻した。30 分後に、化合物 **27** (66.0 mg, 0.20 mmol)を加えた。20 時間攪拌した後の反応混合物について、ジクロロメタン 10 mL と水 10 mL を用いて分液操作を行い、水層はジクロロメタン 5 mL で二度抽出した。有機層を合わせ、硫酸ナトリウムによる乾燥後、ろ過により得られた溶液を濃縮した。得られた粗生成物に ¹H NMR の内部標準として、ジメチルスルホン 9.9 mg を加え、ジクロロメタンで均一な溶液へ希釈した。これを一部とり、重クロロホルムで希釈して ¹H NMR 測定を行った。分析により、¹H NMR 収率 (化合物 **27** を基準とする)は、化合物 **28** と化合物 **30** についてそれぞれ 51%、149%であることが分かった。

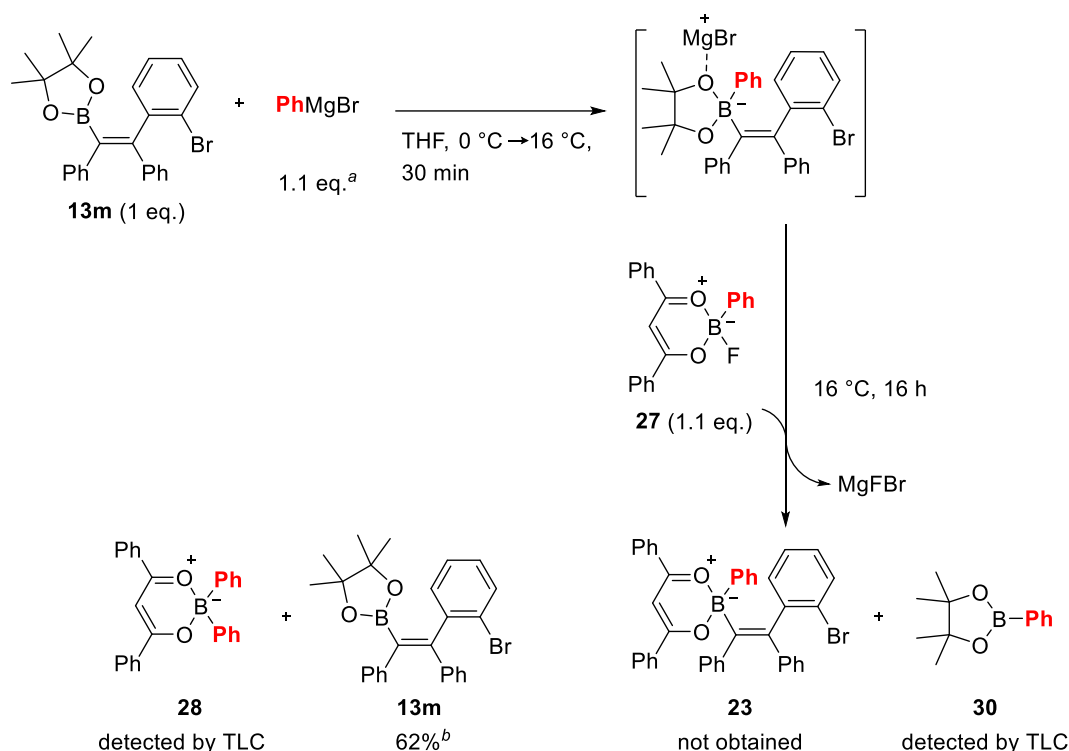
17. フェニル基の移動による化合物 **23** の合成検討



^a 0.5 M in THF solution. ^b Based on compound **25**. Determined by ¹H NMR analysis using dimethylsulfone as an internal standard.

フレイムドライによって乾燥した 30 mL シュレンク管にボロン酸エステル **30** (204.1 mg, 1.0 mmol)と THF 0.80 mL を入れ、攪拌した。これを氷浴に浸け、PhMgBr 0.5 M THF 溶液 (1.5 mL, 0.75 mmol)を滴下し、室温 (16 °C)へ自然に戻した。30 分後に、化合物 **25** (293.7 mg, 0.50 mmol)を加えた。12 時間攪拌した後に 80 °C のオイルバスに浸けて 6 時間加熱した。反応混合物について、ジクロロメタン 15 mL と水 10 mL を用いて分液操作を行い、水層はジクロロメタン 10 mL で二度抽出した。有機層を合わせ、硫酸ナトリウムによる乾燥後、ろ過により得られた溶液を濃縮した。得られた粗生成物に ¹H NMR の内部標準として、ジメチルスルホン 14.9 mg を加え、ジクロロメタンで均一な溶液へ希釈した。これを一部とり、重クロロホルムで希釈して ¹H NMR 測定を行った。分析により、¹H NMR 収率 (化合物 **25** を基準とする)は、化合物 **28** のみ定量可能であり、22%であった。

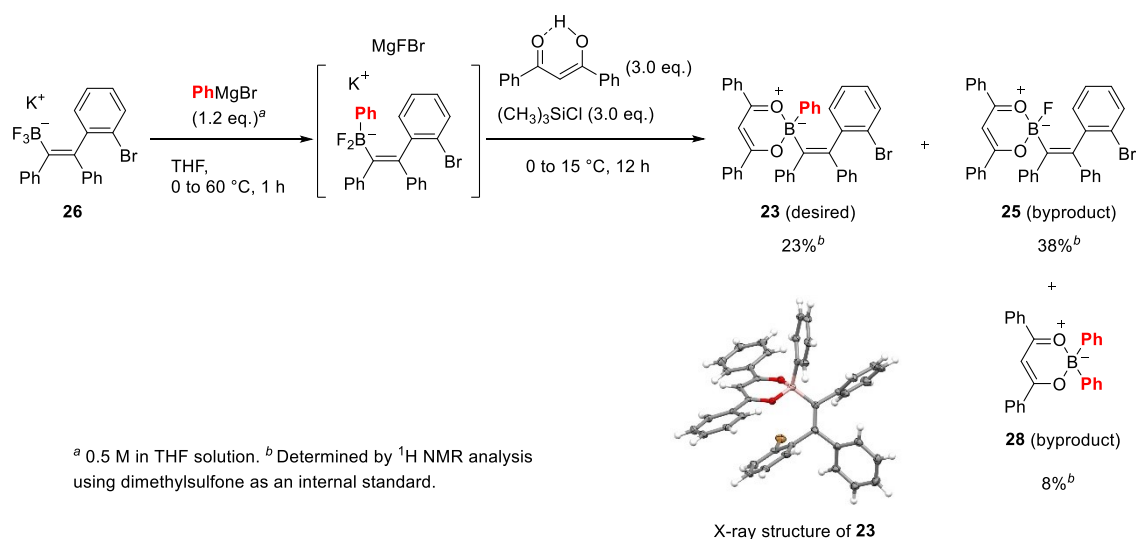
18. 配位子交換による化合物 **23** の合成検討



^a 0.5 M in THF solution. ^b Based on compound **13m**. Determined by ¹H NMR analysis using dimethylsulfone as an internal standard.

フレイムドライによって乾燥した 30 mL シュレンク管にボロン酸エステル **13m** (230.6 mg, 0.50 mmol)と THF 1.0 mL を入れ、攪拌した。これを氷浴に浸け、PhMgBr 0.5 M THF 溶液 (1.5 mL, 0.75 mmol)を滴下し、室温(16 °C)へ自然に戻した。30 分後に、化合物 **27** (182.0 mg, 0.50 mmol)を加えた。16 時間攪拌した後の反応混合物について、ジクロロメタン 10 mL と水 10 mL を用いて分液操作を行い、水層はジクロロメタン 30 mL で二度抽出した。有機層を合わせ、硫酸ナトリウムによる乾燥後、ろ過により得られた溶液を濃縮した。得られた粗生成物に ¹H NMR の内部標準として、ジメチルスルホン 14.5 mg を加え、ジクロロメタンで均一な溶液へ希釈した。これを一部とり、重クロロホルムで希釈して ¹H NMR 測定を行った。分析により、¹H NMR 収率 (化合物 **25** を基準とする)は、化合物 **13m** のみ定量可能であり、62%であった。

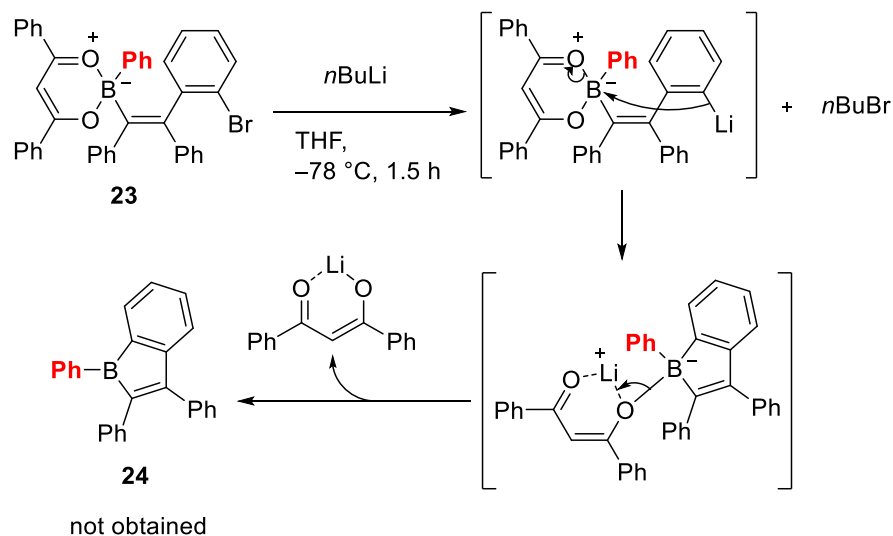
19. 原料 **26** を用いる化合物 **23** の合成



フレイムドライによって乾燥した 30 mL シュレンク管に化合物 **26** (220.6 mg, 0.50 mmol)と THF 2.0 mL を入れ、攪拌した。これを氷浴に浸け、PhMgBr 0.5 M THF 溶液 (1.2 mL, 0.60 mmol)を滴下し、60 °C オイルバスに浸けた。1時間攪拌した後に氷浴に浸け、1,3-ジケトン (336.4 mg, 1.5 mmol)とトリメチルシリルクロリド (0.19 mL, 1.5 mmol)を加えたのち、室温(15 °C)へさらした。12 時間後の反応混合物について、ジクロロメタン 15 mL と水 15 mL を用いて分液操作を行い、水層はジクロロメタン 10 mL で二度抽出した。有機層を合わせ、硫酸ナトリウムによる乾燥後、ろ過により得られた溶液を濃縮した。得られた粗生成物に ¹H NMR の内部標準として、ジメチルスルホン 20.7 mg を加え、ジクロロメタンで均一な溶液へ希釈した。これを一部とり、重クロロホルムで希釈して ¹H NMR 測定を行った。分析により、¹H NMR 収率は、化合物 **23** と化合物 **28**、化合物 **8** についてそれぞれ 23%、38%、8%であることが分かった。

得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (シリカゲル 35 g、展開溶媒として EtOAc:Hexane = 1:4 を使用)で分取すると、目的物 **23** と副生成物 **28** の混合物 (**23**:**28** = 3:1)を黄色の粉末として得た。得られた粉末から目的物 **23** の単結晶を作成し、単結晶 X 線構造解析によって構造決定を行った (詳細は七章に記載)。

20. ボリン酸エステル **23** を用いる化合物 **24** の合成検討

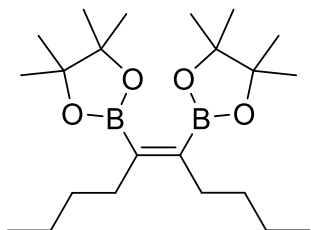


フレイムドライにより乾燥した 30 mL シュレンク管にボリン酸エステル **23** (32.3 mg, 0.050 mmol)と THF 0.50 mL を入れ、攪拌した。溶液を 3 回凍結脱気し、反応系を-78 °C へ冷却した。*n*-BuLi 2.0 M シクロヘキサン溶液 (27.5 μ L, 0.055 mmol)を滴下した。1.5 時間攪拌したのち、脱気した超脱水ヘキサンを 1.0 mL 加え、激しく攪拌した。反応系をグローブボックス内に持ち込み、のちの操作を行った。反応系の溶媒留去をすると赤いオイル状粗生成物を得た。これを、脱気した超脱水ヘキサンで抽出すると、赤色の溶液を得て、残りは黄色の不溶固体であった。赤い溶液は濃縮し、黄色の不溶固体は乾燥させたのち、それぞれジクロロメタンを溶媒として、 ^1H , ^{11}B , ^{13}C NMR 測定を行ったものの、目的の化合物 **24** と考えられるシグナルは検出できなかった。

第六章 生成物のキャラクタリゼーション

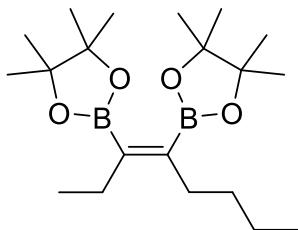
(Z)-2,2'-(Dec-5-ene-5,6-diyl)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) (**3a**)

(CAS No. 1356496-97-3)¹⁵



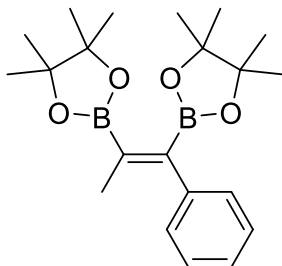
Colorless oil (308 mg, 79% yield); R_f = 0.58 (EtOAc/Hexane = 1:5); IR (neat): 2956, 2929, 2860, 1606, 1466, 1369, 1335, 1293, 1211, 1149, 1130, 1111, 1023, 966, 857, 846, 731, 692, 668, 647, 579 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 2.18 (t, J = 7.6 Hz, 4H), 1.42–1.22 (m, 8H), 1.28 (s, 24H), 0.89 (t, J = 7.2 Hz, 6H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 83.2, 32.0, 30.5, 24.9, 23.1, 14.0; ^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3): δ = 30.5.

(Z)-2,2'-(Oct-3-ene-3,4-diyl)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) (**3b**)



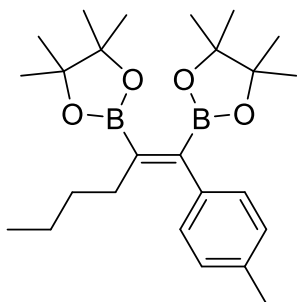
White solid (228 mg, 63% yield); R_f = 0.50 (EtOAc/Hexane = 1:10); Mp 34.3–35.1 $^{\circ}\text{C}$. IR (neat): 2977, 1609, 1469, 1368, 1333, 1302, 1203, 1148, 1130, 1020, 965, 855, 846, 832, 749, 713, 681, 580 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 2.21 (q, J = 7.6 Hz, 2H), 2.19 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 1.41–1.26 (m, 4H), 1.28 (s, 24H), 0.97 (t, J = 7.6 Hz, 3H), 0.88 (t, J = 7.4 Hz, 3H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 83.3, 83.2, 32.1, 30.4, 24.9, 23.7, 23.1, 14.3, 14.1; ^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3): δ = 30.5; HRMS (ESI positive) m/z calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{B}_2\text{Na}$: 387.2848 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, Found: 387.2855 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

(Z)-2,2'-(1-Phenylprop-1-ene-1,2-diyl)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) (**3c**)
(CAS No. 197251-03-9)¹⁷



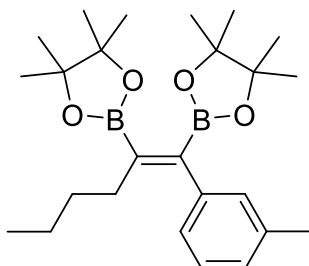
Colorless oil (300 mg, 80% yield); R_f = 0.53 (EtOAc/Hexane = 1:5); IR (neat): 2977, 2931, 1595, 1491, 1444, 1359, 1334, 1299, 1270, 1212, 1145, 1114, 1010, 964, 867, 853, 840, 782, 760, 732, 702, 687, 660, 578, 552 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.34–7.26 (m, 2H), 7.21–7.15 (m, 1H), 7.15–7.06 (m, 2H), 1.72 (s, 3H), 1.33 (s, 12H), 1.26 (s, 12H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 141.5, 128.3, 127.8, 125.9, 83.7, 83.6, 24.9, 24.8, 18.1; ^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3): δ = 30.3.

(Z)-2,2'-(1-(4-Tolyl)hex-1-ene-1,2-diyl)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) (**3d**)



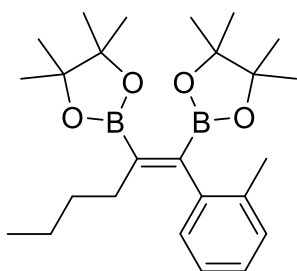
White solid (318 mg, 75% yield); R_f = 0.55 (EtOAc/Hexane = 1:5); Mp 65.0–65.6 $^{\circ}\text{C}$; IR (neat): 2978, 1593, 1509, 1464, 1339, 1302, 1268, 1212, 1147, 1130, 972, 855, 846, 819, 762, 743, 711, 667, 579 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.08 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 6.99 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 2.32 (s, 3H), 2.14–2.03 (m, 2H), 1.41–1.26 (m, 2H), 1.33 (s, 12H), 1.26–1.10 (m, 2H), 1.24 (s, 12H), 0.77 (t, J = 7.2 Hz, 3H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 138.8, 135.1, 128.5, 128.1, 83.6, 83.5, 32.1, 32.0, 25.0, 24.8, 22.8, 21.2, 13.9; ^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3): δ = 30.4; HRMS (ESI positive) m/z calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{B}_2\text{Na}$: 449.3005 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, Found: 449.3015 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

(Z)-2,2'-(1-(3-Tolyl)hex-1-ene-1,2-diyl)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane)
(3e)



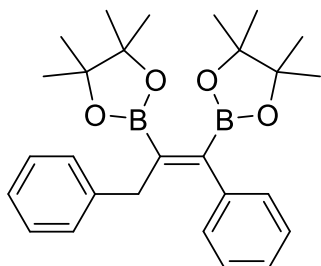
White solid (307 mg, 72% yield); R_f = 0.58 (EtOAc/Hexane = 1:5); Mp 75.3–76.1 °C. IR (neat): 2977, 2929, 1595, 1482, 1467, 1391, 1354, 1336, 1305, 1249, 1212, 1145, 1125, 1012, 966, 879, 857, 849, 791, 755, 708, 686, 662, 600, 578 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.17 (dd, J = 7.6, 7.6 Hz, 1H), 6.99 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 6.92 (s, 1H), 6.90 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 2.31 (s, 3H), 2.14–2.02 (m, 2H), 1.41–1.26 (m, 2H), 1.33 (s, 12H), 1.26–1.10 (m, 2H), 1.25 (s, 12H), 0.76 (t, J = 7.4 Hz, 3H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 141.6, 137.0, 128.8, 127.6, 126.5, 125.1, 83.6, 83.5, 32.1, 32.0, 24.9, 24.7, 22.8, 21.5, 13.9; ^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3): δ = 30.1; HRMS (ESI positive) m/z calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{B}_2\text{Na}$: 449.3005 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, Found: 449.3006 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

(Z)-2,2'-(1-(2-Tolyl)hex-1-ene-1,2-diyl)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane)
(3f)



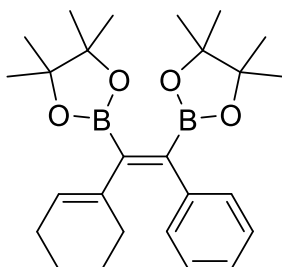
White solid (370 mg, 87% yield); R_f = 0.55 (EtOAc/Hexane = 1:5); Mp 107.1–107.5 °C; IR (neat): 2976, 2928, 1592, 1481, 1339, 1307, 1269, 1211, 1143, 1129, 1008, 970, 926, 852, 778, 757, 735, 716, 672, 605, 577 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.17–7.05 (m, 3H), 6.98–6.91 (m, 1H), 2.16 (s, 3H), 2.02–1.79 (m, 2H), 1.35 (s, 12H), 1.31–1.22 (m, 2H), 1.20 (s, 12H), 1.17–1.05 (m, 2H), 0.72 (t, J = 7.2 Hz, 3H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 141.6, 135.2, 129.3, 128.3, 125.8, 125.1, 83.6, 83.4, 32.6, 31.2, 25.1, 25.0, 24.7, 24.7, 22.8, 20.2, 13.9; ^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3): δ = 29.9; HRMS (ESI positive) m/z calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{B}_2\text{Na}$: 449.3005 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, Found: 449.3014 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

(Z)-2,2'-(1,3-Diphenylprop-1-ene-1,2-diyl)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane)
(**3g**) (CAS No. 2411013-47-1)¹⁸



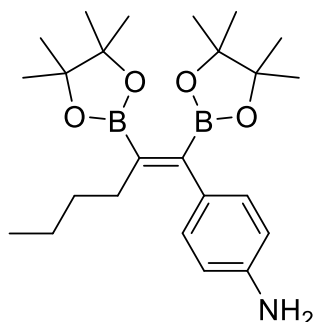
White solid (285 mg, 64% yield); R_f = 0.48 (EtOAc/Hexane = 1:5); Mp 131.7–132.5 °C; IR (neat): 2979, 1594, 1490, 1452, 1340, 1312, 1268, 1211, 1137, 1109, 1085, 979, 963, 922, 854, 842, 768, 745, 697, 666, 611, 577 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.32–7.25 (m, 2H), 7.22–7.05 (m, 8H), 3.50 (s, 2H), 1.26 (s, 12H), 1.12 (s, 12H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 141.4, 140.9, 129.1, 128.0, 127.9, 127.9, 126.1, 125.5, 83.7, 83.6, 38.1, 24.8; ^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3): δ = 30.3; HRMS (ESI positive) m/z calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{B}_2\text{Na}$: 469.2692 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, Found: 469.2691 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

(Z)-2,2'-[(1Z)-1-(1-Cyclohexen-1-yl)-2-phenyl-1,2-ethenediyl]bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) (**3h**) (CAS No. 2484990-54-5)⁴²



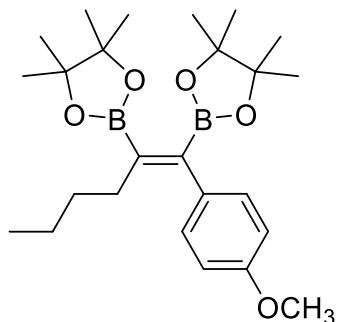
White solid (217 mg, 50% yield); R_f = 0.53 (EtOAc/Hexane = 1:5); Mp 130.1–130.9 °C; IR (neat): 2979, 2928, 1580, 1490, 1467, 1439, 1388, 1370, 1330, 1307, 1297, 1268, 1213, 1165, 1136, 1109, 1072, 1053, 1030, 1012, 971, 920, 896, 852, 833, 811, 771, 726, 707, 697, 667, 635, 611, 593, 579 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.25–7.09 (m, 5H), 5.46–5.31 (m, 1H), 2.00–1.81 (m, 2H), 1.77–1.62 (m, 2H), 1.49–1.27 (m, 4H), 1.33 (s, 12H), 1.27 (s, 12H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 142.3, 138.3, 128.6, 127.3, 125.7, 125.7, 83.8, 83.6, 28.3, 25.4, 24.8, 24.8, 22.8, 22.0; ^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3): δ = 30.5

(Z)-4-[2,2'-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan)-1,2-diylhex-1-en-1-yl]benzenamine (**3i**)



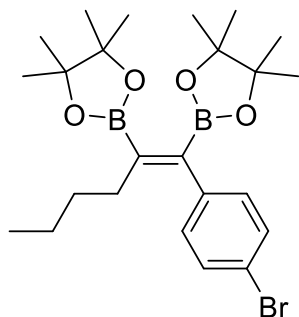
Pale yellow oil (281 mg, 66% yield); R_f = 0.23 (EtOAc/Hexane = 1:3); IR (neat): 3367, 2977, 2929, 2859, 2246, 1621, 1594, 1510, 1466, 1361, 1334, 1296, 1271, 1212, 1145, 1127, 1060, 1006, 965, 910, 853, 828, 772, 730, 666, 646, 616, 578 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 6.92 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 6.63 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 3.59 (s, 2H), 2.19–2.04 (m, 2H), 1.38–1.11 (m, 4H), 1.32 (s, 12H), 1.25 (s, 12H), 0.78 (t, J = 7.6 Hz, 3H); ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 144.2, 132.0, 129.2, 114.8, 83.5, 83.5, 32.2, 31.9, 25.0, 24.8, 22.9, 14.0; ^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3): δ = 30.2; HRMS (ESI positive) m/z calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{O}_4\text{NB}_2\text{Na}$: 450.2957 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, Found: 450.2947 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

(Z)-2,2'-[1-(4-Methoxyphenyl)hex-1-ene-1,2-diyl]bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) (**3j**) (CAS No. 2095456-89-4)¹⁴



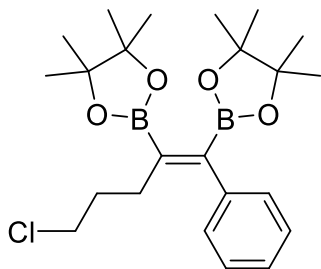
White solid (261 mg, 59% yield); R_f = 0.45 (EtOAc/Hexane = 1:5); Mp 91.3–91.7 $^{\circ}\text{C}$; IR (neat): 2978, 2930, 2923, 1608, 1508, 1463, 1363, 1334, 1301, 1284, 1245, 1214, 1167, 1145, 1128, 1109, 1061, 1032, 1008, 975, 966, 856, 847, 829, 803, 766, 738, 710, 687, 666, 579 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.03 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 6.84 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 3.80 (s, 3H), 2.18–2.02 (m, 2H), 1.56–1.06 (m, 4H), 1.33 (s, 12H), 1.25 (s, 12H), 0.77 (t, J = 7.2 Hz, 3H); ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 157.7, 134.0, 129.3, 113.2, 83.6, 83.6, 55.1, 32.1, 32.0, 25.0, 24.8, 22.9, 14.0; ^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3): δ = 30.6.

(Z)-2,2'-[1-(4-Bromophenyl)hex-1-ene-1,2-diyl]bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) (**3k**)



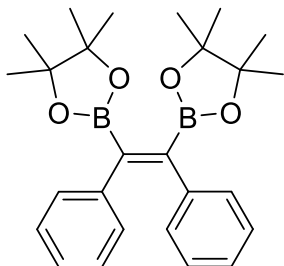
White solid (152 mg, 31% yield); R_f = 0.53 (EtOAc/Hexane = 1:5); Mp 115.7–116.0 °C; IR (neat): 2978, 2928, 2966, 2861, 1597, 1483, 1465, 1340, 1307, 1273, 1212, 1146, 1130, 1067, 1009, 971, 926, 877, 854, 846, 822, 778, 746, 733, 712, 691, 664, 630, 616, 577 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.40 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 6.96 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 2.12–2.00 (m, 2H), 1.43–1.25 (m, 2H) 1.34 (s, 12H), 1.24 (s, 12H), 1.17 (qt, J = 7.4, 7.4 Hz, 2H) 0.77 (t, J = 7.4 Hz, 3H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 140.8, 130.9, 130.0, 119.8, 83.8, 83.8, 32.3, 31.8, 25.0, 24.8, 22.8, 13.9; ^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3): δ = 30.2; HRMS (ESI positive) m/z calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{O}_4\text{B}_2\text{BrNa}$: 513.1954 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, Found: 513.1962 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

(Z)-2,2'-(5-Chloro-1-Phenylpent-1-ene-1,2-diyl)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) (**3l**)



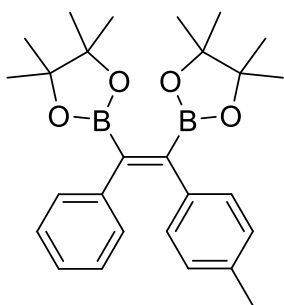
White solid (78.2 mg, 18% yield); R_f = 0.50 (EtOAc/Hexane = 1:5); Mp 75.5–76.1 °C; IR (neat) 2982, 1590, 1439, 1331, 1302, 1267, 1212, 1166, 1135, 1095, 1032, 963, 852, 832, 761, 707, 689, 646, 579 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.33–7.25 (m, 2H), 7.23–7.15 (m, 1H), 7.12–7.05 (m, 2H), 3.35 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 2.27–2.15 (m, 2H), 1.82 (tt, J = 7.6, 7.2 Hz, 2H), 1.33 (s, 12H), 1.24 (s, 12H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 141.3, 128.0, 127.8, 126.1, 83.9, 83.8, 45.0, 32.8, 29.5, 25.0, 24.8; ^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3): δ = 30.3; HRMS (ESI positive) m/z calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{35}\text{O}_4\text{B}_2\text{ClNa}$: 455.2302 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, Found: 455.2307 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

(Z)-2,2'-(1,2-Diphenylethen-1,2-diyl)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) (**3m**)
(CAS No. 151416-94-3)¹²



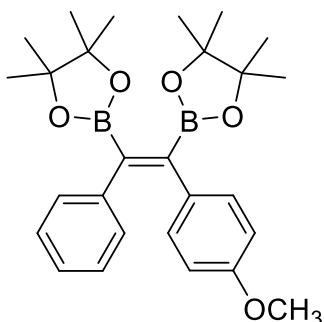
White solid (221 mg, 51% yield); R_f = 0.50 (EtOAc/Hexane = 1:5); Mp 176.3–177.2 °C; IR (neat): 2975, 1584, 1490, 1302, 1286, 1214, 1180, 1138, 1033, 1015, 968, 904, 852, 778, 704, 664 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.11–6.98 (m, 6H), 6.98–6.91 (m, 6H), 1.32 (s, 24H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 141.3, 129.3, 127.4, 125.8, 84.1, 24.9; ^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3): δ = 30.4.

(Z)-2,2'-[(1-(4-Tolyl)-2-phenylethen-1,2-diyl)]bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) (**3n**)



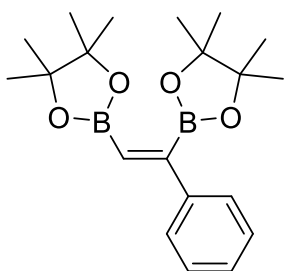
White solid (228 mg, 51% yield); R_f = 0.46 (EtOAc/Hexane = 1:5); Mp 156.3–157.1 °C; IR (neat): 2980, 1586, 1508, 1465, 1332, 1300, 1265, 1214, 1178, 1167, 1139, 1110, 1033, 1006, 968, 904, 851, 846, 818, 772, 745, 711, 700, 665, 571 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.12–7.00 (m, 3H), 6.99–6.92 (m, 2H), 6.87 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 6.83 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 2.21 (s, 3H), 1.32 (s, 12H), 1.32 (s, 12H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 141.4, 138.1, 135.3, 129.3, 129.2, 128.2, 127.4, 125.6, 84.0, 84.0, 24.9, 24.9, 21.2; ^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3): δ = 30.4; HRMS (ESI positive) m/z calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{B}_2\text{Na}$: 469.2692 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, Found: 469.2694 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

(*Z*)-2,2'-[(1-(4-Methoxyphenyl)-2-phenylethen-1,2-diyl]bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) (**3o**) (CAS No. 1091603-60-9)²



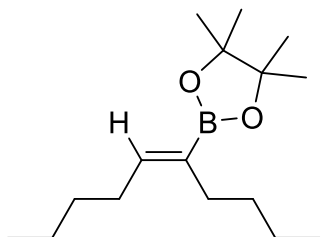
White solid (129 mg, 28% yield); R_f = 0.46 (EtOAc/Hexane = 1:5); Mp 153.1–153.8 °C (lit.² 151.9–152.8 °C); IR (neat): 2980, 1602, 1578, 1508, 1489, 1461, 1443, 1378, 1369, 1336, 1302, 1282, 1248, 1215, 1170, 1139, 1110, 1072, 1026, 969, 903, 845, 837, 794, 774, 747, 703, 668, 614, 594, 579 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.14–7.01 (m, 3H), 6.99–6.93 (m, 2H), 6.88 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 6.61 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 3.70 (s, 3H), 1.33 (s, 12H), 1.31 (s, 12H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 157.7, 141.5, 133.4, 130.6, 129.4, 127.5, 125.7, 112.9, 84.0, 84.0, 55.0, 25.0, 24.9; ^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3): δ = 30.3.

(*E*)-2,2'-(1-Phenylethen-1,2-diyl)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) (**3p**) (CAS No. 173603-23-1)¹⁹



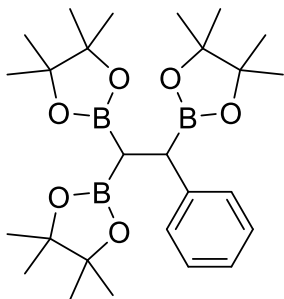
Colorless oil (35.4 mg, 10% yield); R_f = 0.55 (EtOAc/Hexane = 1:5); IR (neat): 2977, 1597, 1574, 1493, 1447, 1371, 1380, 1333, 1311, 1270, 1214, 1136, 1110, 1004, 968, 911, 886, 848, 833, 798, 761, 731, 696, 668, 648, 577 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.48–7.38 (m, 2H), 7.34–7.27 (m, 2H), 7.26–7.20 (m, 1H), 6.29 (s, 1H), 1.38 (s, 12H), 1.31 (s, 12H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 143.0, 128.3, 127.6, 126.6, 84.1, 83.6, 25.1, 24.9; ^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3): δ = 30.4.

(Z)-2-(Dec-5-en-5-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (**4a**)
(CAS No. 1582799-76-5)⁴³



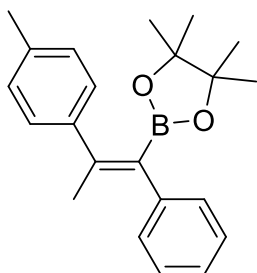
Colorless oil (16.0 mg, 6% yield); R_f = 0.75 (EtOAc/Hexane = 1:5); IR (neat): 2956, 2927, 2859, 1627, 1466, 1409, 1377, 1347, 1298, 1273, 1212, 1141, 1106, 1014, 970, 859, 837, 742, 690, 672, 579 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 6.27 (t, J = 7.0 Hz, 1H), 2.19–2.04 (m, 4H), 1.42–1.24 (m, 8H), 1.25 (s, 24H), 0.91 (t, J = 7.2 Hz, 3H), 0.89 (t, J = 7.2 Hz, 3H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 145.9, 82.9, 32.5, 31.4, 28.2, 28.2, 24.7, 22.6, 22.6, 14.1, 14.0; ^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3): δ = 30.5.

2,2',2''-(1-Phenyl-1-ethanyl-2-ylidene)tris(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-Dioxaborolane) (**5p**) (CAS No. 1638158-49-2)¹⁸



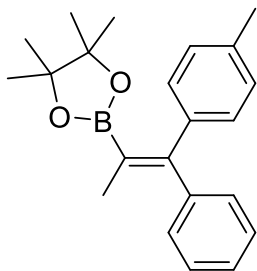
White solid (273 mg, 53% yield); R_f = 0.47 (EtOAc/Hexane = 1:5); Mp 182.8–183.1 $^{\circ}\text{C}$; IR (neat): 2975, 2930, 1598, 1494, 1450, 1371, 1349, 1327, 1299, 1264, 1217, 1131, 1102, 1080, 1035, 1004, 968, 891, 846 814, 774, 747, 711, 697, 666, 608, 579 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.25–7.10 (m, 4H), 7.07–6.98 (m, 1H), 2.67 (d, J = 12.8 Hz, 1H), 1.44 (d, J = 12.8 Hz, 1H), 1.24 (s, 6H), 1.23 (s, 6H), 1.15 (s, 6H), 1.13 (s, 6H), 0.95 (s, 6H), 0.93 (s, 6H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 145.3, 128.5, 127.8, 124.6, 83.0, 83.0, 82.6, 24.9, 24.8, 24.7, 24.4, 24.3, 24.2; ^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3): δ = 33.9.

(*E*)-2-[2-(4-Methylphenyl)-1-phenylprop-1-en-1-yl]-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (**7c**) (CAS No. 2174919-91-4)⁴⁴



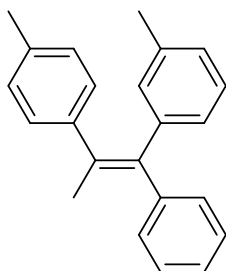
White solid; R_f = 0.25 (EtOAc/Hexane = 1:20); Mp: 57.6–57.9 °C; IR (neat): 2977, 2926, 1597, 1512, 1491, 1439, 1371, 1346, 1297, 1268, 1214, 1165, 1142, 1110, 1077, 1020, 1010, 969, 909, 854, 818, 771, 720, 700, 667, 618, 578 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.38–7.27 (m, 4H), 7.27–7.17 (m, 3H), 7.13 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 2.36 (s, 3H), 2.04 (s, 3H), 1.05 (s, 12H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 147.7, 142.5, 141.8, 136.8; 128.8, 128.6, 128.1, 127.6, 125.8, 83.3, 24.4, 21.4, 21.2; ^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3): δ = 30.3; HRMS (ESI positive) m/z calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{BNa}$: 357.1996 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, Found: 357.1997 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

(*E*)-2-[1-(4-Methylphenyl)-1-phenylprop-1-en-2-yl]-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (**8c**) (CAS No. 2174919-89-0)⁴⁴



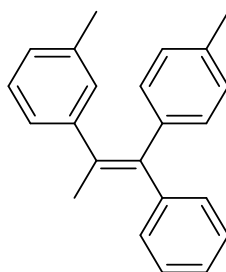
White solid; R_f = 0.25 (EtOAc/Hexane = 1:20); Mp 101.2–102.2 °C (lit.¹³ 95.6–101.0 °C); IR (neat): 3384, 2977, 1610, 1574, 1488, 1440, 1387, 1371, 1353, 1291, 1272, 1213, 1167, 1145, 1118, 1052, 1023, 1003, 964, 906, 871, 844, 817, 768, 726, 704, 689, 670, 604, 586 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.34–7.27 (m, 2H), 7.25–7.18 (m, 1H), 7.18–7.11 (m, 2H) 7.07 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.03 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 2.31 (s, 3H), 1.85 (s, 3H), 1.17 (s, 12H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 151.1, 142.2, 141.7, 136.6; 129.7, 129.2, 128.3, 127.8, 126.6, 83.3, 24.6, 21.2, 19.3; ^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3): δ = 31.1.

(Z)-1-[1-(3-Methylphenyl)-1-phenylprop-1-en-2-yl]-4-methylbenzene (**10c**)



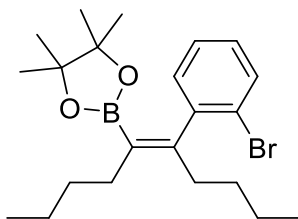
White solid; $R_f = 0.58$ (EtOAc/Hexane = 1:20); Mp: 64.7–65.3 °C; IR (neat): 3019, 2917, 1900, 1606, 1598, 1580, 1510, 1440, 1375, 1184, 1155, 1111, 1092, 1073, 1021, 946, 904, 883, 817, 786, 771, 736, 700, 673, 632, 579 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.38\text{--}7.29$ (m, 2H), 7.29–7.20 (m, 3H), 7.03 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 6.96 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 6.91 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 6.82 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 6.73–6.66 (m, 2H), 2.26 (s, 3H), 2.11 (s, 3H), 2.10 (s, 3H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 143.8, 143.1, 141.1, 139.0, 136.8, 135.7, 135.4, 131.5, 130.0, 129.1, 128.5, 128.1, 128.0, 127.2, 126.5, 126.4, 23.4, 21.4, 21.2$; HRMS (ESI positive) m/z calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{23}$: 299.1794 $[\text{M}+\text{H}]^+$, Found: 299.1797 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

(Z)-1-[2-(3-Methylphenyl)-1-phenylprop-1-en-1-yl]-4-methylbenzene (**11c**)



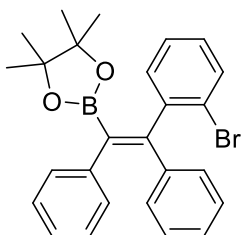
White solid; $R_f = 0.58$ (EtOAc/Hexane = 1:20); Mp: 94.5–94.7 °C; IR (neat): 3038, 2914, 1601, 1580, 1509, 1487, 1440, 1375, 1273, 1179, 1108, 1084, 1074, 1015, 988, 945, 925, 909, 887, 844, 821, 784, 773, 741, 724, 701, 667, 633, 607, 589 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.37\text{--}7.30$ (m, 2H), 7.29–7.20 (m, 3H), 7.04 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.01 (s, 1H), 6.92 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H), 6.83 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 6.77 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 2.24 (s, 3H), 2.20 (s, 3H), 2.10 (s, 3H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 144.1, 143.9, 140.2, 138.9, 137.3, 135.3, 135.2, 130.7, 130.0, 129.9, 128.1, 127.7, 126.8, 126.5, 126.4, 23.5, 21.5, 21.1$; HRMS (ESI positive) m/z calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{23}$: 299.1794 $[\text{M}+\text{H}]^+$, Found: 299.1795 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

2-[(5E)-6-(2-Bromophenyl)dec-5-en-5-yl]-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (**13a**)



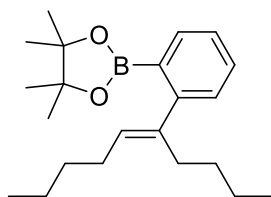
Colorless oil; R_f = 0.60 (EtOAc/Hexane = 1:10); IR (neat): 2955, 2928, 2859, 1619, 1466, 1430, 1399.7, 1388, 1367, 1299, 1271, 1244, 1212, 1149, 1133, 1045, 1024, 963, 857, 844, 753, 731, 671, 574 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.49 (dd, J = 7.8, 0.8 Hz, 1H), 7.18 (td, J = 7.8, 0.8 Hz, 1H), 7.09 (dd, J = 7.8, 2.0 Hz, 1H), 7.05 (td, J = 7.8, 2.0 Hz, 1H), 2.58–2.46 (m, 1H), 2.36–2.18 (m, 3H), 1.49–1.22 (m, 8H), 0.98 (s, 6H), 0.94 (s, 6H), 0.93 (t, J = 7.0 Hz, 3H), 0.85 (t, J = 7.0 Hz, 3H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 150.5, 145.5, 132.0, 131.4, 127.6, 126.2, 123.6, 82.6, 32.9, 32.2, 30.2, 30.0, 24.4, 24.3, 23.0, 22.8, 14.2, 14.0; ^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3): δ = 30.3; HRMS (ESI positive) m/z calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{NBBBr}$: 438.21735 $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$, Found: 438.21735 $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$.

2-[(1E)-2-(2-Bromophenyl)-1,2-diphenylethenyl]-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (**13m**)



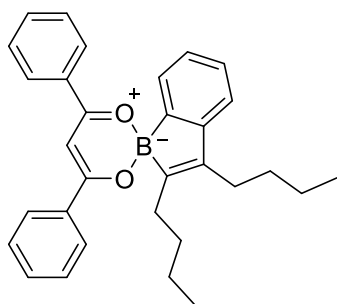
Colorless crystal; R_f = 0.28 (EtOAc/Hexane = 1:10); Mp: 124.1–124.5 $^{\circ}\text{C}$; IR (neat): 3049, 2978, 1594, 1562, 1491, 1466, 1444, 1429, 1388, 1378, 1352, 1313, 1269, 1221, 1140, 1077, 1051, 1028, 1006, 991, 961, 910, 892, 852, 773, 749, 736, 726, 695, 666, 643, 615, 580 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.57 (d, J = 7.6, 1H), 7.40 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.29 (td, J = 7.6, 1.0 Hz, 1H), 7.22–7.03 (m, 9H), 7.03–6.96 (m, 2H), 1.02 (s, 6H), 1.00 (s, 6H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 149.8, 144.7, 140.8, 140.0, 132.7, 132.1, 130.4, 129.5, 128.7, 128.0, 127.5, 126.9, 126.8, 126.1, 124.4, 83.5, 24.3; ^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3): δ = 30.5; HRMS (ESI positive) m/z calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{NBBBr}$: 478.15475 $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$, Found: 478.15491 $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$.

2-{2-[(*5E*)-Dec-5-en-5-yl]phenyl}-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (**16a**)



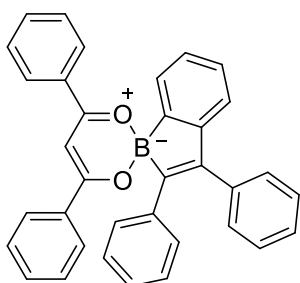
Colorless oil; R_f = 0.51 (EtOAc/Hexane = 1:10); IR (neat): 2955, 2928, 2858, 1593, 1562, 1483, 1465, 1438, 1378, 1370, 1348, 1307, 1265, 1213, 1144, 1115, 1069, 1038, 962, 908, 859, 758, 732, 663, 579 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.63 (dd, J = 7.6, 1.2 Hz, 1H), 7.31 (ddd, J = 7.6, 7.6, 1.6 Hz, 1H), 7.19 (ddd, J = 7.6, 7.6, 1.2 Hz, 1H), 7.14 (dd, J = 7.6, 0.4 Hz, 1H), 5.23 (t, J = 7.6, 1H), 2.41 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 2.15 (td, J = 7.2, 7.2 Hz, 2H), 1.46–1.32 (m, 4H), 1.33–1.20 (m, 4H), 1.30 (s, 12H), 0.916 (t, J = 7.2 Hz, 3H), 0.835 (t, J = 6.8 Hz, 3H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 151.0, 142.8, 134.5, 129.7, 129.2, 128.1, 125.5, 83.4, 32.6, 32.0, 30.6, 28.1, 24.8, 22.8, 22.4, 14.1, 14.0; ^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3): δ = 31.4; HRMS (ESI positive) m/z calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{B}$: 343.28029 $[\text{M}+\text{H}]^+$, Found: 343.28018 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

2,3-Dibutyl-4',6'-diphenylspiro[1-benzoborole-1,2'-[1 λ^4 ,3,2]dioxaborinin]-1'-ylium-1-uide (**17a**)



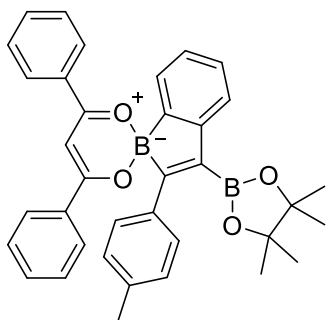
Red oil; R_f = 0.31 (EtOAc/Hexane = 1:6); IR (neat): 2954, 2926, 2856, 1591, 1526, 1485, 1455, 1441, 1354, 1303, 1230, 1184, 1160, 1090, 1027, 1000, 979, 905, 811, 756, 729, 683, 648, 606 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.05 (dd, J = 7.6, 0.8 Hz, 4H), 7.61 (ddd, J = 7.6, 7.6, 1.6 Hz, 2H), 7.49 (dd, J = 7.6, 7.6 Hz, 4H), 7.35 (d, J = 6.8 Hz, 1H), 7.14 (ddd, J = 7.6, 7.6, 1.2 Hz, 1H), 7.06 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 6.98 (s, 1H), 7.89 (dd, J = 7.2, 7.2 Hz, 1H), 2.46 (t, J = 7.6, 2H), 2.32 (t, J = 7.6, 2H), 1.57 (tt, J = 7.6, 7.6 Hz 2H), 1.46 (tq, J = 7.6, 7.2 Hz 2H), 1.40 (tt, J = 7.6, 7.2 Hz 2H), 1.29 (tq, J = 7.6, 7.2 Hz 2H), 0.97 (t, J = 7.2 Hz, 3H), 0.74 (t, J = 7.2 Hz, 3H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 185.5, 152.7, 147.2, 134.1, 133.4, 128.8, 128.4, 128.0, 127.4, 124.1, 118.1, 92.6, 31.9, 31.1, 28.6, 25.8, 23.4, 23.2, 14.2, 14.1, ; ^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3): δ = 11.5; HRMS (ESI positive) m/z calcd for $\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{B}$: 449.26464 $[\text{M}+\text{H}]^+$, Found: 449.26477 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

2,3,4',6'-Tetraphenylspiro[1-benzoborole-1,2'-[1 λ^4 ,3,2]dioxaborinin]-1'-ylium-1-uide (**17m**)



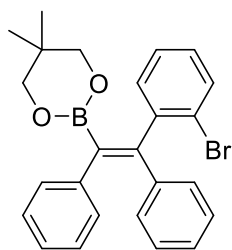
Redish orange solid; R_f = 0.26 (EtOAc/Hexane = 1:4); Mp: 189.2–189.8 °C; IR (neat): 3056, 1597, 1525, 1483, 1439, 1349, 1302, 1234, 1185, 1152, 1099, 1058, 1027, 999, 971, 919, 895, 844, 817, 782, 760, 741, 722, 707, 696, 682, 619, 603, 583 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.07 (d, J = 7.2 Hz, 4H), 7.62 (tt, J = 7.6, 1.2 Hz, 2H), 7.50 (d, J = 7.2 Hz, 4H), 7.48 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 7.37 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 7.33 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 7.25 (tt, J = 7.2, 1.2 Hz, 1H), 7.17–7.10 (m, 3H), 7.02 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 6.99 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 6.97 (s, 1H), 6.94 (t, J = 7.4, 1.2 Hz, 1H); ^{13}C { ^1H } NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 185.6, 151.9, 149.4, 141.9, 138.4, 134.4, 133.2, 129.6, 128.9, 128.6, 128.6, 128.2, 128.1, 128.0, 127.5, 126.5, 125.4, 124.8, 120.6, 93.2; ^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3): δ = 11.5; HRMS (ESI postive) m/z calcd for $\text{C}_{35}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{B}$: 489.20204 $[\text{M}+\text{H}]^+$, Found: 489.20239 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

2-(4-Methylphenyl)-4',6'-diphenyl-3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)spiro[1-benzoborole-1,2'-[1 λ^4 ,3,2]dioxaborinin]-1'-ylium-1-uide (**19**)



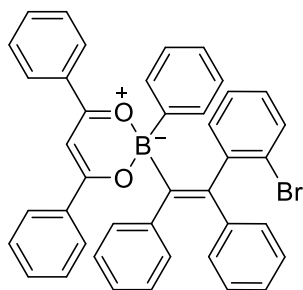
Red solid; R_f = 0.25 (EtOAc/Hexane = 1:4); Mp: 238.3–238.7 °C; IR (neat): 3044, 2978, 1588, 1525, 1496, 1484, 1470, 1438, 1351, 1303, 1268, 1228, 1214, 1196, 1184, 1138, 1092, 1043, 1020, 999, 986, 966, 930, 898, 855, 840, 824, 804, 760, 738, 715, 675, 616, 589 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.07 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 7.60 (tt, J = 7.6, 1.2 Hz, 2H), 7.46 (t, J = 7.8, 4H), 7.39–7.34 (m, 4H), 7.34 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.13 (td, J = 7.6, 1.2 Hz, 1H), 6.97 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 6.96 (s, 1H), 6.86 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 2.25 (s, 3H), 1.33 (s, 12H); ^{13}C { ^1H } NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 185.4, 153.0, 140.2, 135.1, 134.3, 133.2, 128.8, 128.6, 128.5, 128.2, 127.8, 127.5, 124.6, 121.9, 92.9, 83.2, 24.9, 21.2; ^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3): δ = 31.2, 11.2; HRMS (ESI postive) m/z calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{35}\text{O}_4\text{B}_2$: 553.27160 $[\text{M}+\text{H}]^+$, Found: 553.27277 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

2-[(1*E*)-2-(2-Bromophenyl)-1,2-diphenylethenyl]-5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaborinane
(**20**)



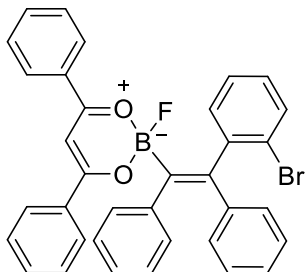
Colorless crystal; Mp: 114.2–114.8 °C; IR (neat): 3049, 2960, 1583, 1562, 1472, 1433, 1417, 1378, 1360, 1325, 1305, 1279, 1292, 1266, 1248, 1227, 1203, 1156, 1119, 1084, 1070, 1048, 1024, 1011, 990, 943, 913, 816, 779, 761, 748, 731, 698, 681, 658, 618, 607, 591 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.56 (dd, J = 8.0, 1.2 Hz, 1H), 7.40 (dd, J = 7.6, 1.6 Hz, 1H), 7.29 (td, J = 7.6, 1.2 Hz, 1H), 7.22–7.03 (m, 9H), 7.03–6.96 (m, 2H), 3.40 (s, 2H), 3.39 (s, 2H), 0.77 (s, 6H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 148.5, 145.2, 141.8, 140.5, 132.7, 131.9, 130.5, 129.5, 128.4, 128.0, 127.4, 126.7, 126.6, 125.9, 124.1; ^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3): δ = 26.7; HRMS (ESI positive) m/z calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{NBBr}$: 464.13910 $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$, Found: 464.13971 $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$.

2-[(1*E*)-2-(2-bromophenyl)-1,2-diphenylethenyl]-2,4,6-triphenyl-2*H*-1 λ^4 ,3,2-dioxaborinin-1-ylum-2-uide (**23**)



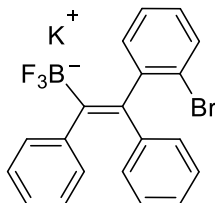
Yellow crystal; R_f = 0.31 (EtOAc/Hexane = 1:4); Mp: 222.3–222.7 °C; IR (neat): 3061, 1599, 1590, 1525, 1495, 1485, 1439, 1358, 1305, 1266, 1230, 1171, 1155, 1077, 1090, 1055, 1037, 1025, 999, 969, 943, 913, 876, 841, 809, 770, 737, 715, 697, 682, 647, 614, 605, 593 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.82 (dd, 8.8, 1.6 Hz, 2H), 7.64 (dd, 8.4, 1.2 Hz, 2H), 7.63–7.55 (m, 2H), 7.48–7.36 (m, 5H), 7.36–7.28 (m, 2H), 7.21–7.13 (m, 4H), 7.09 (dd, 8.0, 0.8 Hz, 1H), 7.05–6.93 (m, 7H), 6.93–6.80 (m, 4H), 6.85 (s, 1H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 182.1, 181.7, 145.9, 145.4, 143.1, 143.0, 134.1, 134.0, 133.1, 133.0, 132.4, 132.2, 131.3, 130.62, 130.61, 128.65, 128.59, 128.49, 128.47, 127.1, 126.65, 126.57, 126.55, 126.34, 126.0, 125.04, 125.01, 124.1, 93.3; ^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3): δ = 7.8.

2-[(1*E*)-2-(2-bromophenyl)-1,2-diphenylethenyl]-2-fluoro-4,6-diphenyl-2*H*-1λ⁴,3,2-dioxaborinin-1-ylum-2-uide (**25**)



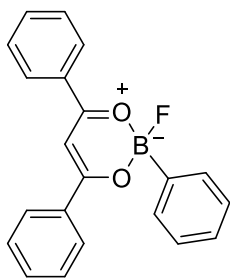
Yellow crystal; R_f = 0.27 (EtOAc/Hexane = 1:4); Mp: 196.0–196.5 °C; IR (neat): 3066, 1598, 1520, 1486, 1440, 1361, 1305, 1284, 1243, 1229, 1177, 1164, 1104, 1068, 1044, 1016, 995, 980, 969, 904, 846, 818, 797, 772, 734, 723, 716, 697, 676, 644, 619, 600, 587 cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.91 (dd, J = 8.8, 1.6 Hz, 2H), 7.85 (dd, J = 8.8, 1.6 Hz, 2H), 7.67–7.57 (m, 2H), 7.46 (td, 8.0, 3.2 Hz, 4H), 7.40 (dd, 7.2, 1.6 Hz, 1H), 7.31 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 7.17 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 7.13 (dd, J = 8.0, 0.8 Hz, 1H), 7.06 (tt, J = 7.2, 1.6 Hz, 1H), 7.05–6.89 (m, 5H), 6.81 (s, 1H), 6.74 (td, J = 7.6, 1.6 Hz, 1H); ¹³C{¹H} NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 181.4, 181.1, 145.8, 145.7, 145.5, 144.5, 142.1, 134.41, 134.35, 132.7, 132.42, 132.36, 131.7, 130.5, 130.0, 128.74, 128.72, 128.64, 128.57, 127.2, 126.9, 126.5, 125.5, 124.8, 124.5, 92.7; ¹¹B NMR (128 MHz, CDCl₃): δ = 5.0; ¹⁹F NMR (128 MHz, CDCl₃): δ = -130.1.

Potassium [(1*E*)-2-(2-bromophenyl)-1,2-diphenylethenyl]trifluoroboranuide (**26**)



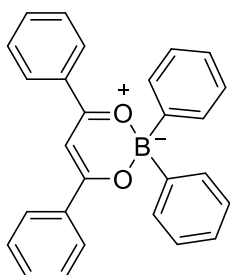
White powder; Mp: 125–130 °C (dec.); IR (neat): 3055, 1708, 1596, 1488, 1459, 1441, 1365, 1290, 1228, 1169, 1086, 1067, 1046, 1014, 933, 844, 814, 772, 757, 741, 695, 654, 623, 611 cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, d⁶-acetone): δ = 7.49 (dd, J = 7.6, 1.6 Hz, 1H), 7.43 (dd, J = 7.6, 1.2 Hz, 1H), 7.25 (td, J = 7.6, 1.2 Hz, 1H), 7.13 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 7.03 (td, J = 7.6, 1.2 Hz, 1H), 7.03 (td, J = 7.6, 1.2 Hz, 1H), 7.01–6.95 (m, 2H), 6.95–6.91 (m, 2H), 6.91–6.85 (m, 3H), 6.85–6.79 (m, 1H); ¹³C{¹H} NMR (100 MHz, d⁶-acetone): δ = 147.5, 147.4, 143.6, 141.2, 132.5, 131.7, 130.8, 129.8, 126.9, 126.5, 126.4, 126.0, 124.5, 124.4, 123.5; ¹¹B NMR (128 MHz, d⁶-acetone): δ = 2.5; ¹⁹F NMR (128 MHz, d⁶-acetone): δ = -133.6.

2-Fluoro-2,4,6-triphenyl-2*H*-1 λ^4 ,3,2-dioxaborinin-1-ylum-2-uide (**27**)



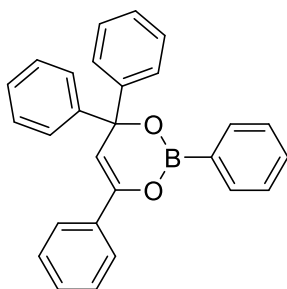
Yellow solid; R_f = 0.21 (EtOAc/Hexane = 1:4); Mp: 165.6–166.4 °C; IR (neat): 3068, 3009, 1597, 1520, 1486, 1455, 1433, 1359, 1305, 1269, 1229, 1202, 1187, 1165, 1089, 1074, 1063, 1024, 998, 963, 891, 737, 704, 677, 661, 621, 605 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.17 (dd, J = 8.0, 1.2 Hz, 4H), 7.72 (dd, J = 8.0, 1.2 Hz, 2H), 7.67 (tt, J = 7.2, 1.2 Hz, 2H), 7.54 (tt, J = 8.0, 1.6 Hz, 4H), 7.37 (tt, J = 6.8, 1.6 Hz, 2H), 7.32 (tt, J = 6.8, 1.6 Hz, 1H), 7.20 (s, 1H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 182.4, 134.7, 132.8, 131.33, 131.31, 129.1, 128.8, 127.7, 127.5, 93.5; ^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3): δ = 6.1; ^{19}F NMR (128 MHz, CDCl_3): δ = -141.08.

2,2,4,6-Tetraphenyl-2*H*-1 λ^4 ,3,2-dioxaborinin-1-ylum-2-uide (**28**)⁴⁵



Yellow solid; R_f = 0.31 (EtOAc/Hexane = 1:4); Mp: 229.9–230.3 °C; IR (neat): 3043, 1599, 1519, 1486, 1431, 1353, 1304, 1228, 1204, 1187, 1149, 1086, 1068, 1026, 999, 978, 902, 883, 873, 769, 744, 718, 706, 679, 661, 619, 607, 593 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.18 (dd, J = 7.2, 1.2 Hz, 4H), 7.67 (tt, J = 7.6, 1.2 Hz, 1H), 7.62 (dd, J = 7.2, 1.6 Hz, 4H), 7.55 (tt, J = 7.6, 1.6 Hz, 4H), 7.27 (tt, J = 6.8, 1.2 Hz, 4H), 7.20 (tt, J = 7.2, 1.6 Hz, 4H), 6.99 (s, 1H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 183.0, 134.4, 133.3, 131.3, 129.0, 128.5, 127.2, 126.5, 94.1; ^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3): δ = 9.2.

2,4,4,6-Tetraphenyl-2,4-dihydro-1,3,2-dioxaborinine (**29**)



Colorless crystal; R_f = 0.31 (EtOAc/Hexane = 1:10); Mp: 156.4–157.1 °C; IR (neat): 3024, 1653, 1601, 1494, 1447, 1438, 1384, 1349, 1327, 1312, 1297, 1279, 1265, 1214, 1176, 1145, 1088, 1027, 1001, 933, 905, 854, 780, 755, 694, 662, 631, 623, 615, 598 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.10 (dd, J = 8.0, 1.2 Hz, 2H), 7.82 (dd, J = 7.2, 1.2 Hz, 2H), 7.56–7.47 (m, 5H), 7.48–7.38 (m, 4H), 7.49–7.30 (m, 5H), 7.26 (tt, 7.2 Hz, 2H), 6.13 (s, 1H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 146.5, 145.7, 134.5, 134.2, 131.7, 129.0, 128.5, 128.3, 127.8, 127.5, 126.3, 124.8, 105.9, 79.3; ^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3): δ = 27.9.

第七章 NMR データ

Figure 7-1 に示すように、すべての ^{11}B NMR スペクトルは、後方線形予測による補正を行ったものを示した。

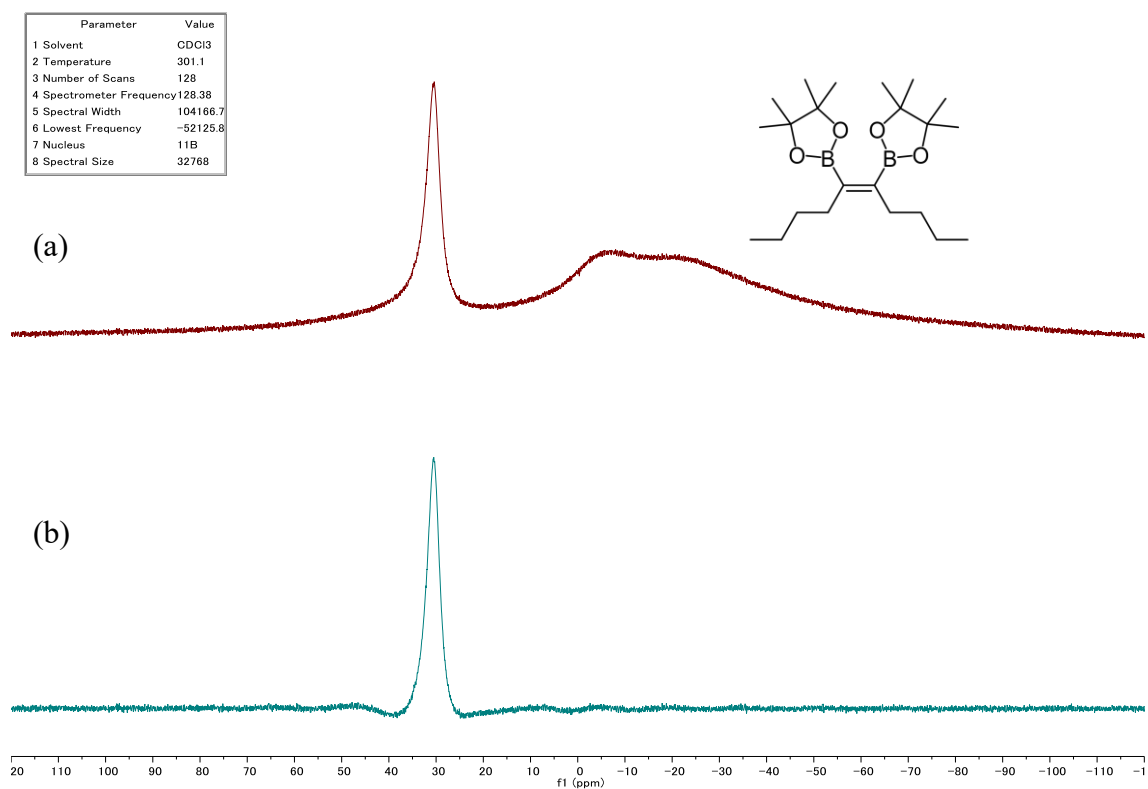
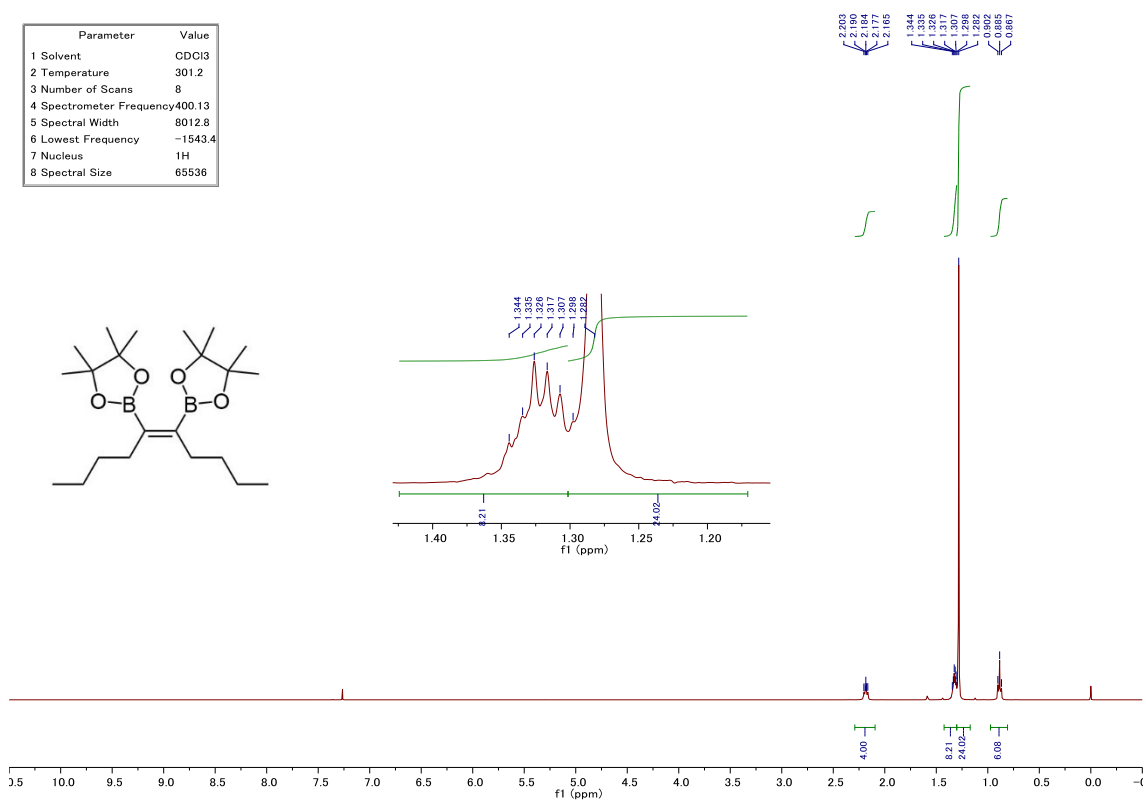
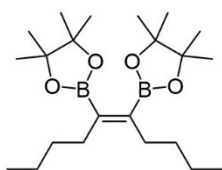


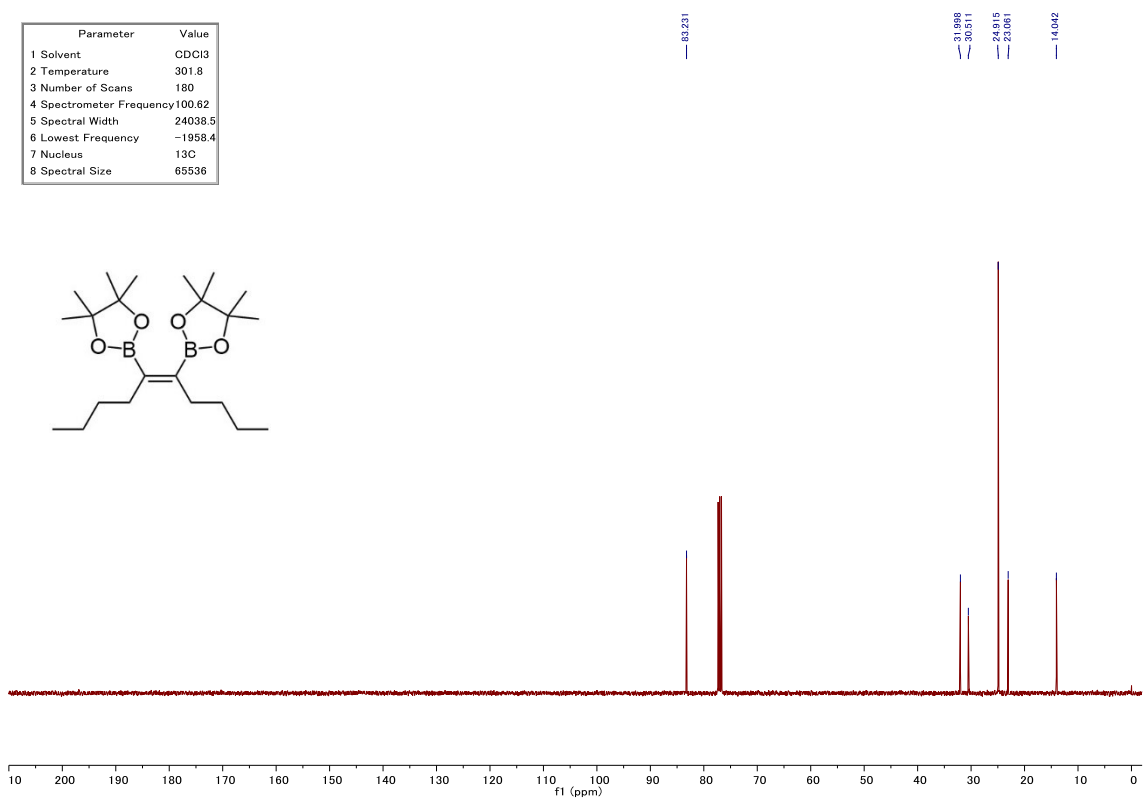
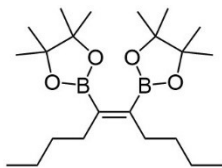
Figure 7-1. 化合物 **3a** の(a) 補正前 (b) 後方線形予測による補正後の ^{11}B NMR スペクトル

化合物 **3a**

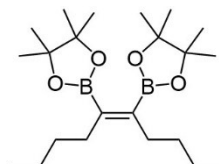
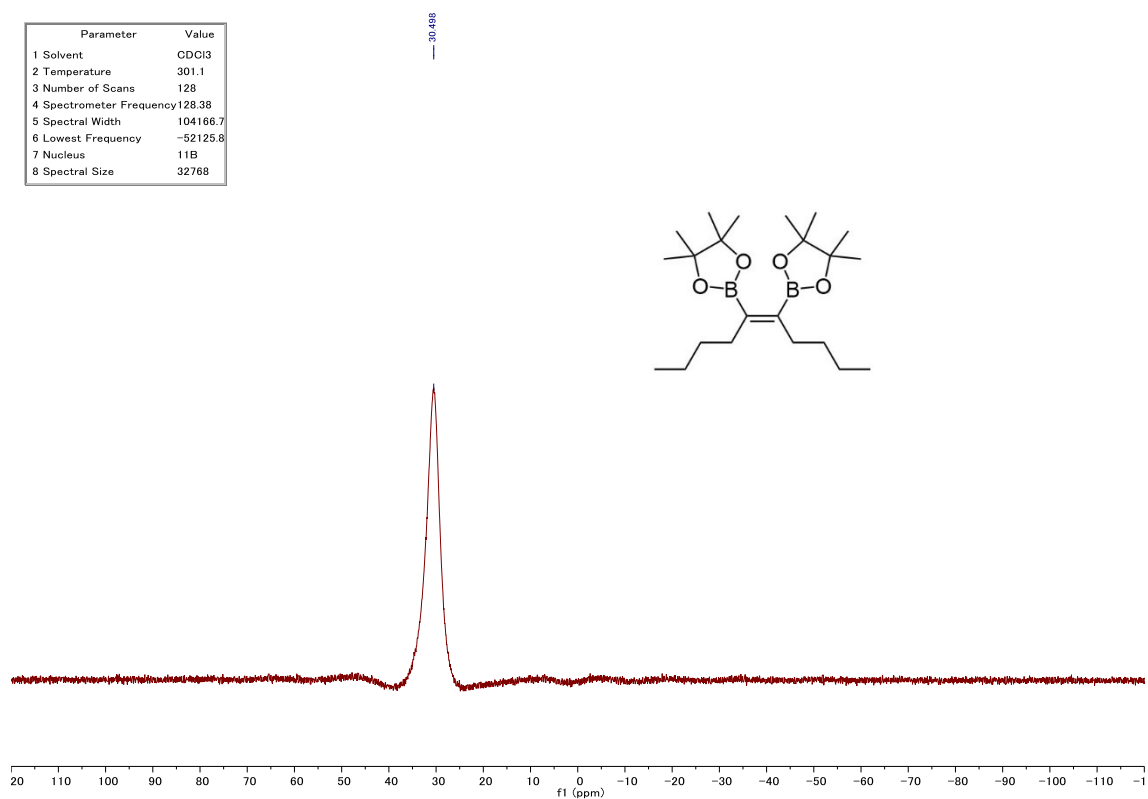
Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	301.2
3 Number of Scans	8
4 Spectrometer Frequency	400.13
5 Spectral Width	8012.8
6 Lowest Frequency	-1543.4
7 Nucleus	¹ H
8 Spectral Size	65536



Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	301.8
3 Number of Scans	180
4 Spectrometer Frequency	100.62
5 Spectral Width	24038.5
6 Lowest Frequency	-1958.4
7 Nucleus	¹³ C
8 Spectral Size	65536

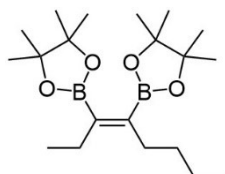
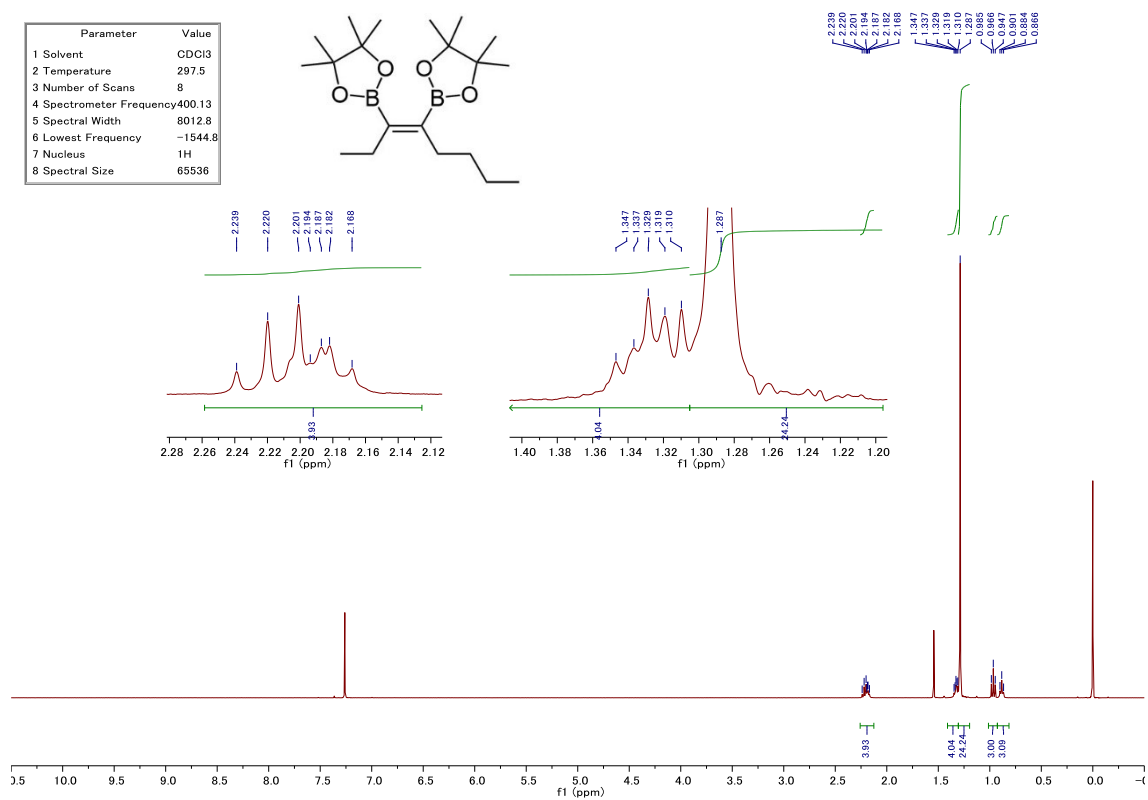


Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	301.1
3 Number of Scans	128
4 Spectrometer Frequency	128.38
5 Spectral Width	104166.7
6 Lowest Frequency	-52125.8
7 Nucleus	¹¹ B
8 Spectral Size	32768

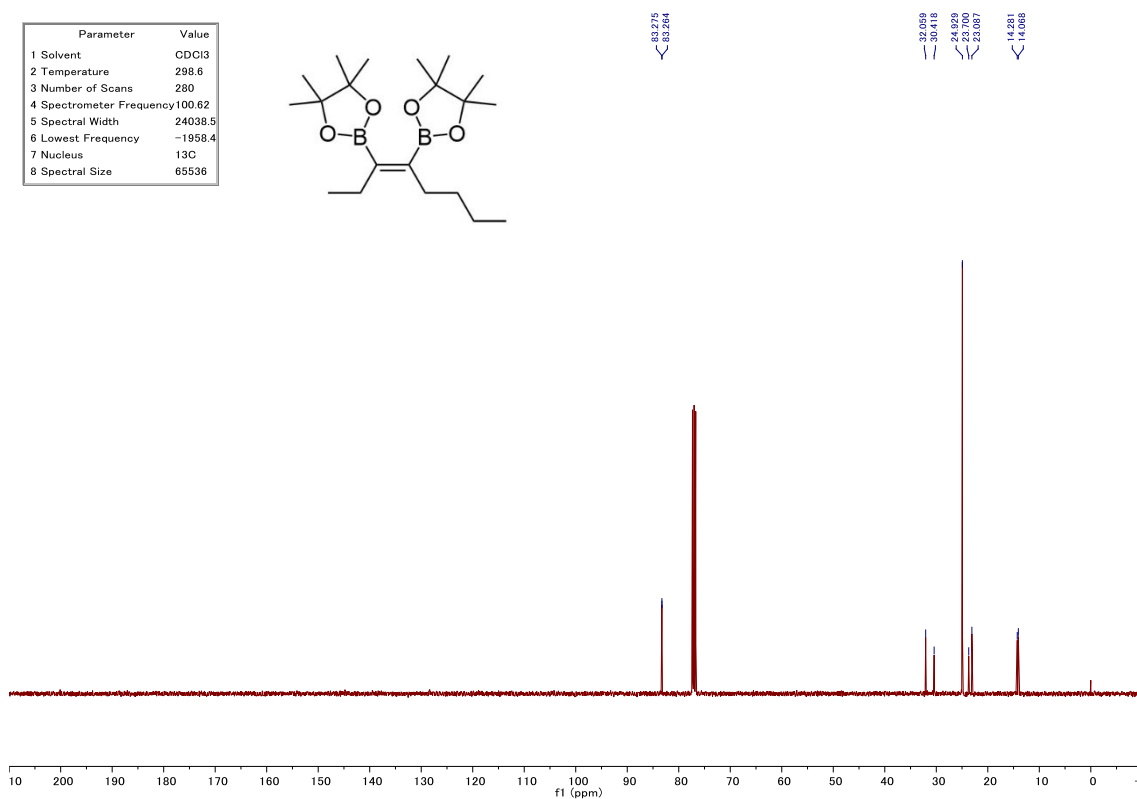
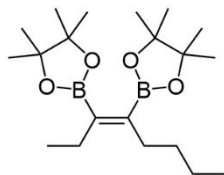


化合物 3b

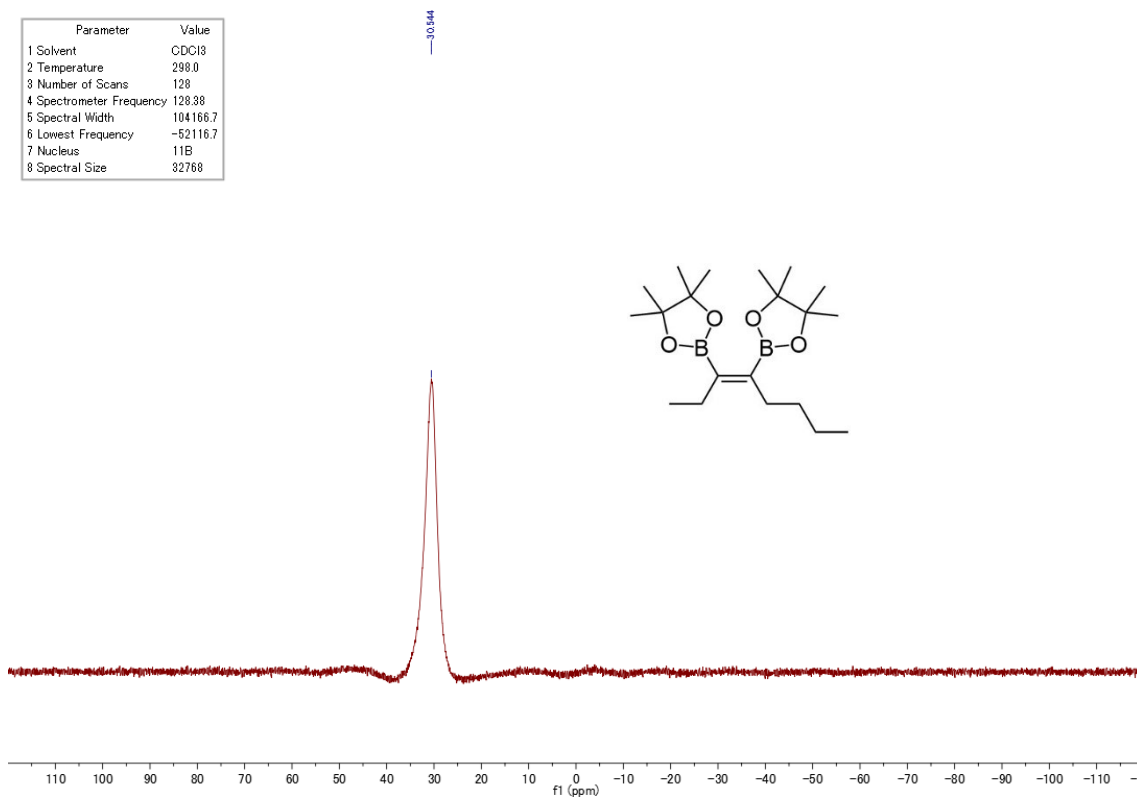
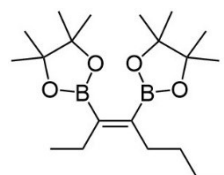
Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	297.5
3 Number of Scans	8
4 Spectrometer Frequency	400.13
5 Spectral Width	8012.8
6 Lowest Frequency	-1544.8
7 Nucleus	¹ H
8 Spectral Size	65536



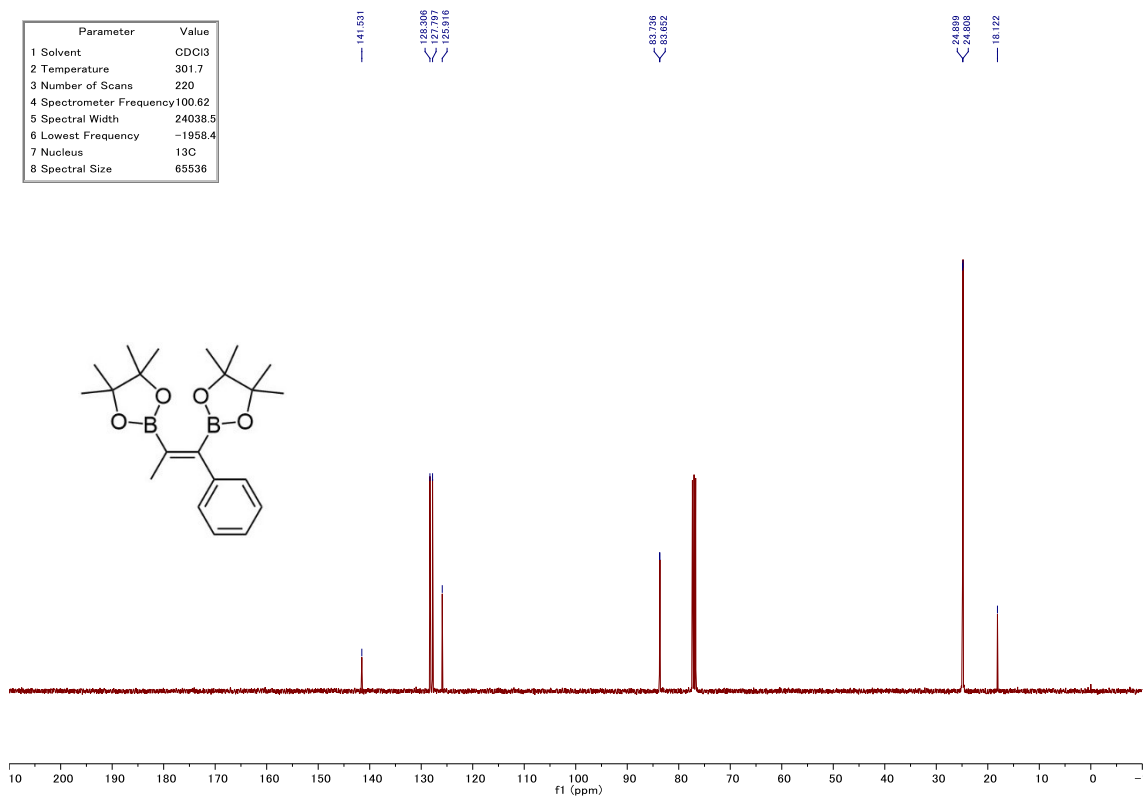
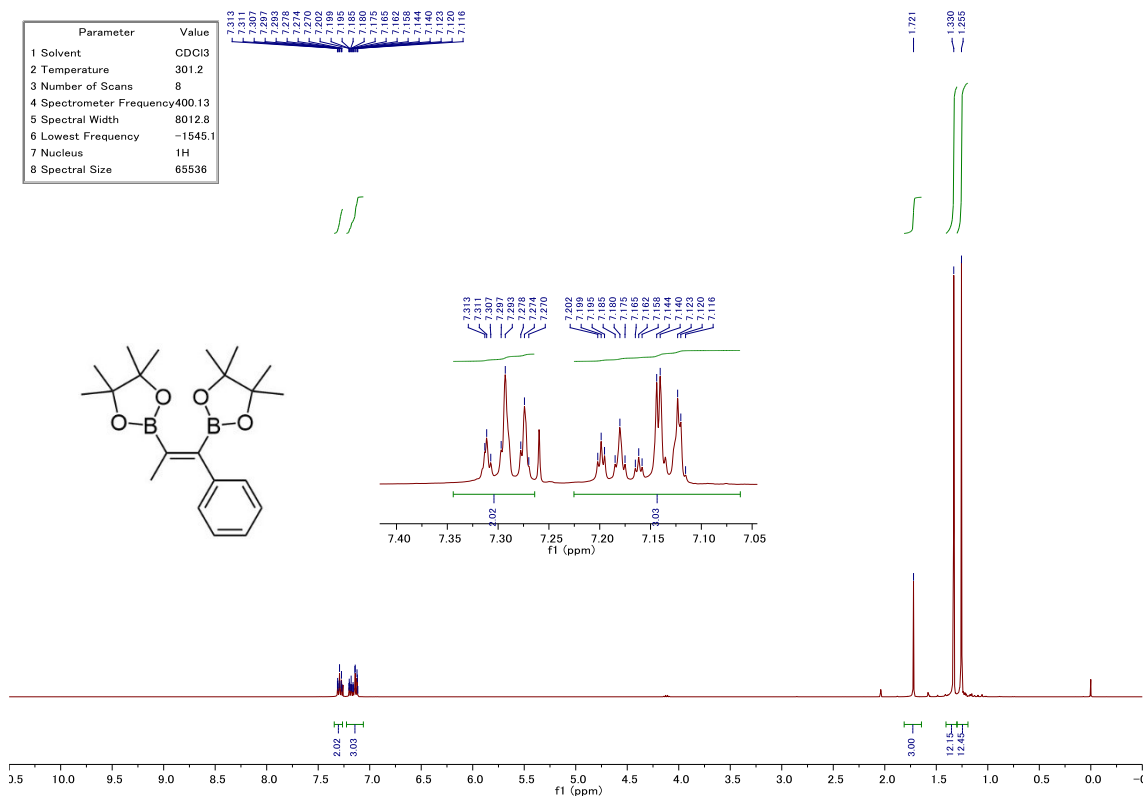
Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	298.6
3 Number of Scans	280
4 Spectrometer Frequency	100.62
5 Spectral Width	24038.5
6 Lowest Frequency	-1958.4
7 Nucleus	¹³ C
8 Spectral Size	65536



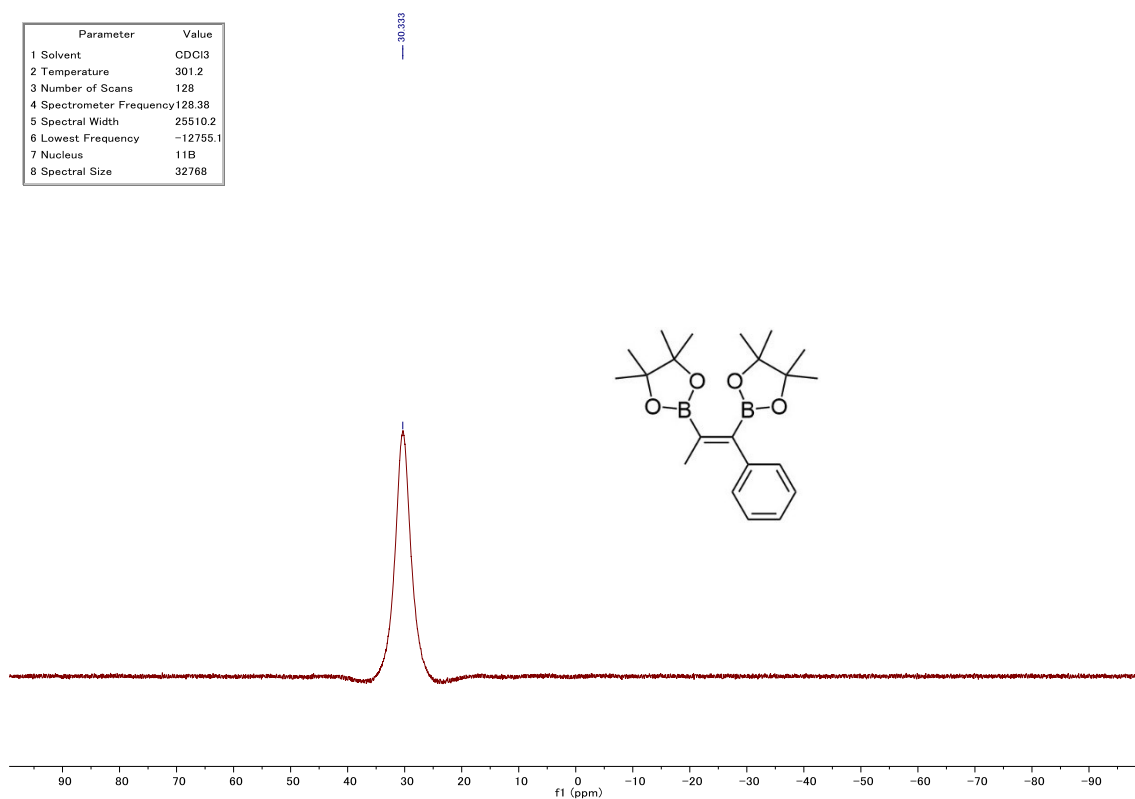
Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	298.0
3 Number of Scans	128
4 Spectrometer Frequency	128.38
5 Spectral Width	104166.7
6 Lowest Frequency	-52116.7
7 Nucleus	¹¹ B
8 Spectral Size	32768



化合物 3c

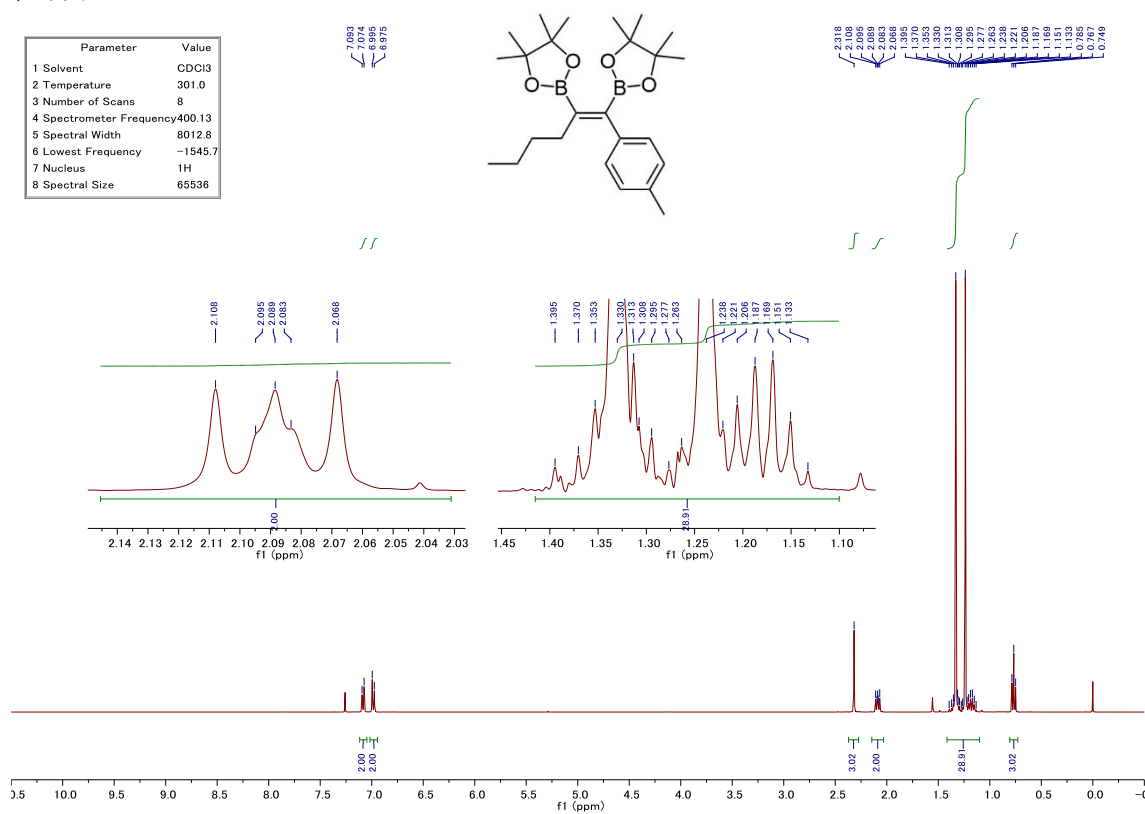


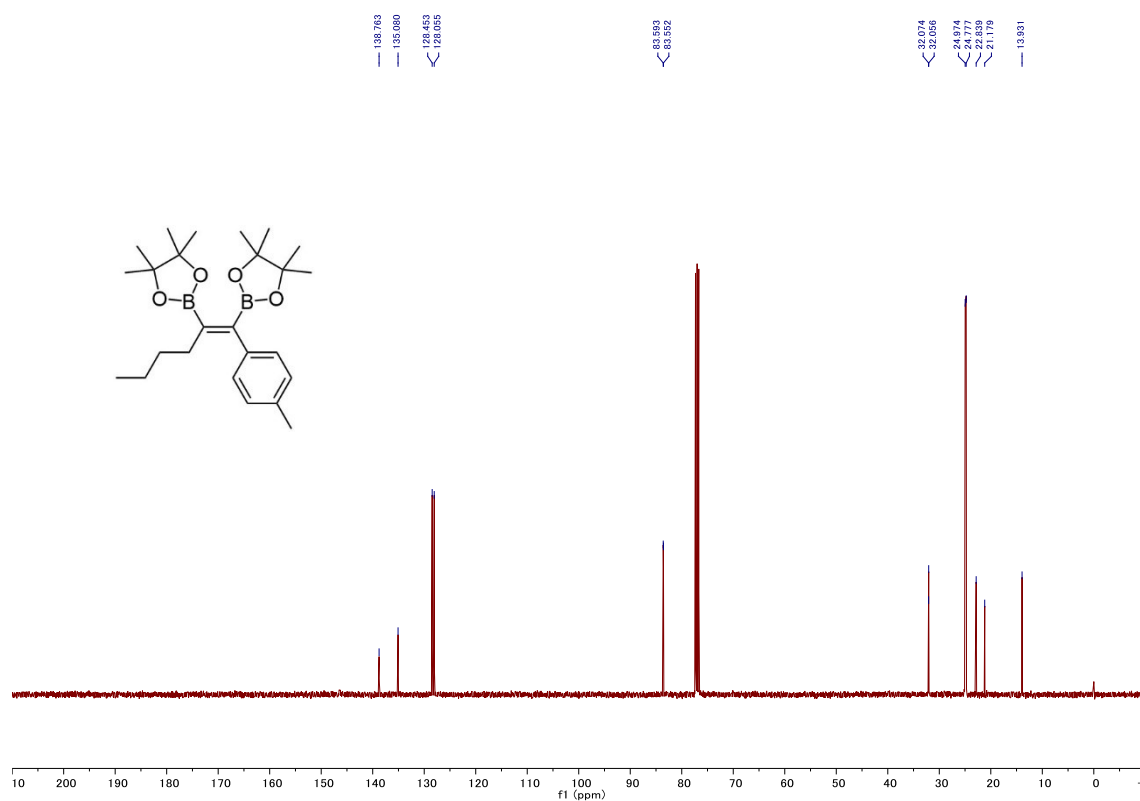
Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	301.2
3 Number of Scans	128
4 Spectrometer Frequency	128.38
5 Spectral Width	25510.2
6 Lowest Frequency	-12755.1
7 Nucleus	¹¹ B
8 Spectral Size	32768



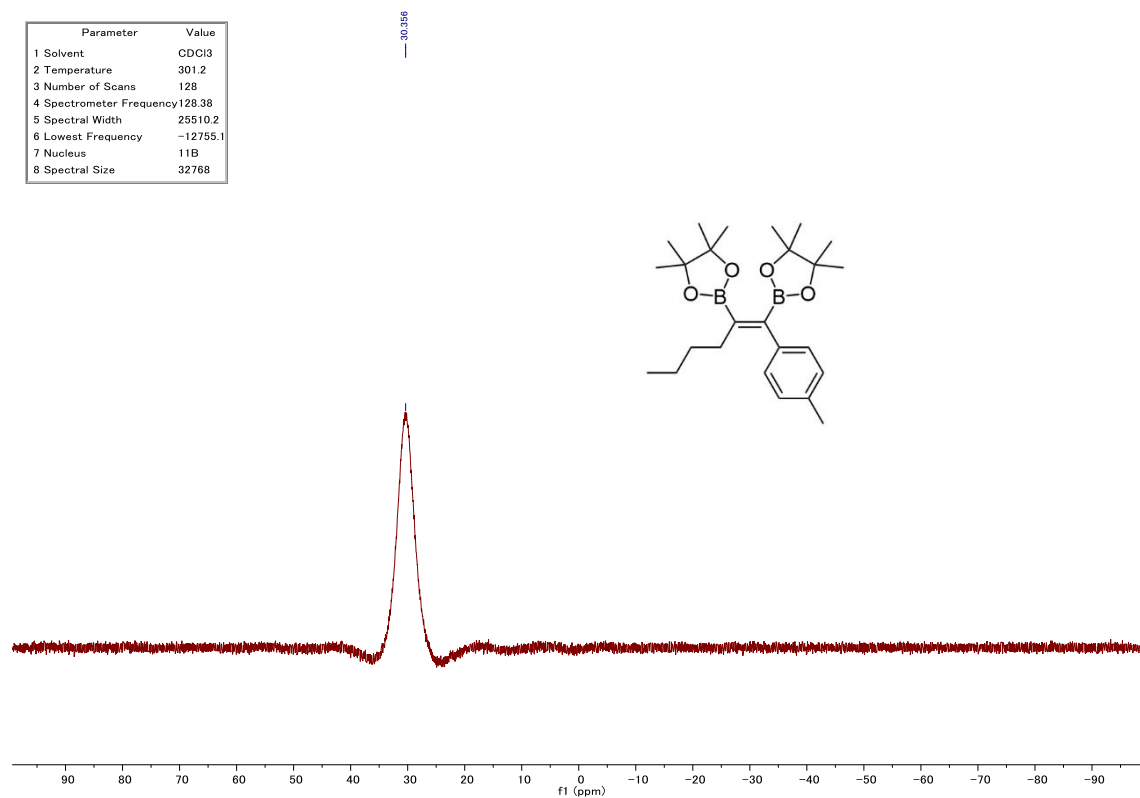
化合物 3d

Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	301.0
3 Number of Scans	8
4 Spectrometer Frequency	400.13
5 Spectral Width	8012.8
6 Lowest Frequency	-1545.7
7 Nucleus	¹ H
8 Spectral Size	65536



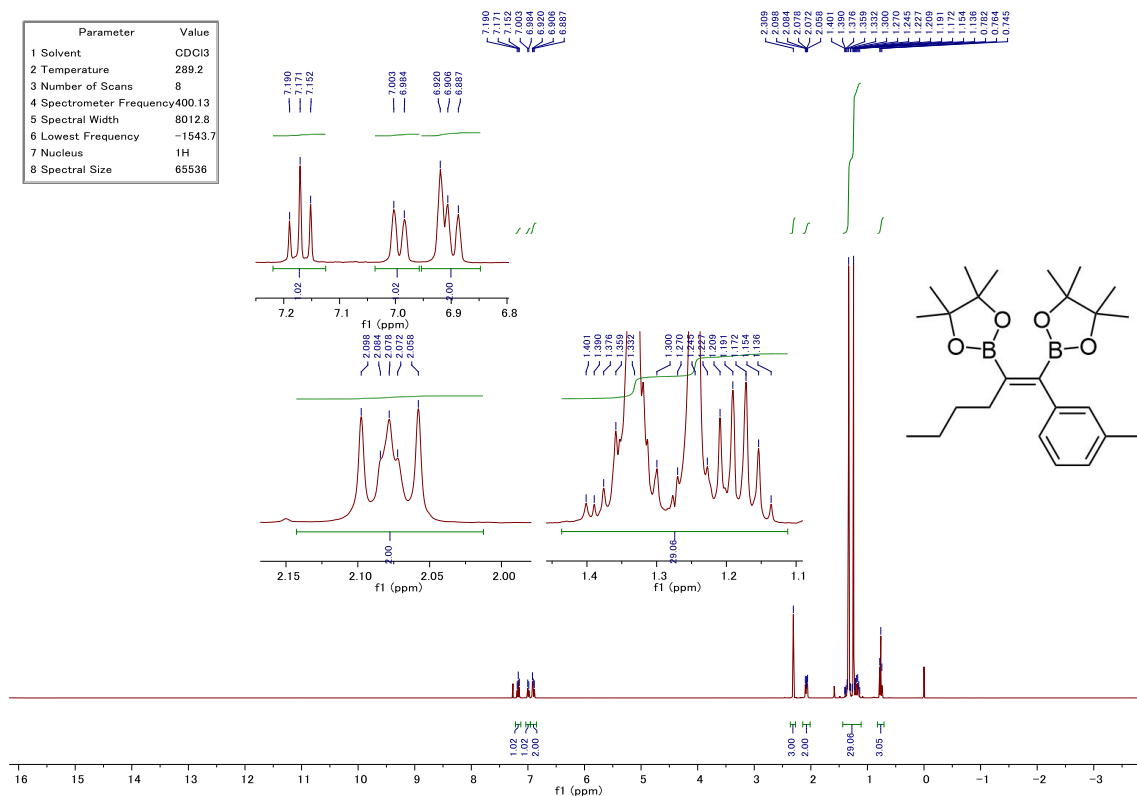


Parameter	Value
1 Solvent	CDCl3
2 Temperature	301.2
3 Number of Scans	128
4 Spectrometer Frequency	128.38
5 Spectral Width	25510.2
6 Lowest Frequency	-12755.1
7 Nucleus	11B
8 Spectral Size	32768

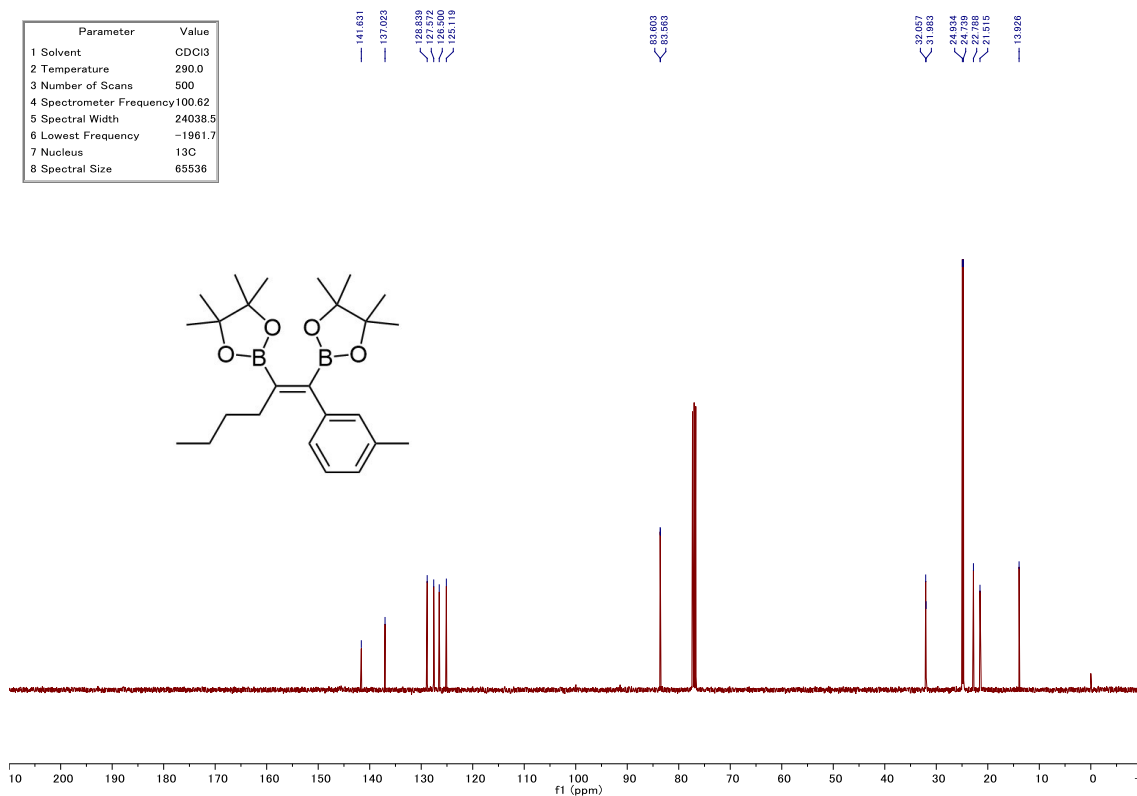


化合物 3e

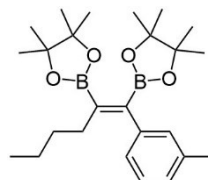
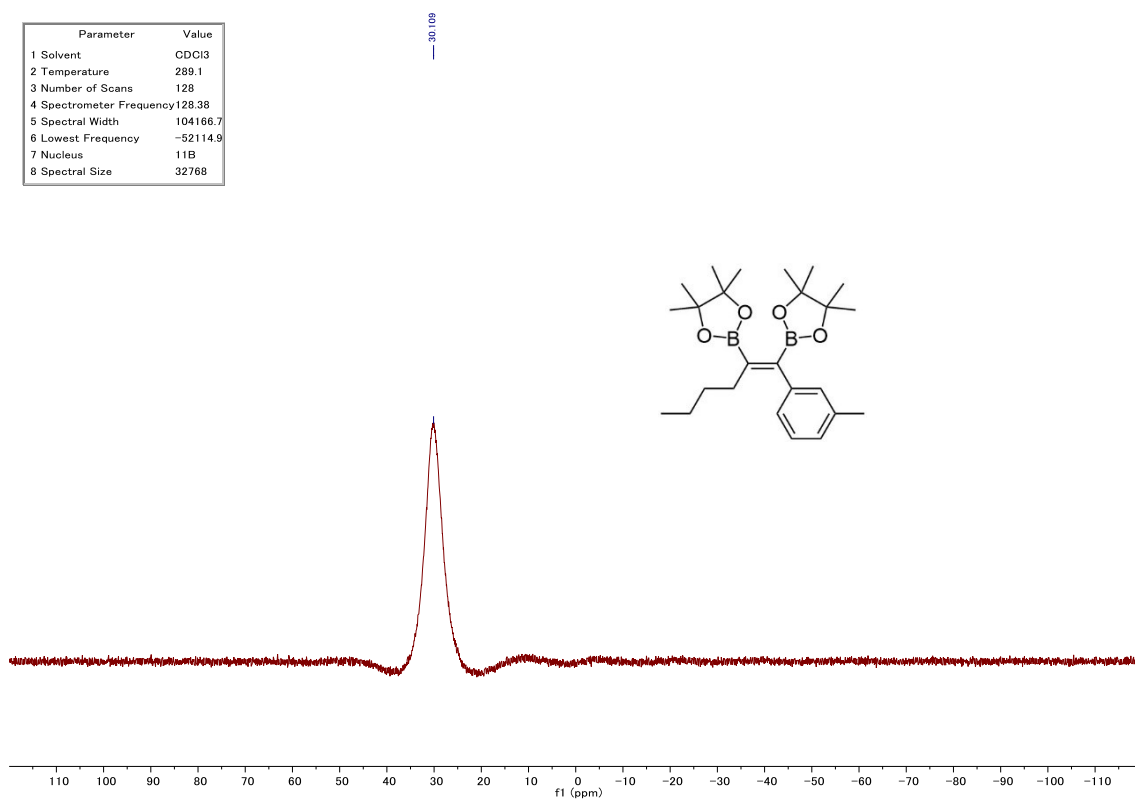
Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	289.2
3 Number of Scans	8
4 Spectrometer Frequency	400.13
5 Spectral Width	8012.8
6 Lowest Frequency	-1543.7
7 Nucleus	¹ H
8 Spectral Size	65536



Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	290.0
3 Number of Scans	500
4 Spectrometer Frequency	100.62
5 Spectral Width	24038.5
6 Lowest Frequency	-1961.7
7 Nucleus	¹³ C
8 Spectral Size	65536

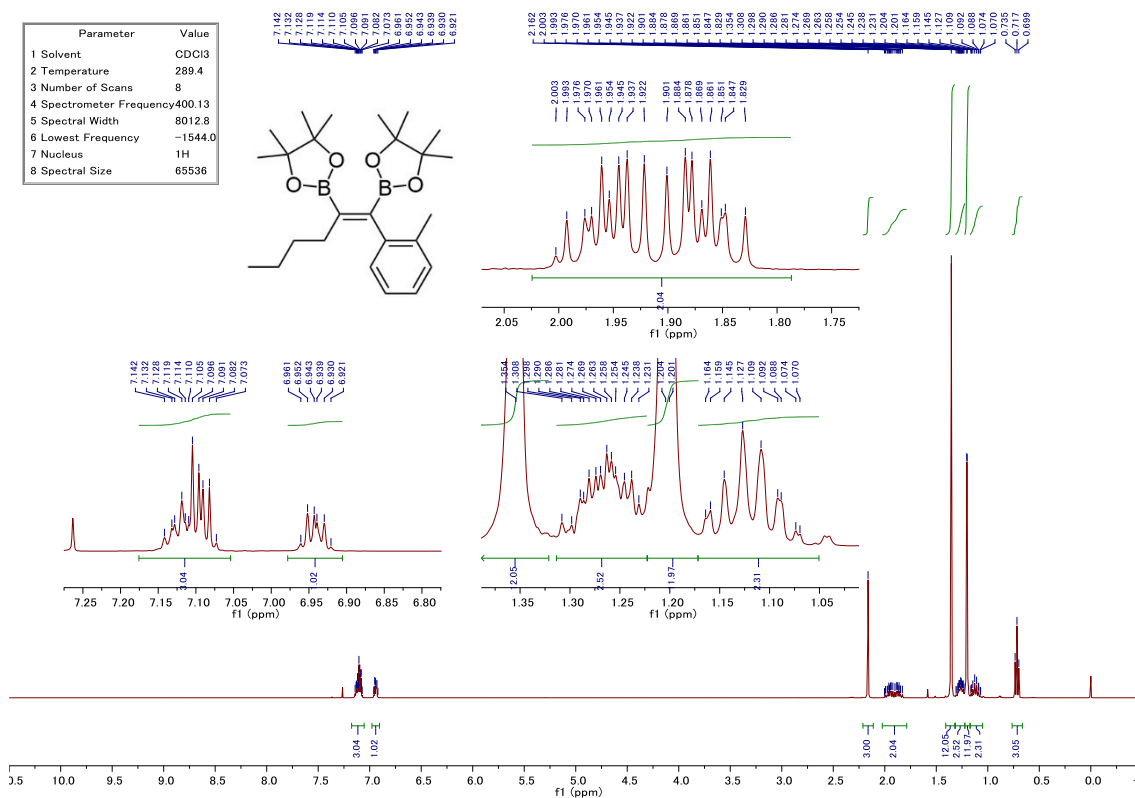


Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	289.1
3 Number of Scans	128
4 Spectrometer Frequency	128.38
5 Spectral Width	104166.7
6 Lowest Frequency	-52114.9
7 Nucleus	¹¹ B
8 Spectral Size	32768

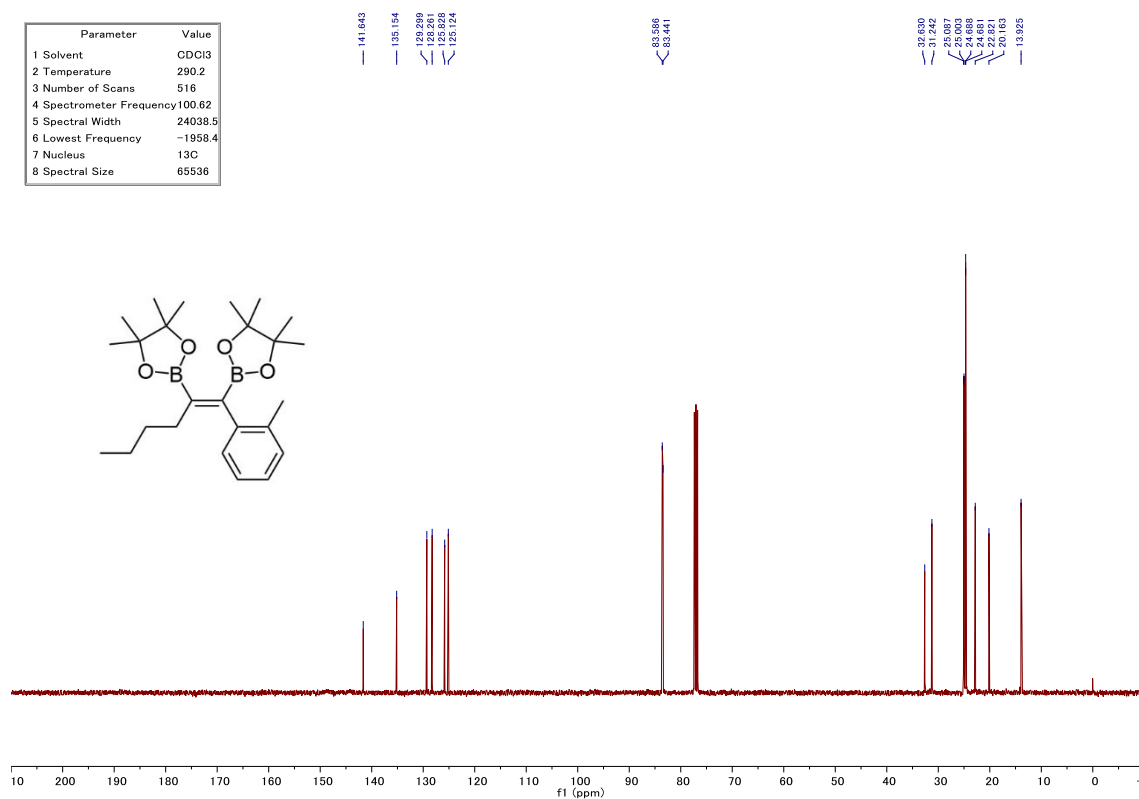


化合物 3f

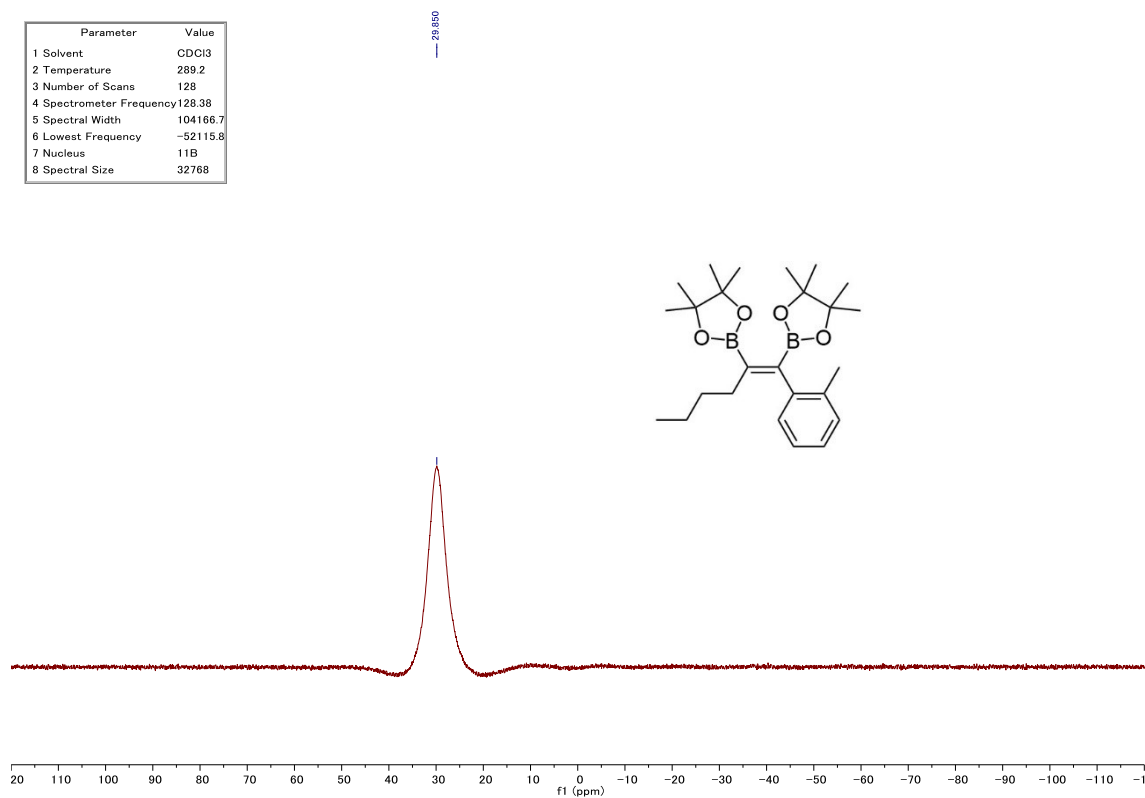
Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	289.4
3 Number of Scans	8
4 Spectrometer Frequency	400.13
5 Spectral Width	8012.8
6 Lowest Frequency	-1544.0
7 Nucleus	¹ H
8 Spectral Size	65536



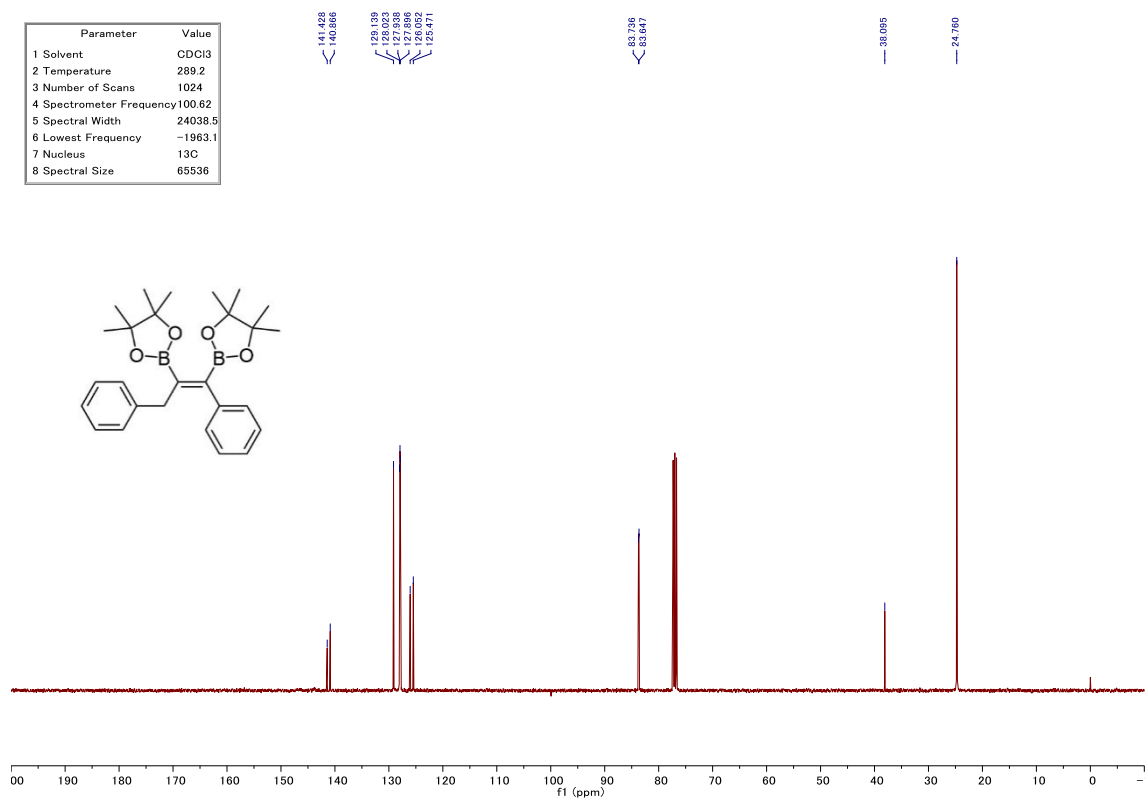
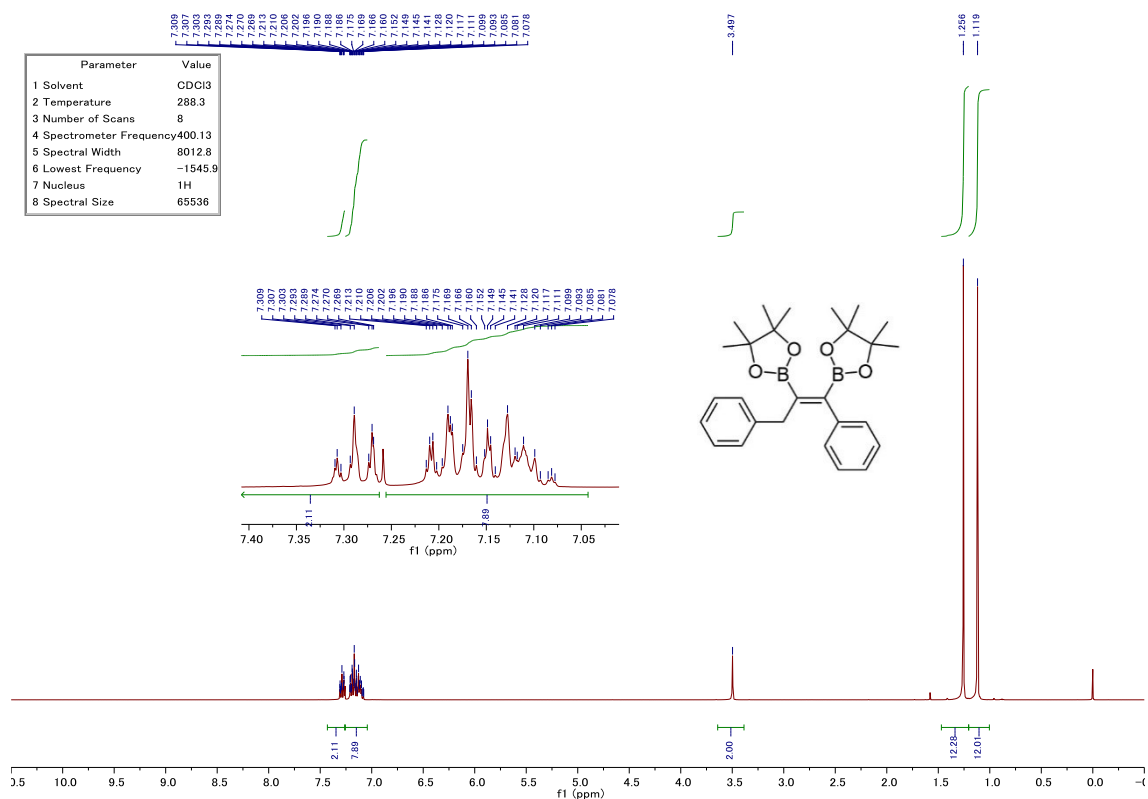
Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	290.2
3 Number of Scans	516
4 Spectrometer Frequency	100.62
5 Spectral Width	24038.5
6 Lowest Frequency	-1958.4
7 Nucleus	¹³ C
8 Spectral Size	65536



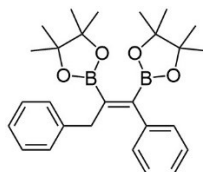
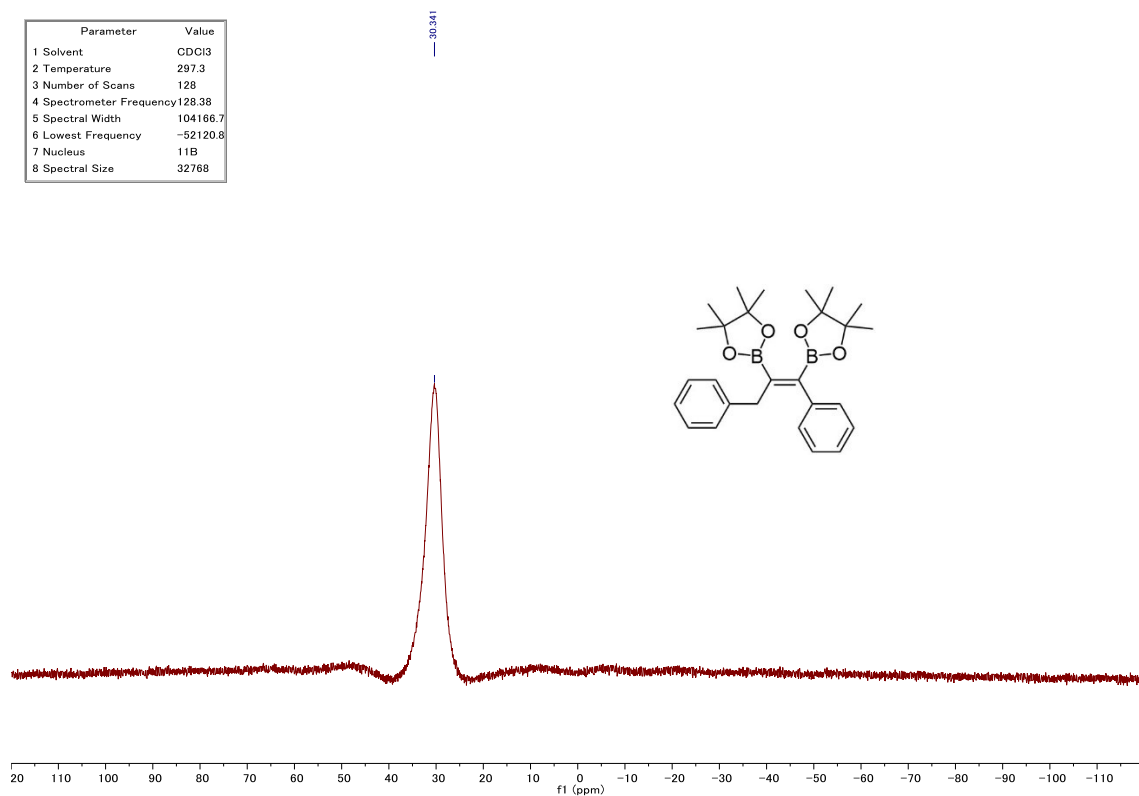
Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	289.2
3 Number of Scans	128
4 Spectrometer Frequency	128.38
5 Spectral Width	104166.7
6 Lowest Frequency	-52115.8
7 Nucleus	¹¹ B
8 Spectral Size	32768



化合物 3g

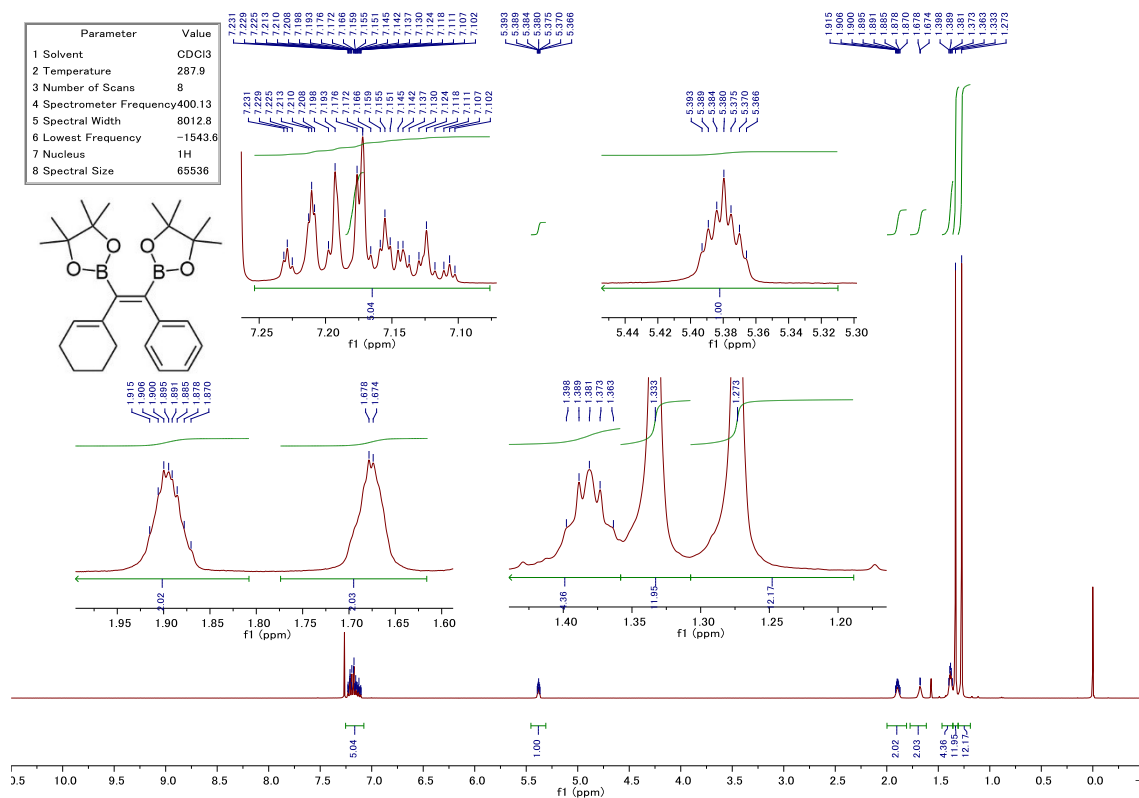


Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	297.3
3 Number of Scans	128
4 Spectrometer Frequency	128.38
5 Spectral Width	104166.7
6 Lowest Frequency	-52120.8
7 Nucleus	¹¹ B
8 Spectral Size	32768

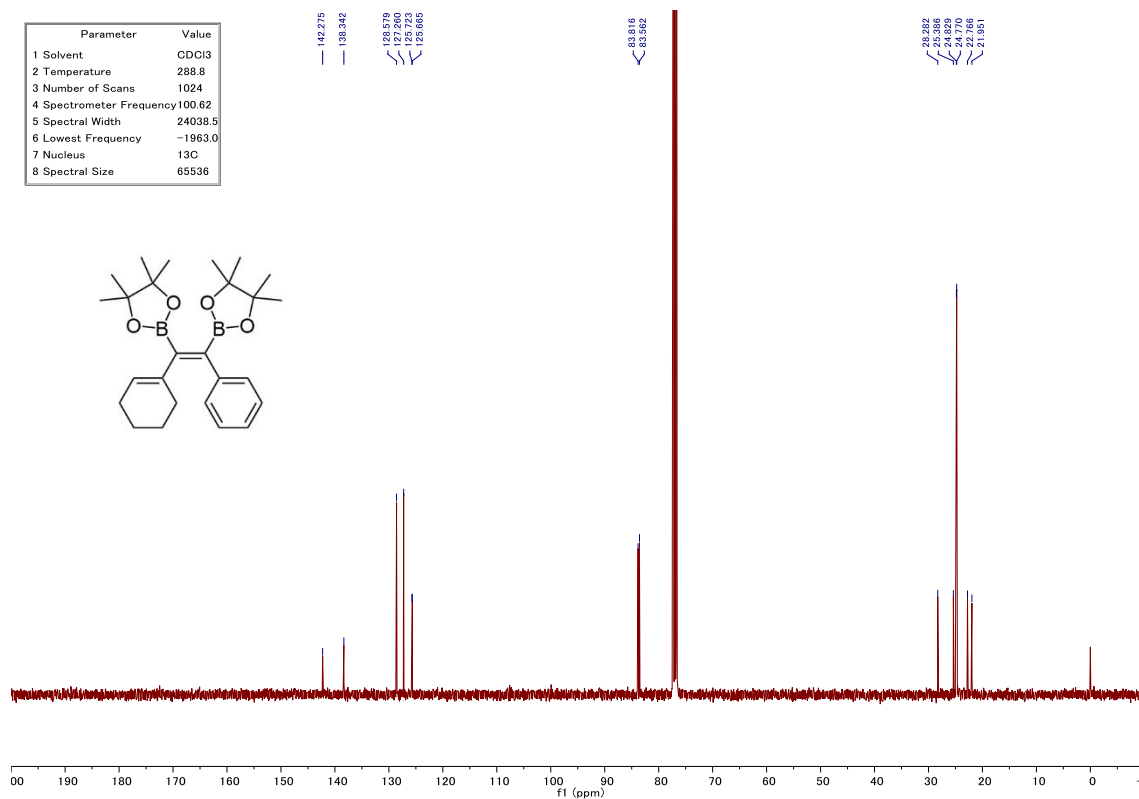


化合物 3h

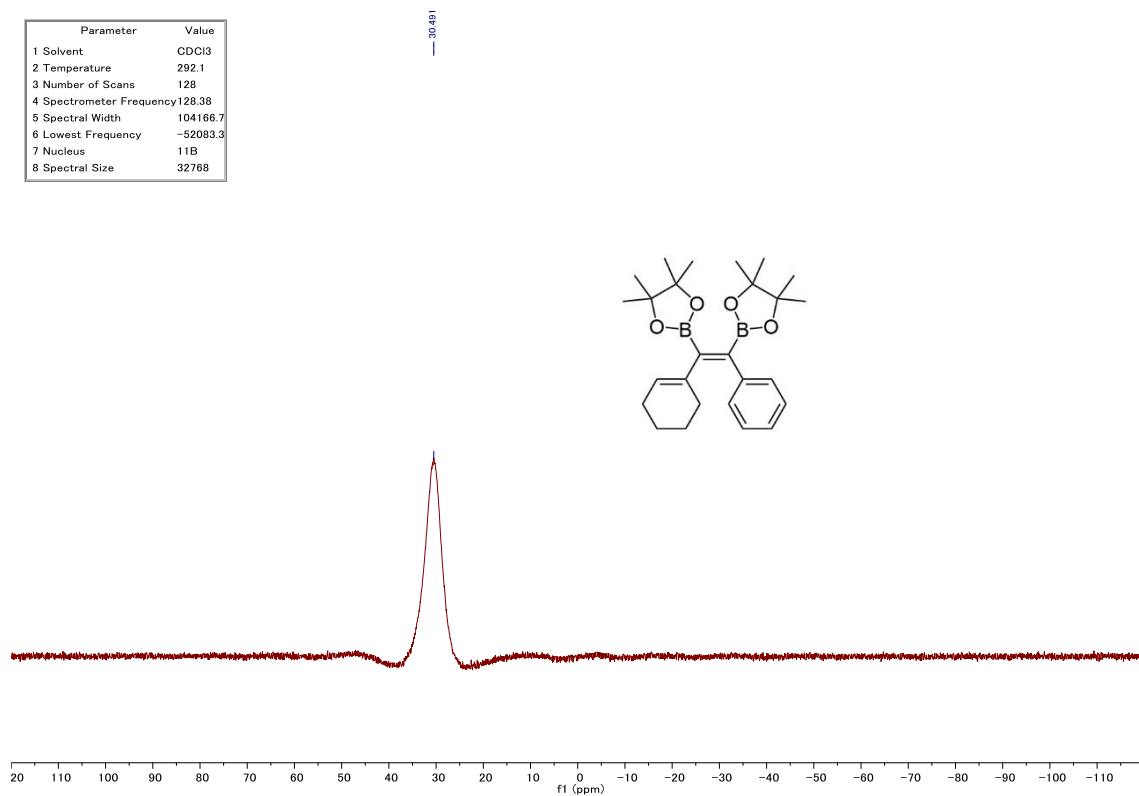
Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	287.9
3 Number of Scans	8
4 Spectrometer Frequency	400.13
5 Spectral Width	8012.8
6 Lowest Frequency	-1543.6
7 Nucleus	¹ H
8 Spectral Size	65536



Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	288.8
3 Number of Scans	1024
4 Spectrometer Frequency	100.62
5 Spectral Width	24038.5
6 Lowest Frequency	-1963.0
7 Nucleus	¹³ C
8 Spectral Size	65536

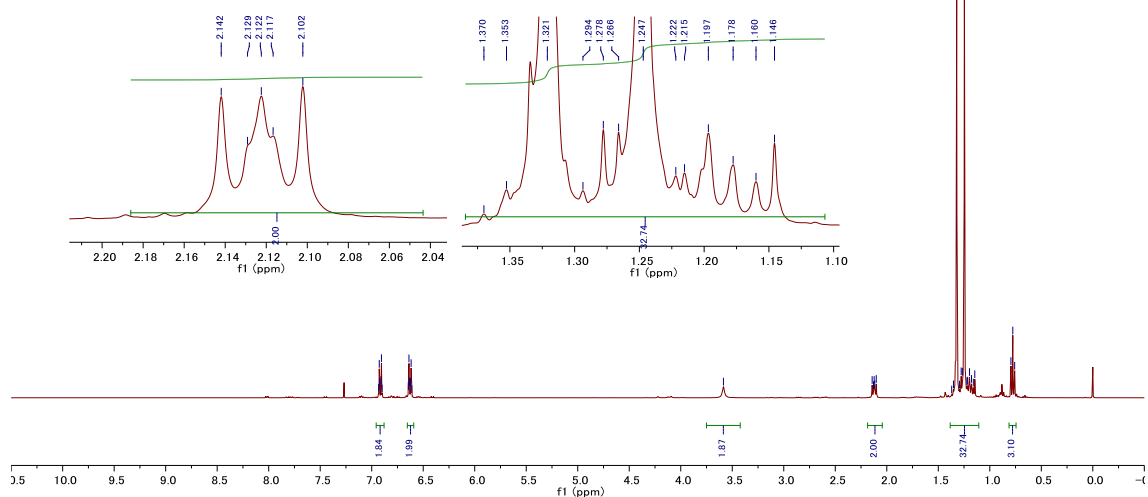
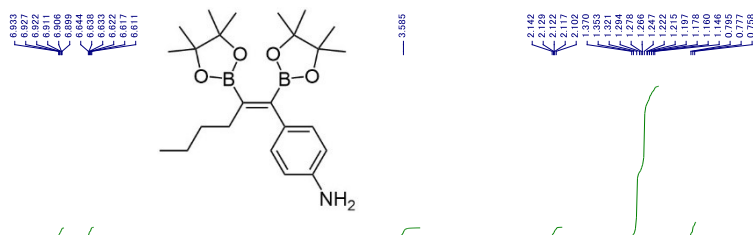


Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	292.1
3 Number of Scans	128
4 Spectrometer Frequency	128.38
5 Spectral Width	104166.7
6 Lowest Frequency	-52083.3
7 Nucleus	¹¹ B
8 Spectral Size	32768

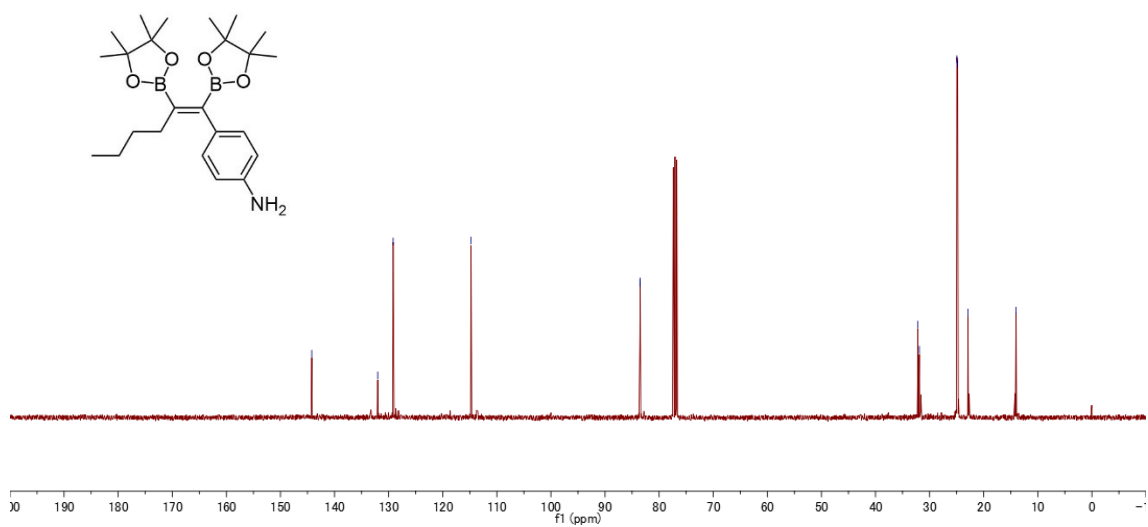


化合物 3i

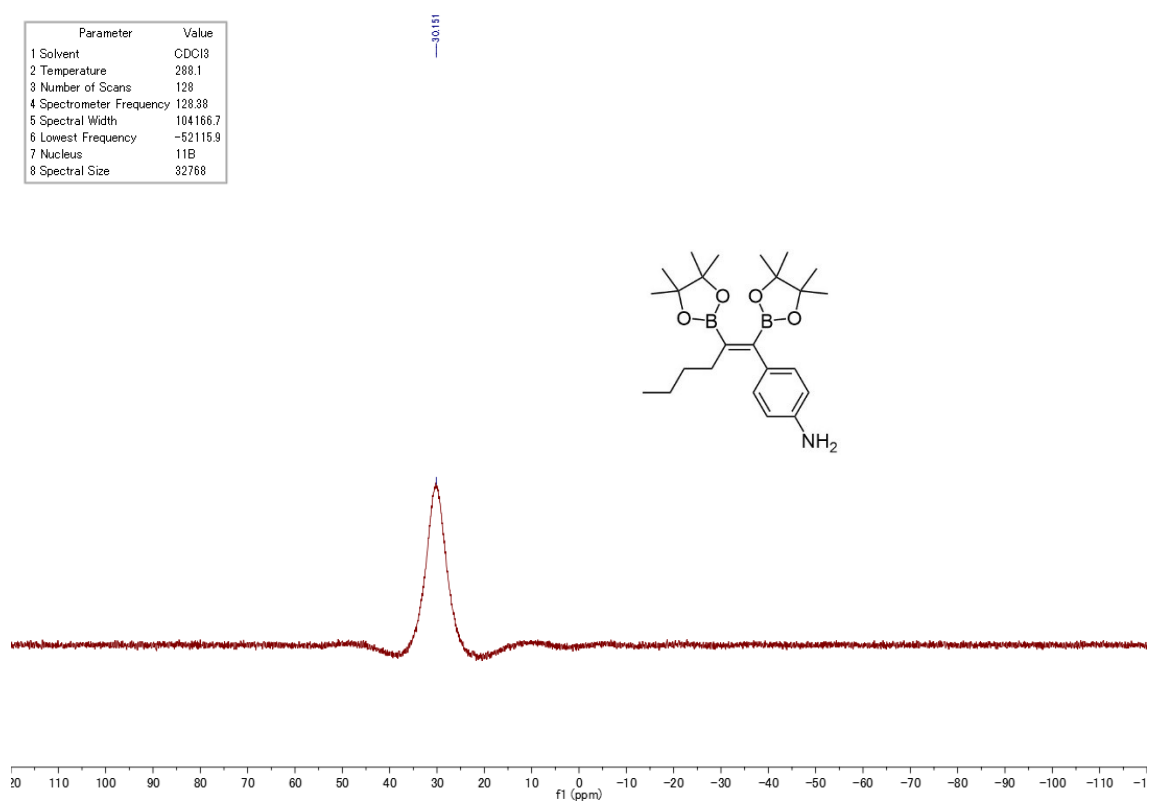
Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	288.4
3 Number of Scans	8
4 Spectrometer Frequency	400.13
5 Spectral Width	8012.8
6 Lowest Frequency	-1542.2
7 Nucleus	¹ H
8 Spectral Size	65536



Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	289.2
3 Number of Scans	426
4 Spectrometer Frequency	100.62
5 Spectral Width	24038.5
6 Lowest Frequency	-1958.4
7 Nucleus	¹³ C
8 Spectral Size	65536

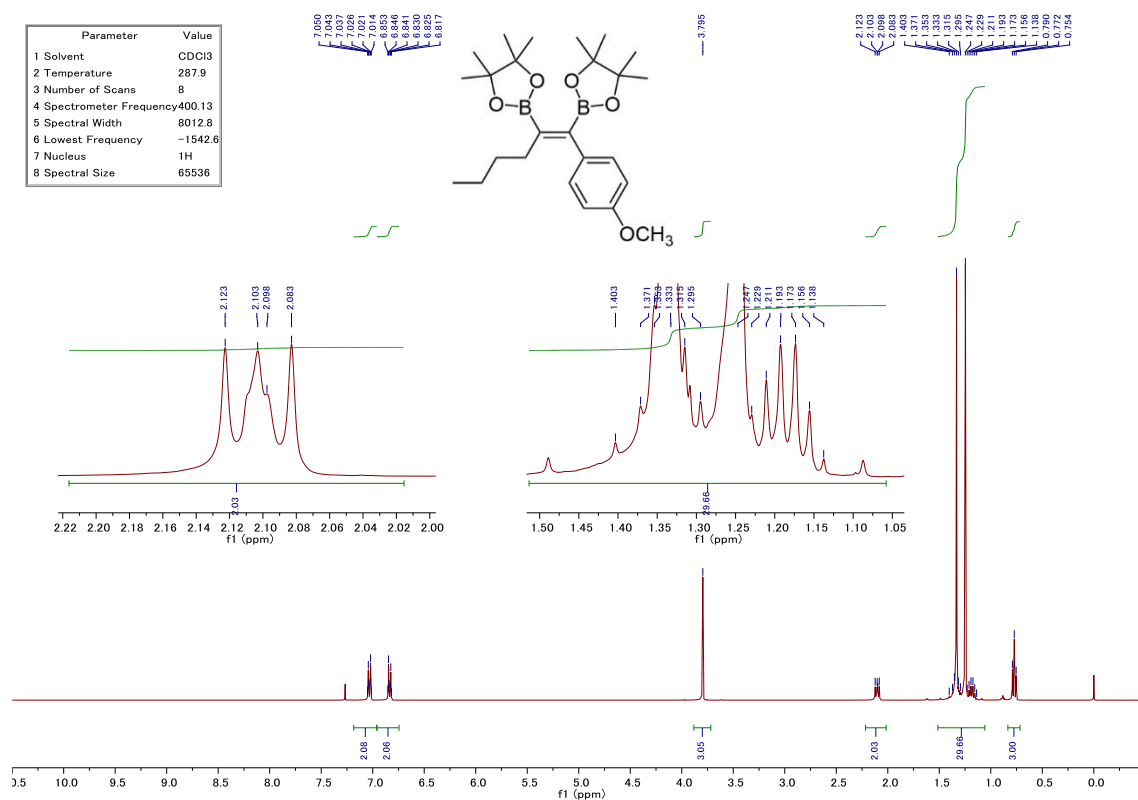


Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	288.1
3 Number of Scans	128
4 Spectrometer Frequency	128.38
5 Spectral Width	104166.7
6 Lowest Frequency	-52115.9
7 Nucleus	¹¹ B
8 Spectral Size	32768

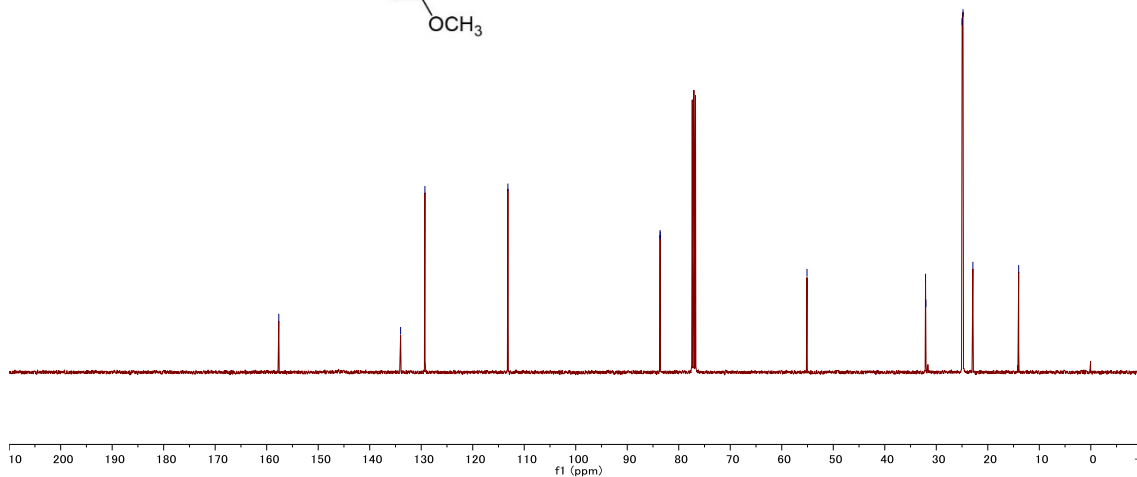
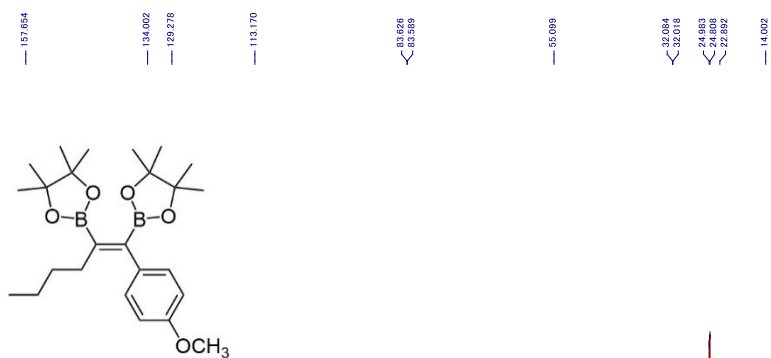


化合物 3j

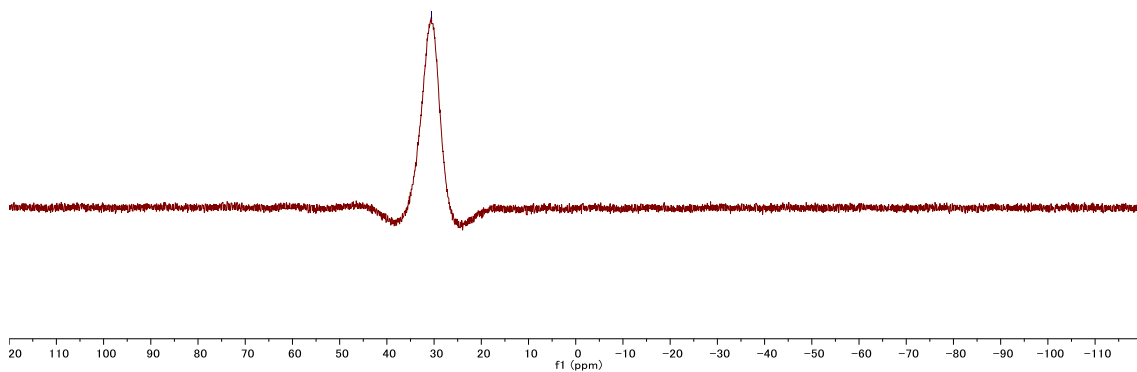
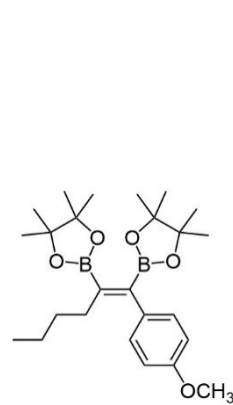
Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	287.9
3 Number of Scans	8
4 Spectrometer Frequency	400.13
5 Spectral Width	8012.8
6 Lowest Frequency	-1542.6
7 Nucleus	¹ H
8 Spectral Size	65536



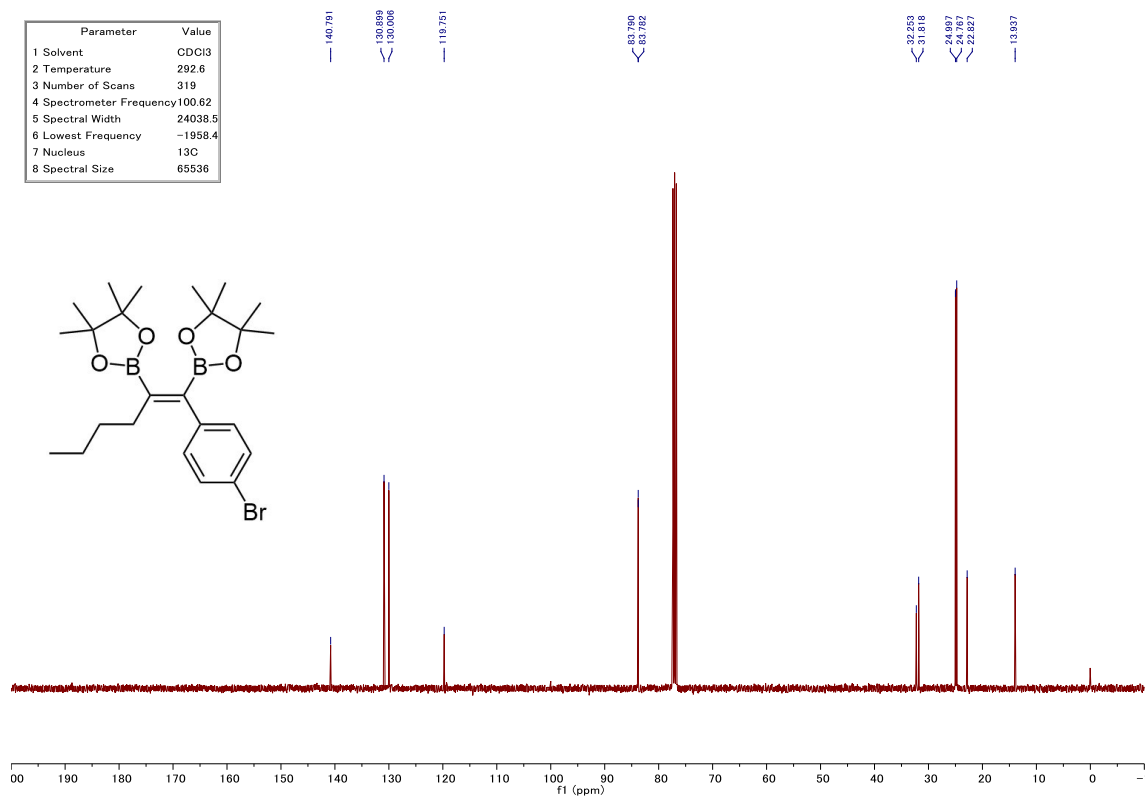
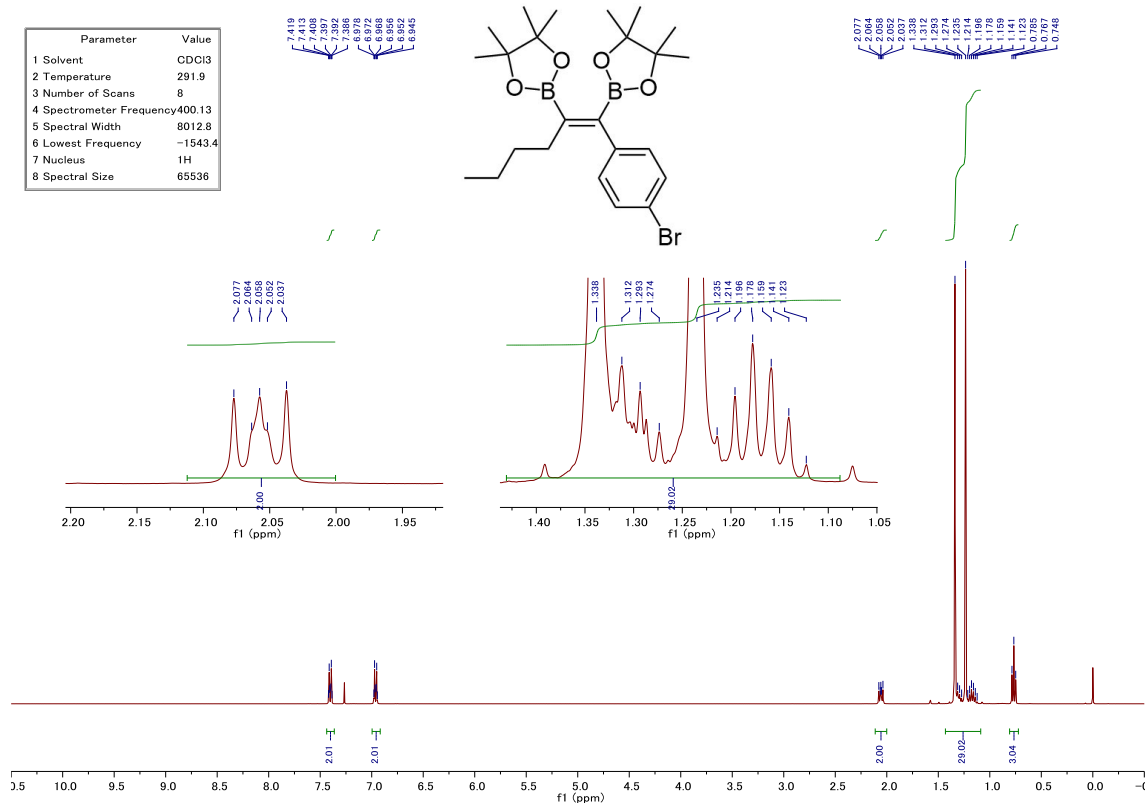
Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	288.6
3 Number of Scans	540
4 Spectrometer Frequency	100.62
5 Spectral Width	24038.5
6 Lowest Frequency	-1958.4
7 Nucleus	¹³ C
8 Spectral Size	65536



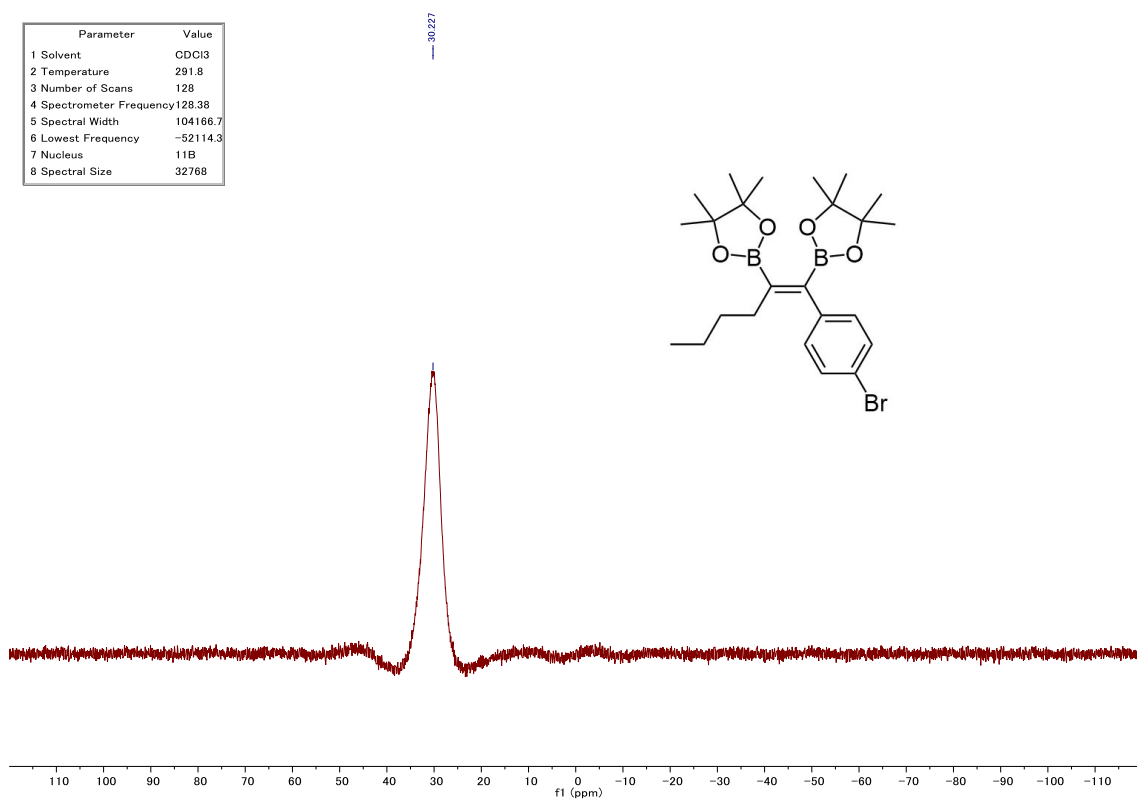
Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	287.8
3 Number of Scans	128
4 Spectrometer Frequency	128.38
5 Spectral Width	78125.0
6 Lowest Frequency	-39088.2
7 Nucleus	¹¹ B
8 Spectral Size	32768



化合物 3k

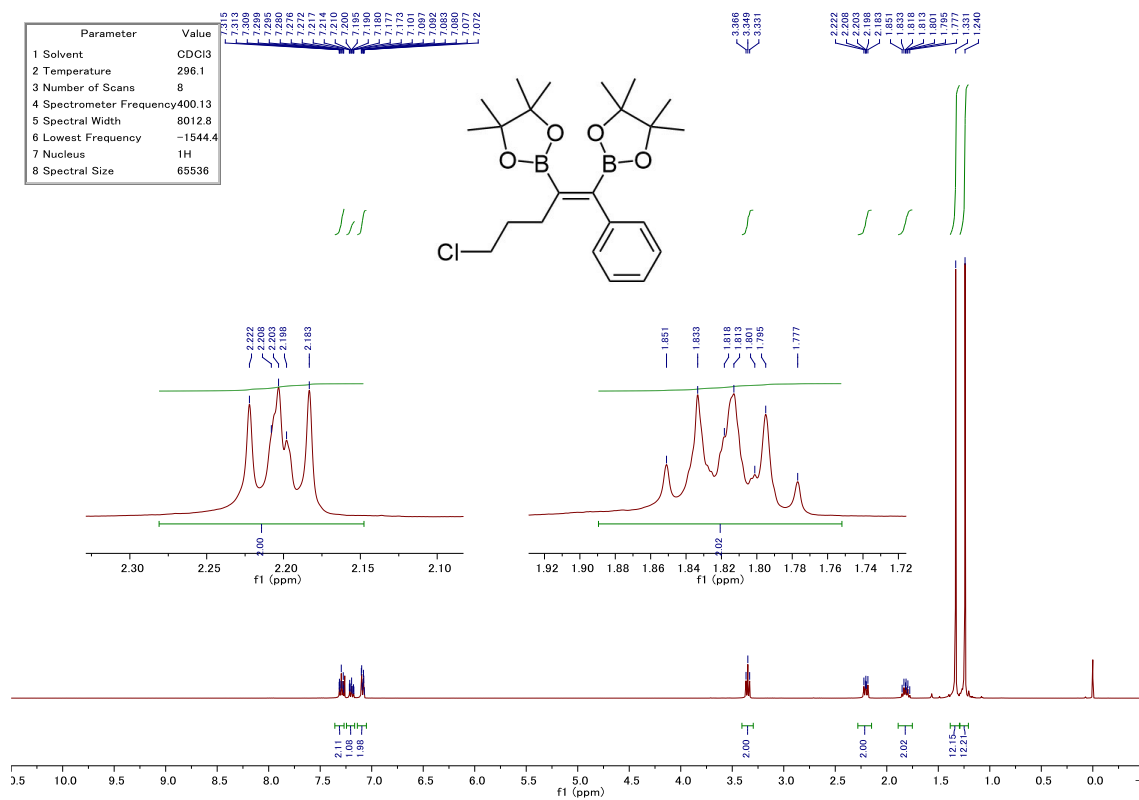


Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	291.8
3 Number of Scans	128
4 Spectrometer Frequency	128.38
5 Spectral Width	104166.7
6 Lowest Frequency	-52114.3
7 Nucleus	¹¹ B
8 Spectral Size	32768

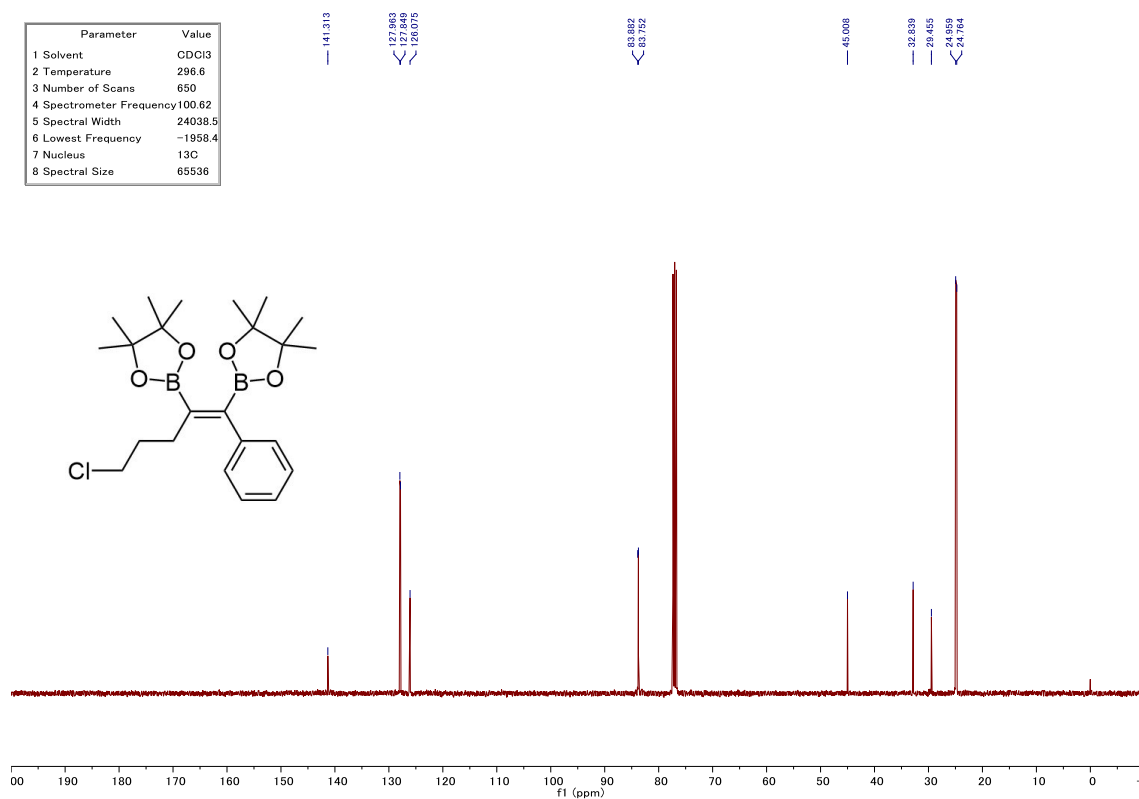


化合物 31

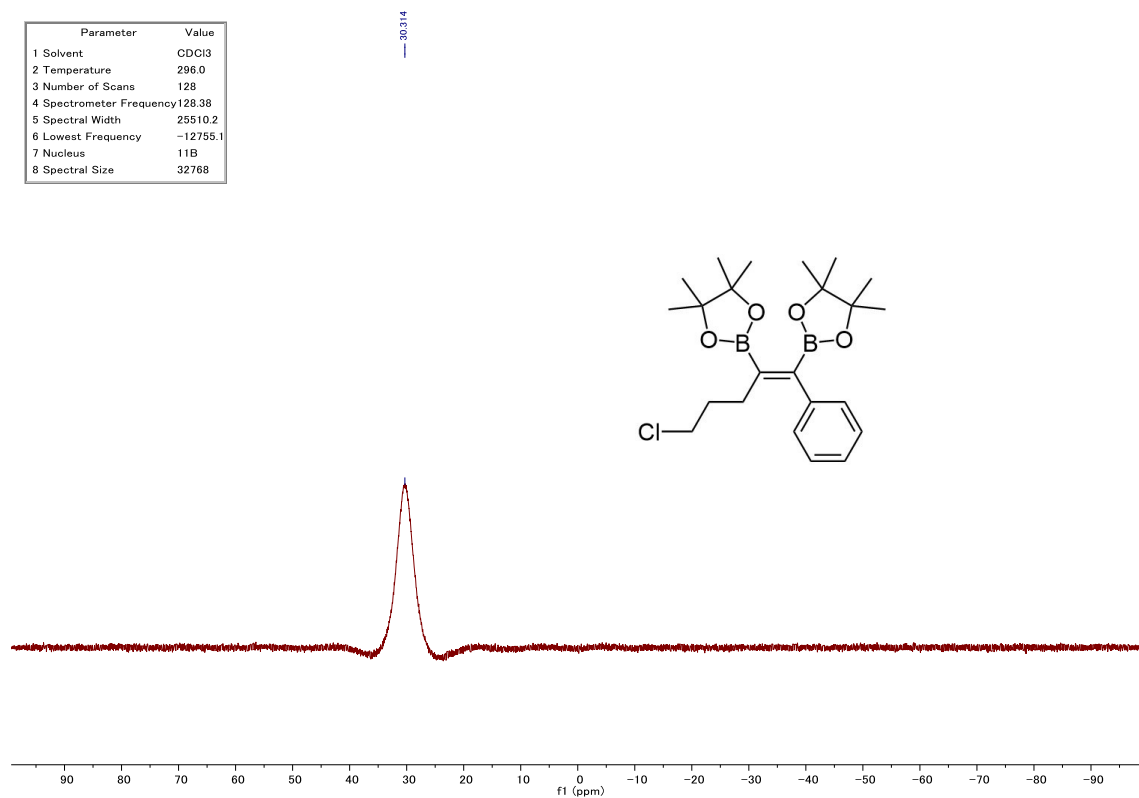
Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	296.1
3 Number of Scans	8
4 Spectrometer Frequency	400.13
5 Spectral Width	8012.8
6 Lowest Frequency	-1544.4
7 Nucleus	¹ H
8 Spectral Size	65536



Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	296.6
3 Number of Scans	650
4 Spectrometer Frequency	100.62
5 Spectral Width	24038.5
6 Lowest Frequency	-1958.4
7 Nucleus	¹³ C
8 Spectral Size	65536

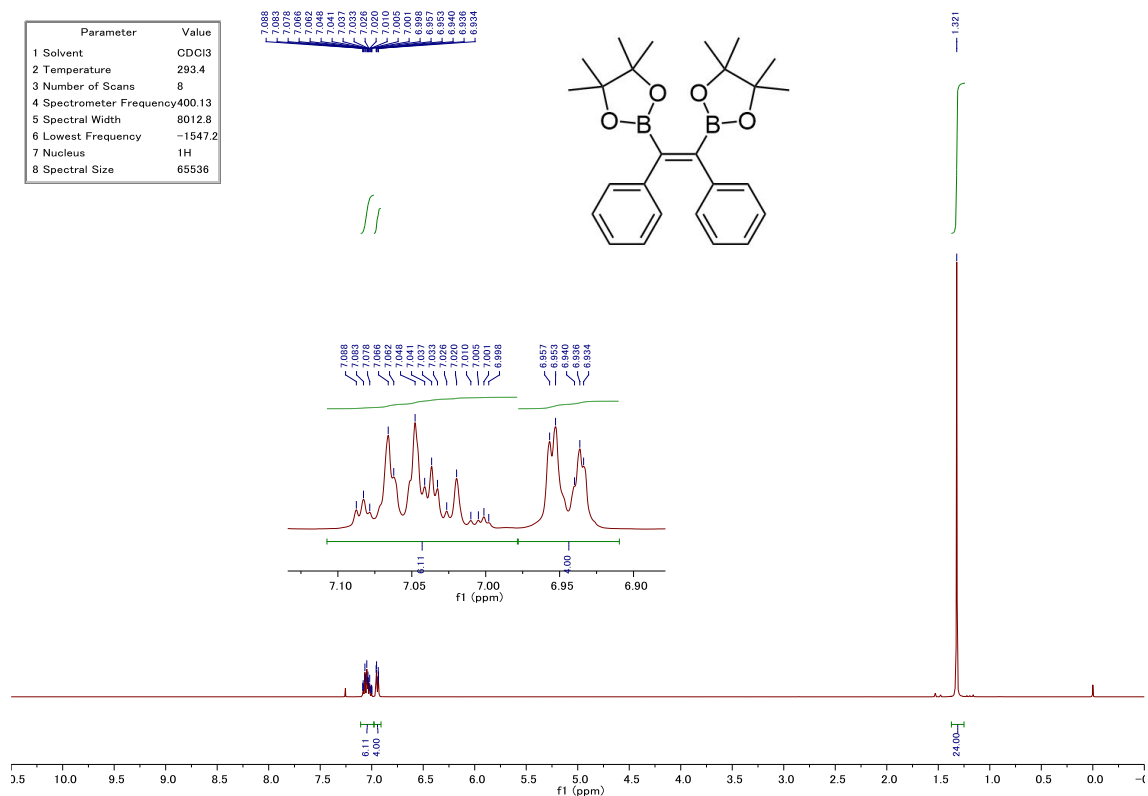


Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	296.0
3 Number of Scans	128
4 Spectrometer Frequency	128.38
5 Spectral Width	25510.2
6 Lowest Frequency	-12755.1
7 Nucleus	¹¹ B
8 Spectral Size	32768

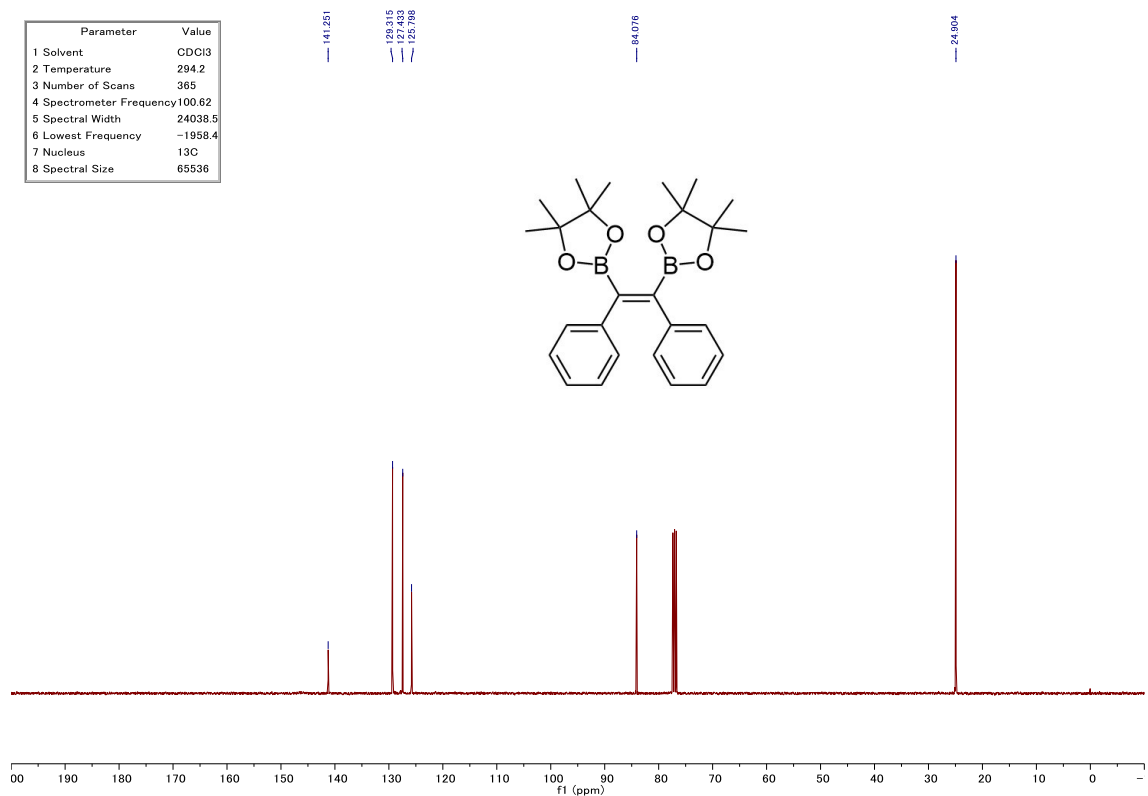


化合物 3m

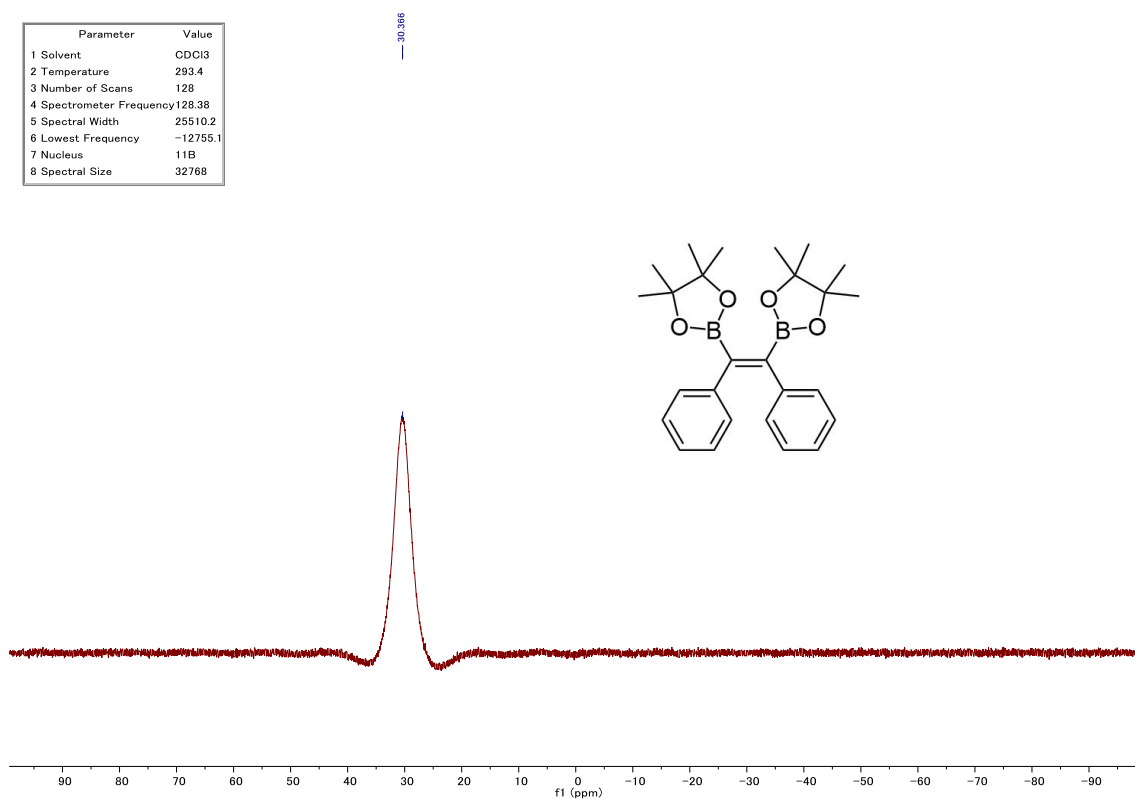
Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	293.4
3 Number of Scans	8
4 Spectrometer Frequency	400.13
5 Spectral Width	8012.8
6 Lowest Frequency	-1547.2
7 Nucleus	¹ H
8 Spectral Size	65536



Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	294.2
3 Number of Scans	365
4 Spectrometer Frequency	100.62
5 Spectral Width	24038.5
6 Lowest Frequency	-1958.4
7 Nucleus	¹³ C
8 Spectral Size	65536

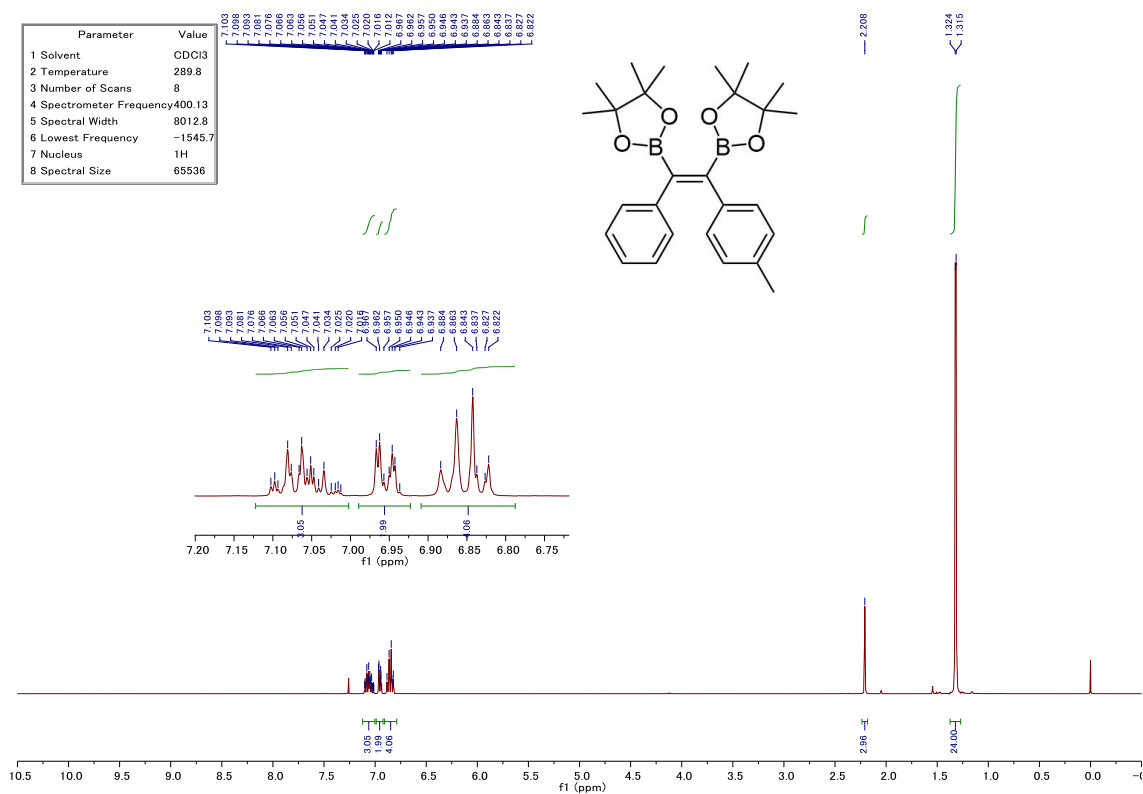


Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	293.4
3 Number of Scans	128
4 Spectrometer Frequency	128.38
5 Spectral Width	25510.2
6 Lowest Frequency	-12755.1
7 Nucleus	¹¹ B
8 Spectral Size	32768



化合物 3n

Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	289.8
3 Number of Scans	8
4 Spectrometer Frequency	400.13
5 Spectral Width	8012.8
6 Lowest Frequency	-1545.7
7 Nucleus	¹ H
8 Spectral Size	65536

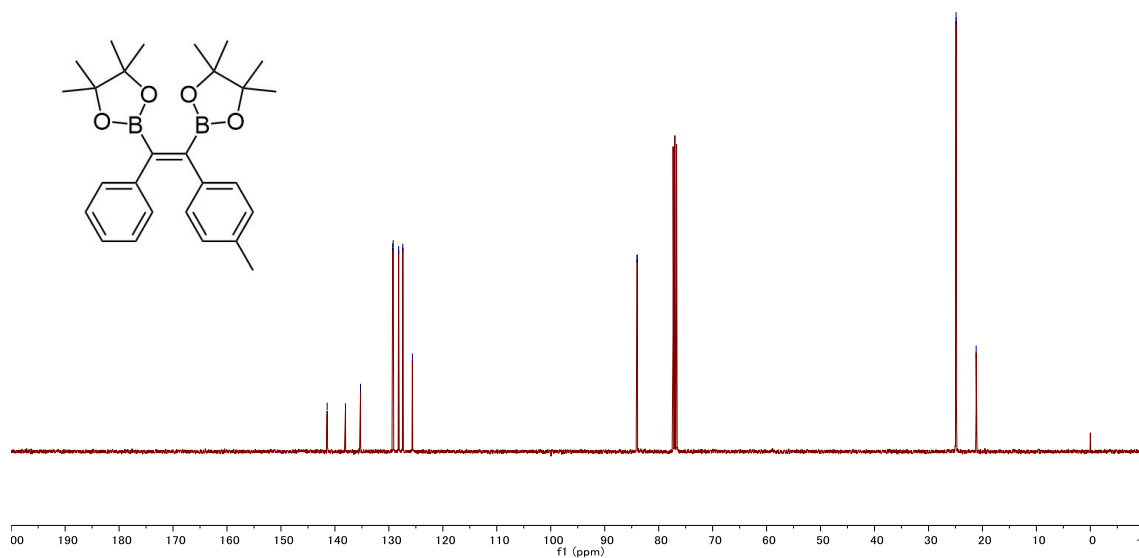


Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	290.6
3 Number of Scans	1024
4 Spectrometer Frequency	100.62
5 Spectral Width	24038.5
6 Lowest Frequency	-1962.4
7 Nucleus	¹³ C
8 Spectral Size	65536

141.435
139.675
138.266
129.295
128.982
128.181
127.417
125.646

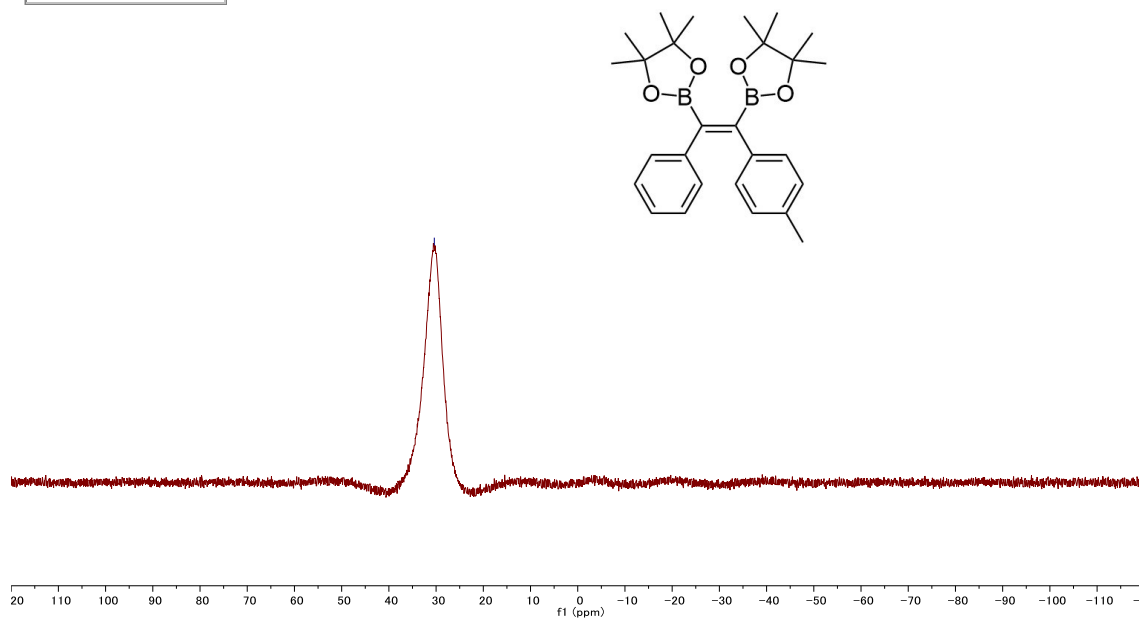
83.994
83.364

24.886
24.857
21.164

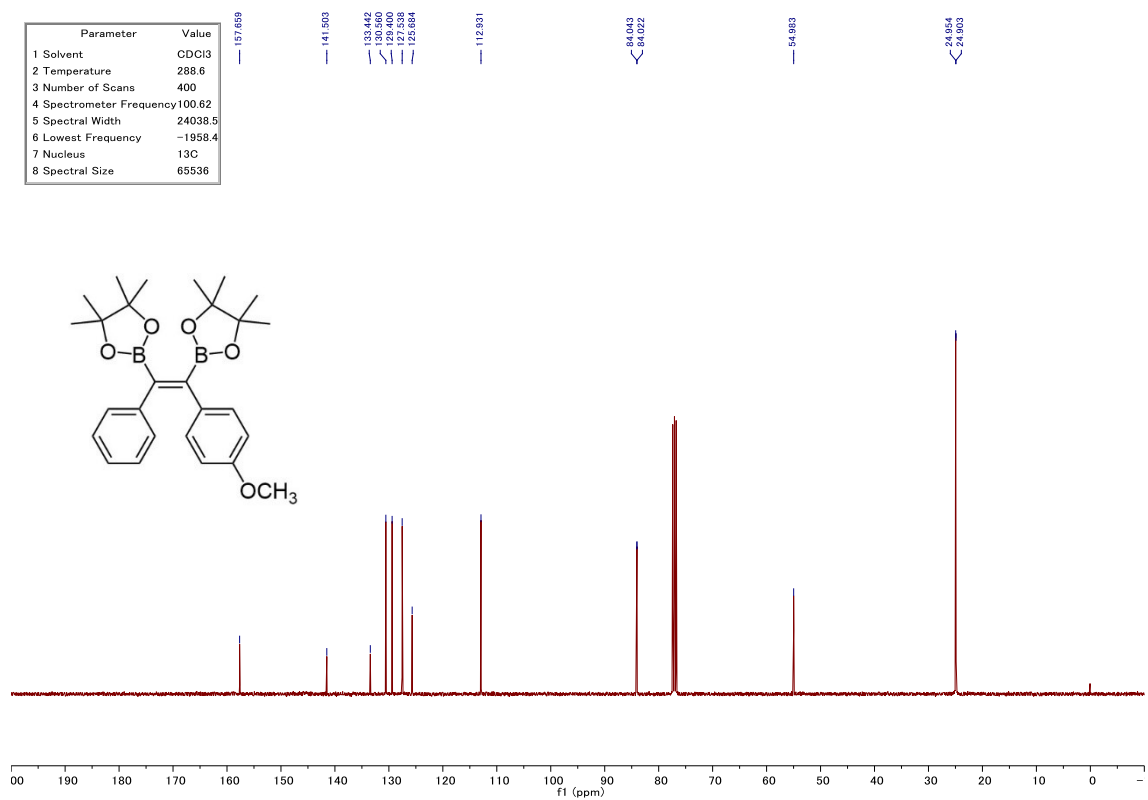
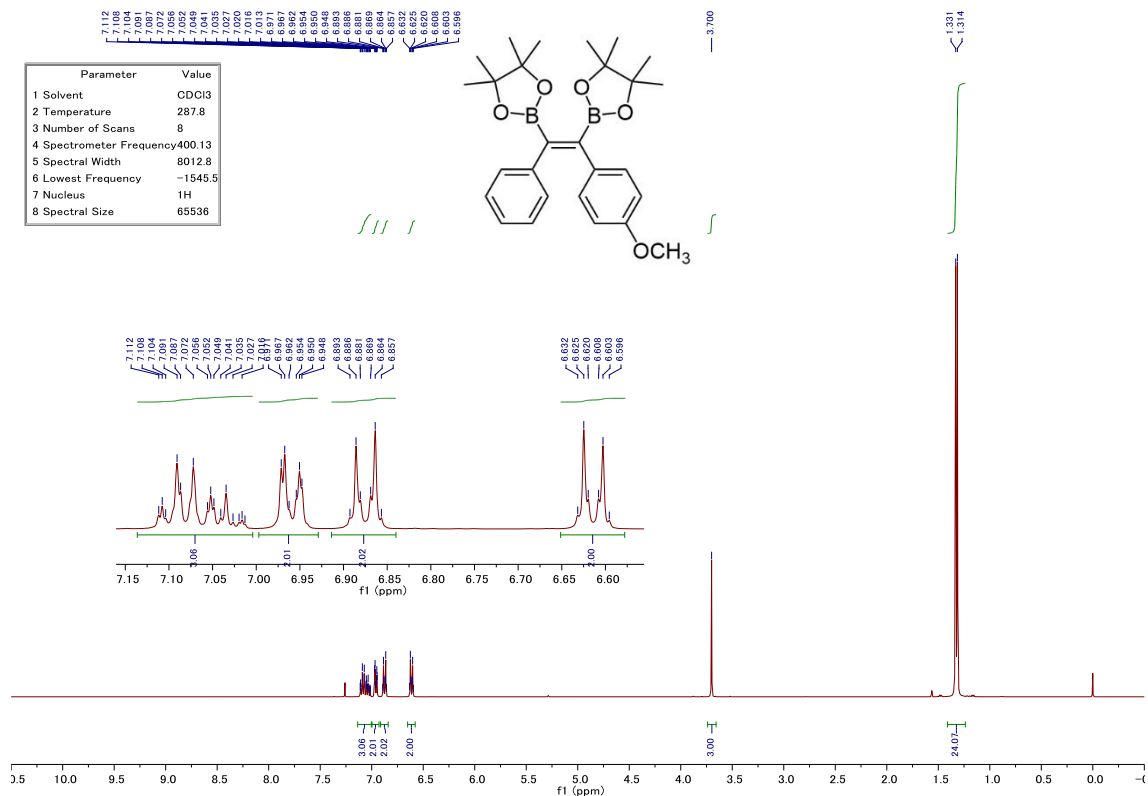


Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	289.4
3 Number of Scans	128
4 Spectrometer Frequency	128.38
5 Spectral Width	104166.7
6 Lowest Frequency	-52119.0
7 Nucleus	¹¹ B
8 Spectral Size	32768

30.380

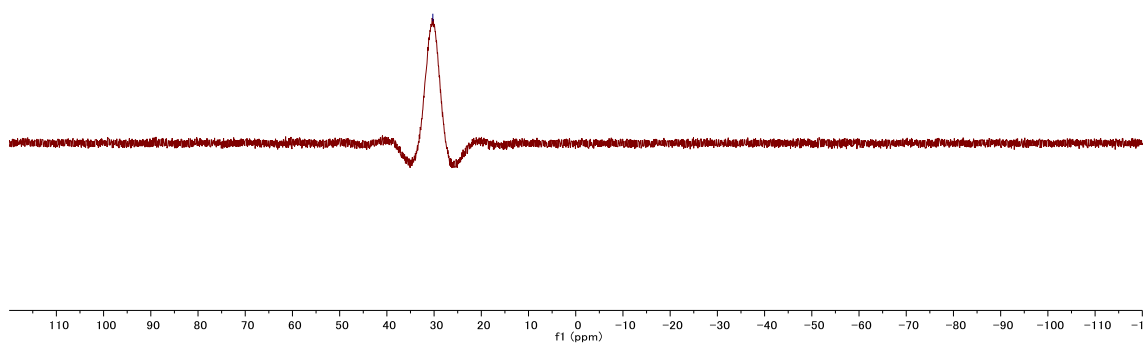
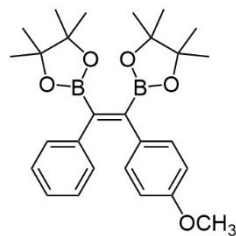


化合物 3o



Parameter	Value
1 Solvent	ODCl3
2 Temperature	287.9
3 Number of Scans	128
4 Spectrometer Frequency	128.38
5 Spectral Width	51020.4
6 Lowest Frequency	-25537.3
7 Nucleus	11B
8 Spectral Size	32768

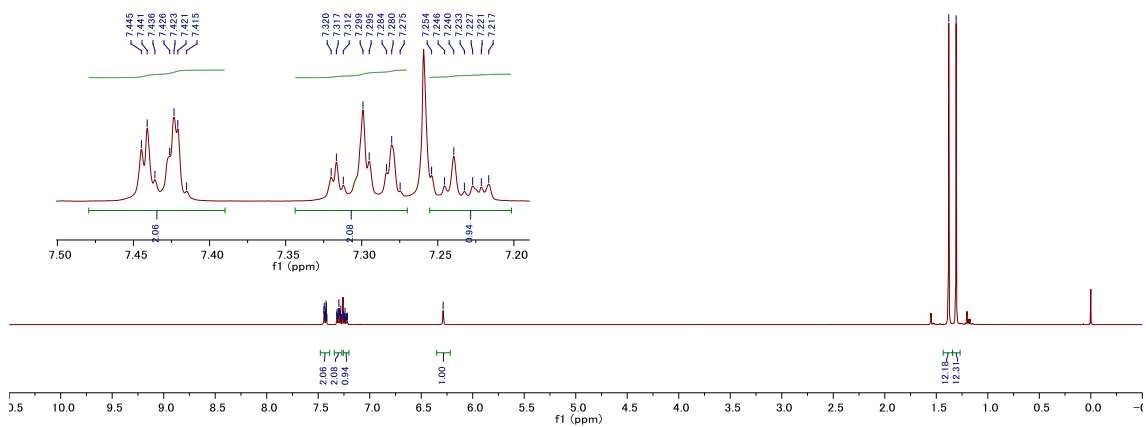
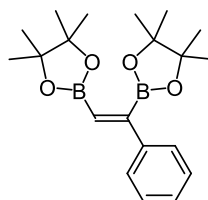
30.208



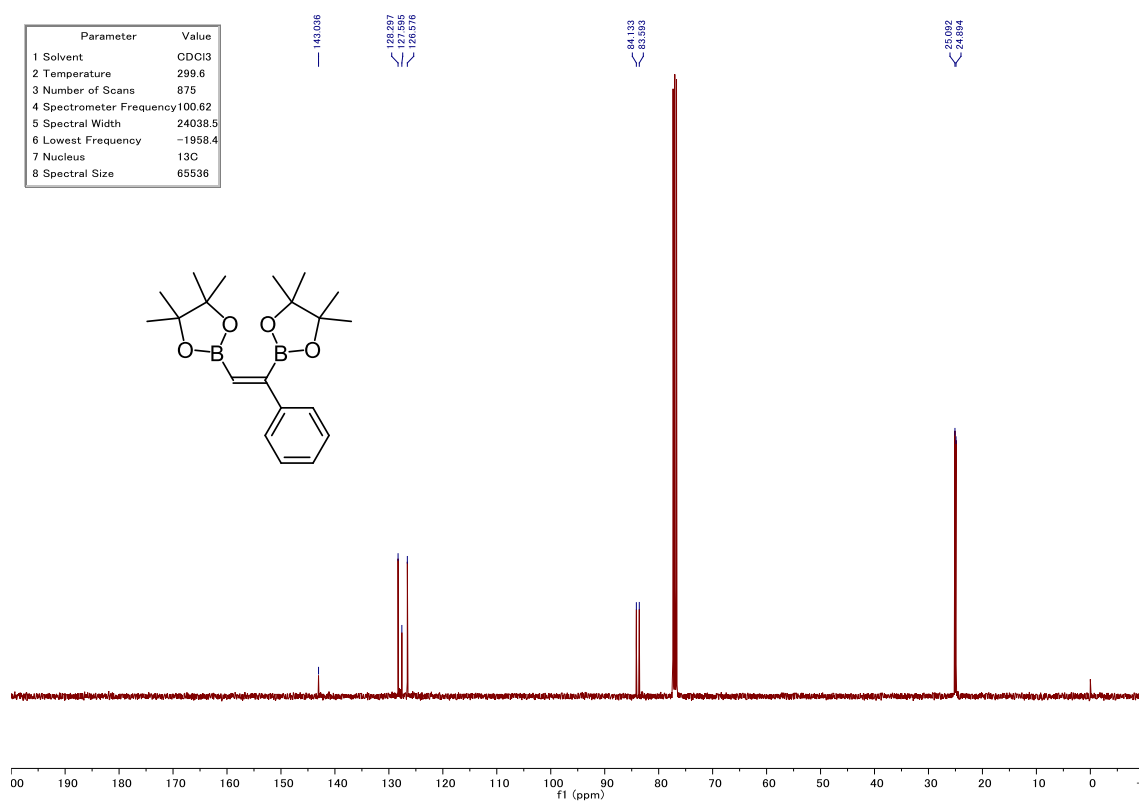
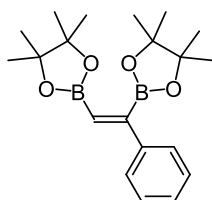
化合物 3p

Parameter	Value
1 Solvent	ODCl3
2 Temperature	299.0
3 Number of Scans	8
4 Spectrometer Frequency	400.13
5 Spectral Width	8012.8
6 Lowest Frequency	-1545.4
7 Nucleus	1H
8 Spectral Size	65536

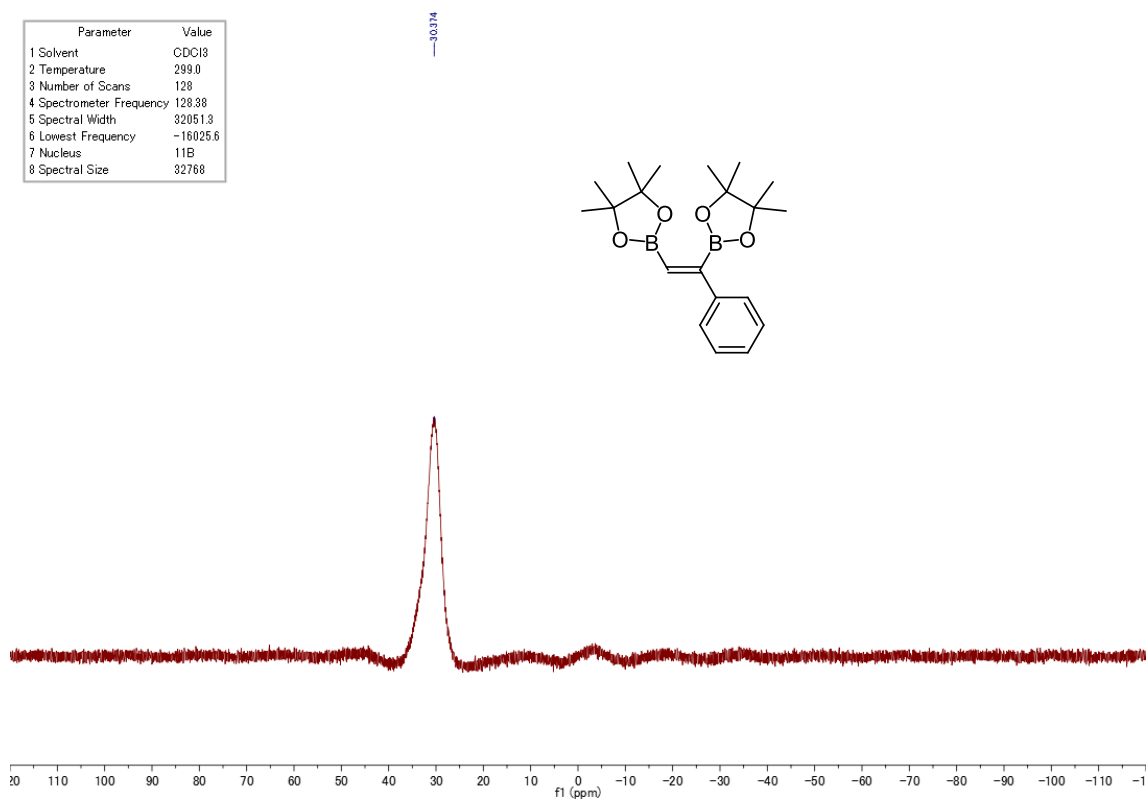
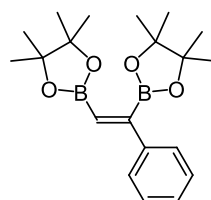
7.445
7.441
7.438
7.436
7.431
7.415
7.317
7.312
7.299
7.289
7.284
7.280
7.254
7.246
7.240
7.233
7.227
7.217
6.287



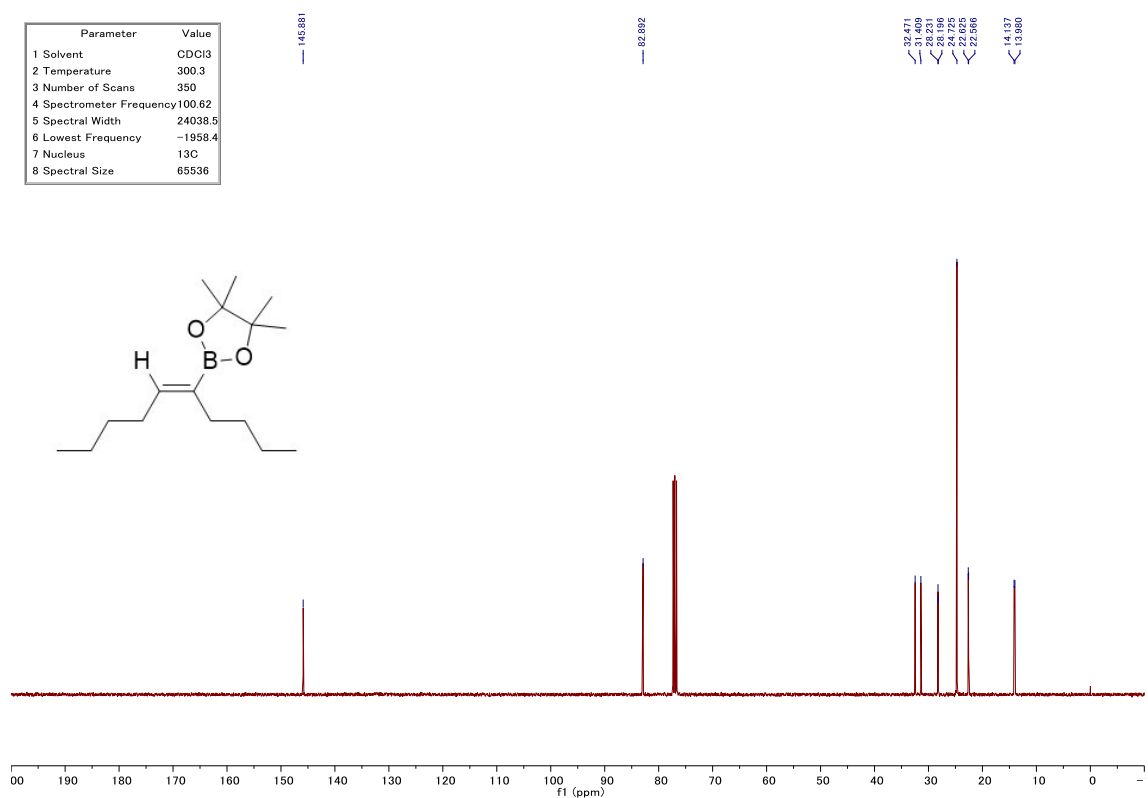
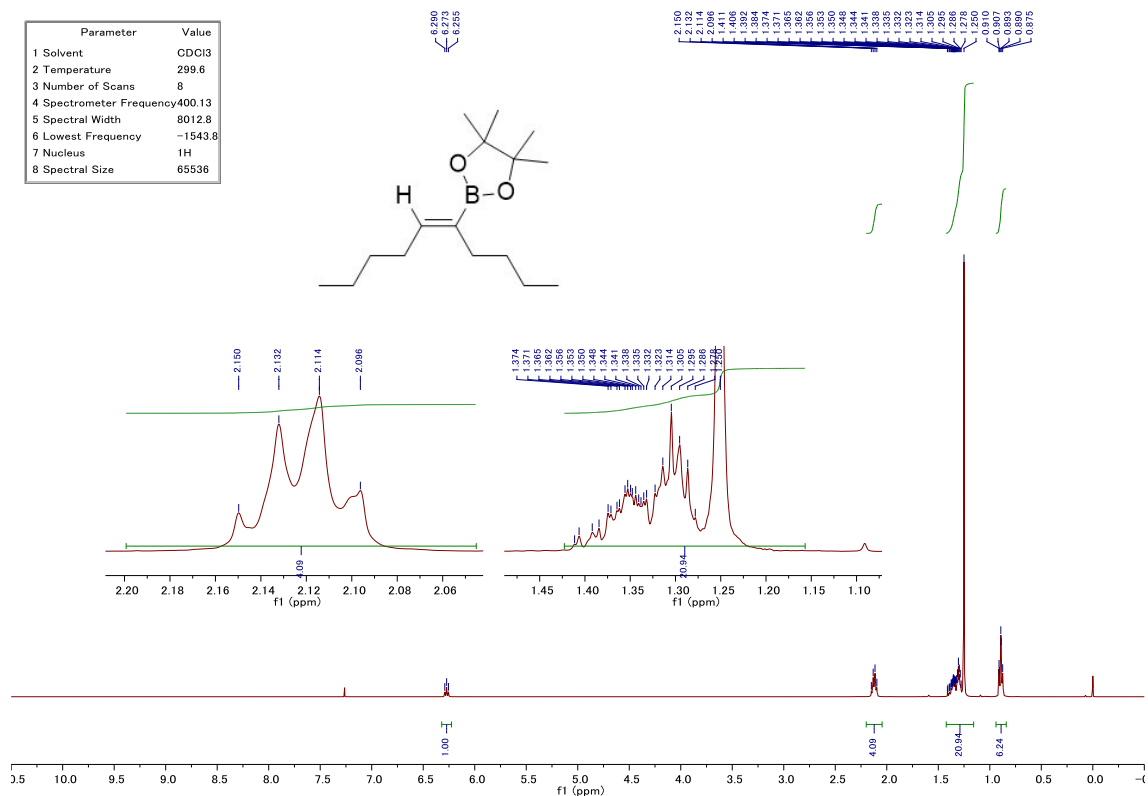
Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	299.6
3 Number of Scans	875
4 Spectrometer Frequency	100.62
5 Spectral Width	24038.5
6 Lowest Frequency	-1958.4
7 Nucleus	¹³ C
8 Spectral Size	65536



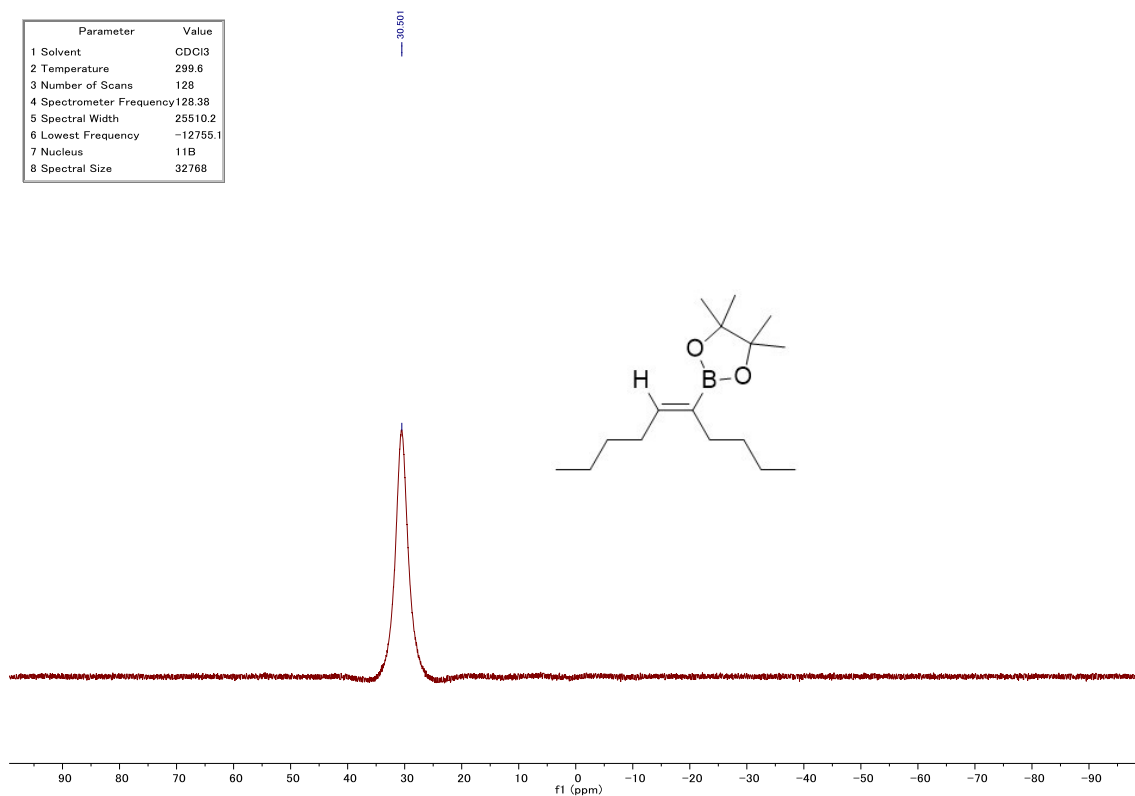
Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	299.0
3 Number of Scans	128
4 Spectrometer Frequency	128.38
5 Spectral Width	32051.3
6 Lowest Frequency	-16025.6
7 Nucleus	¹¹ B
8 Spectral Size	32768



化合物 **4a**

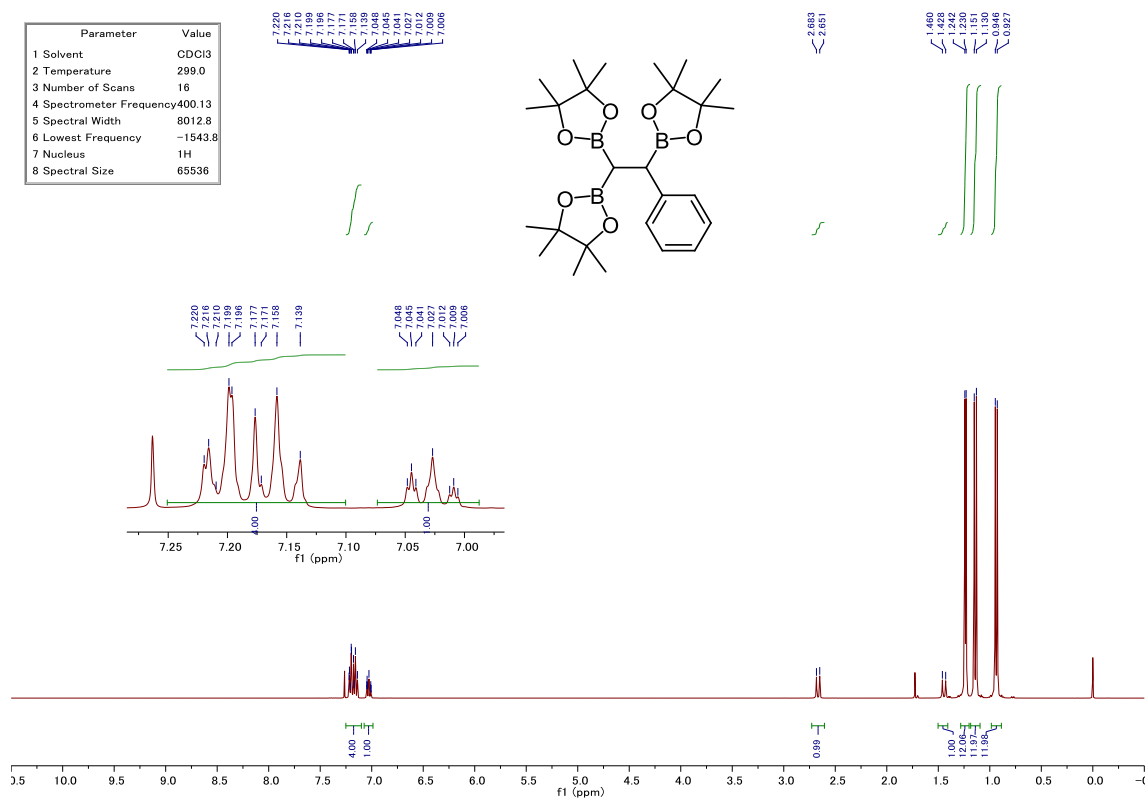


Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	299.6
3 Number of Scans	128
4 Spectrometer Frequency	128.38
5 Spectral Width	25510.2
6 Lowest Frequency	-12755.1
7 Nucleus	¹¹ B
8 Spectral Size	32768

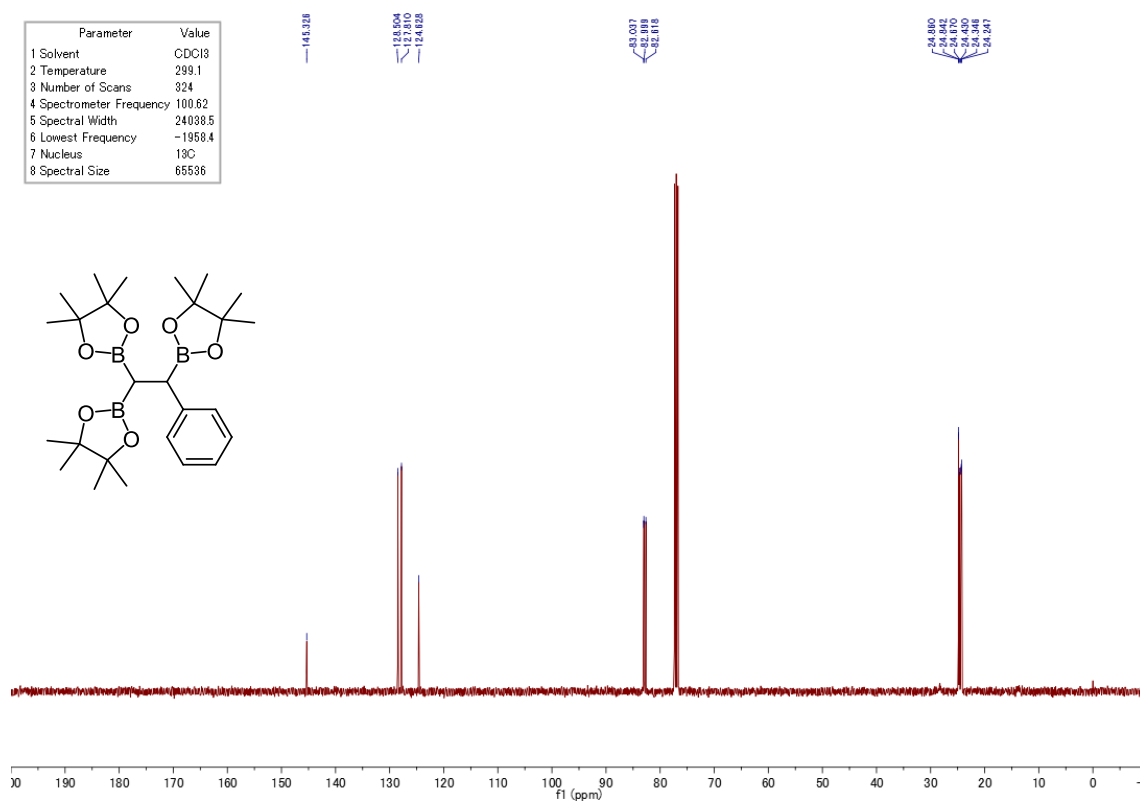


化合物 5p

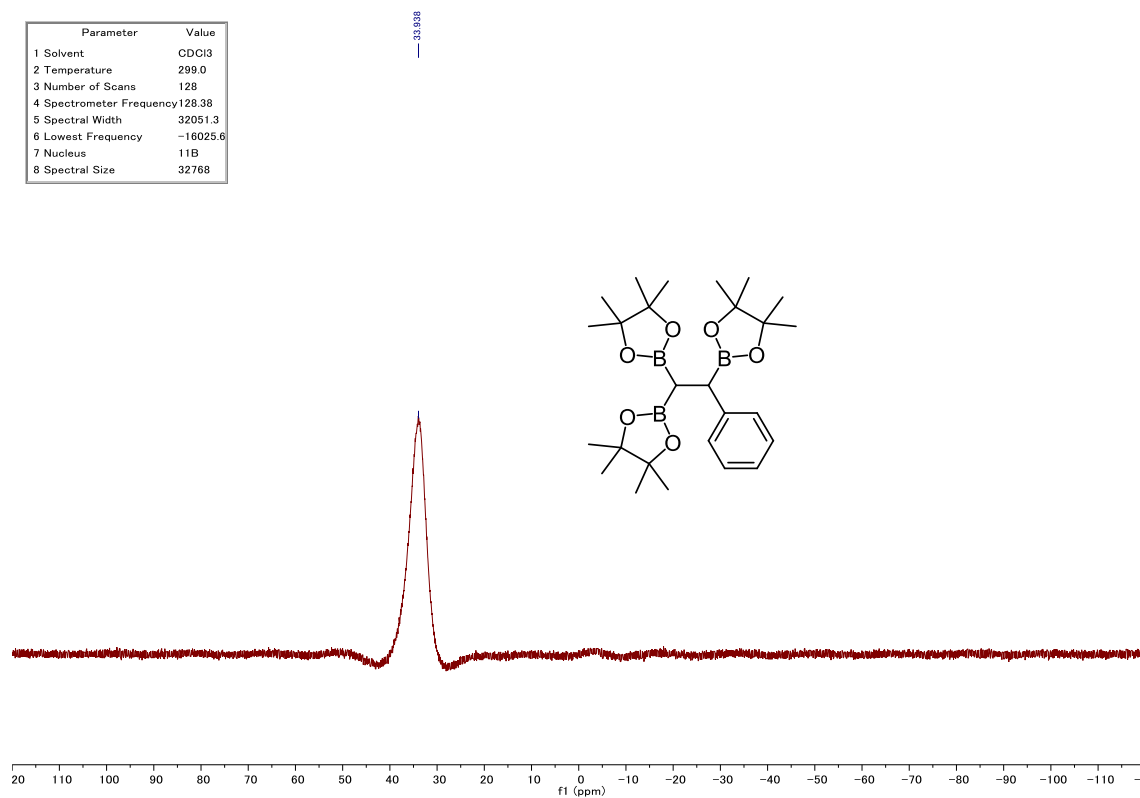
Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	299.0
3 Number of Scans	16
4 Spectrometer Frequency	400.13
5 Spectral Width	8012.8
6 Lowest Frequency	-1543.8
7 Nucleus	¹ H
8 Spectral Size	65536



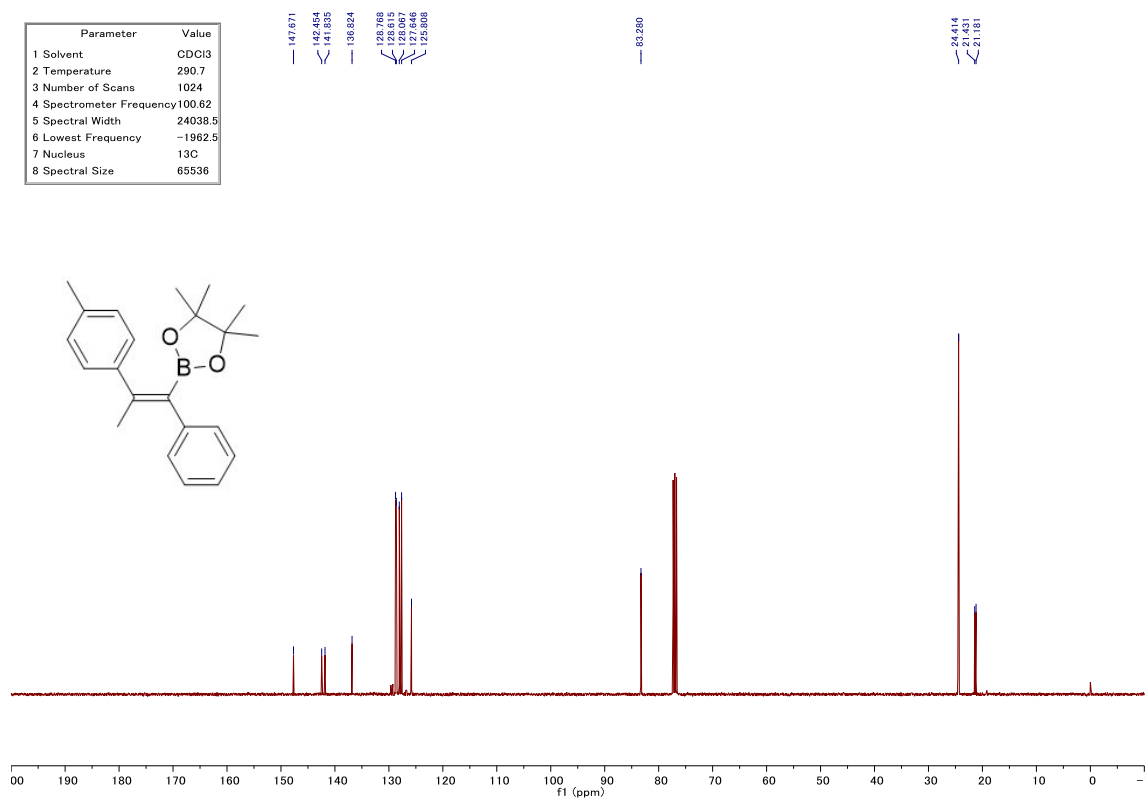
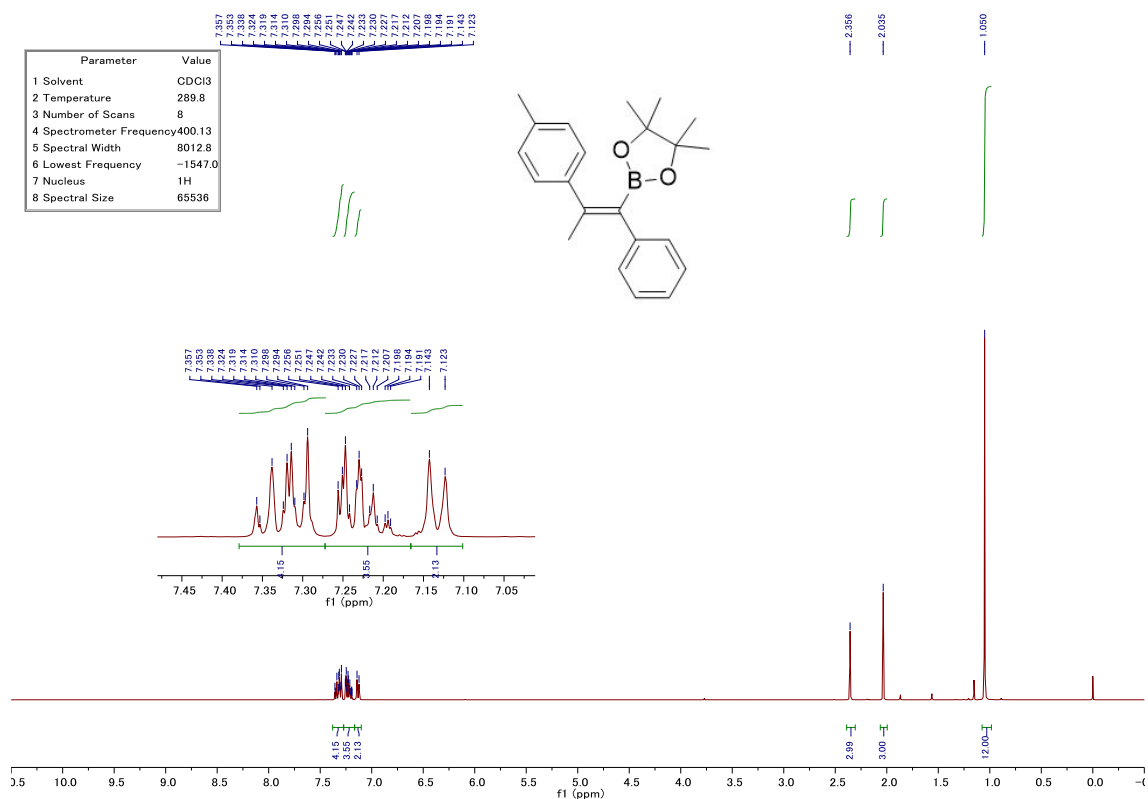
Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	299.1
3 Number of Scans	324
4 Spectrometer Frequency	100.62
5 Spectral Width	24038.5
6 Lowest Frequency	-1958.4
7 Nucleus	¹³ C
8 Spectral Size	65536



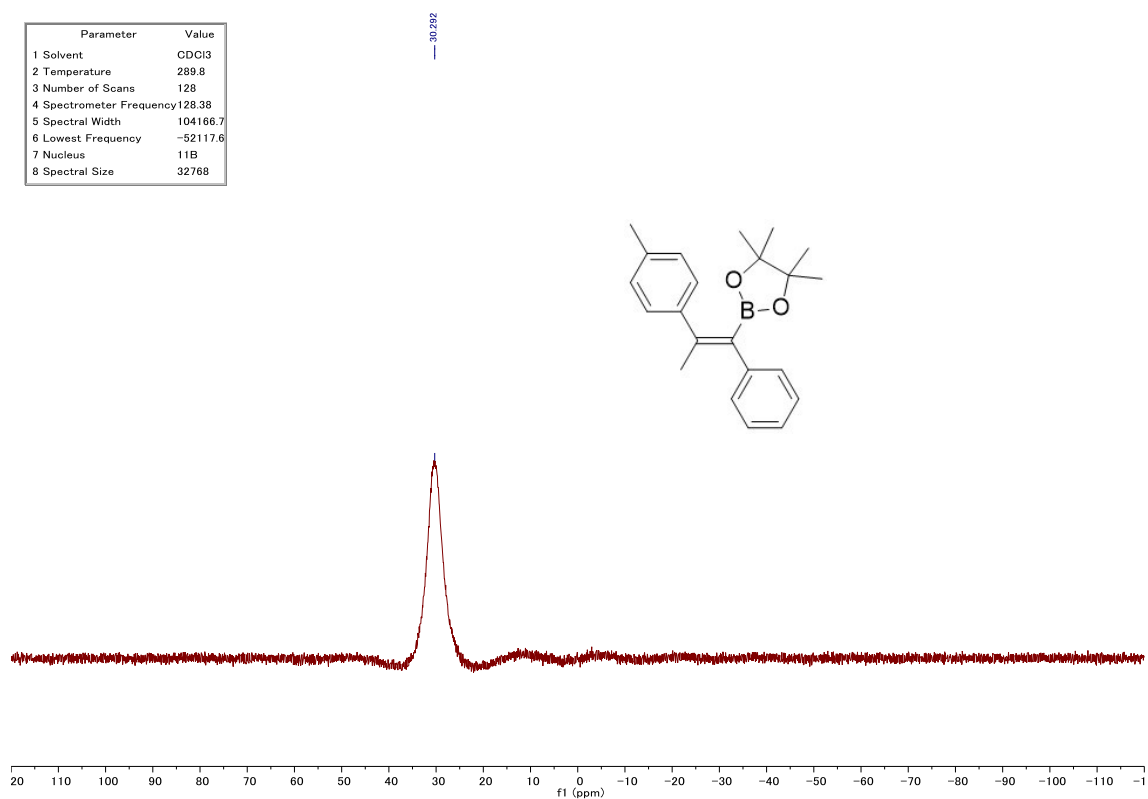
Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	299.0
3 Number of Scans	128
4 Spectrometer Frequency	128.38
5 Spectral Width	32051.3
6 Lowest Frequency	-16025.6
7 Nucleus	¹¹ B
8 Spectral Size	32768



化合物 7c

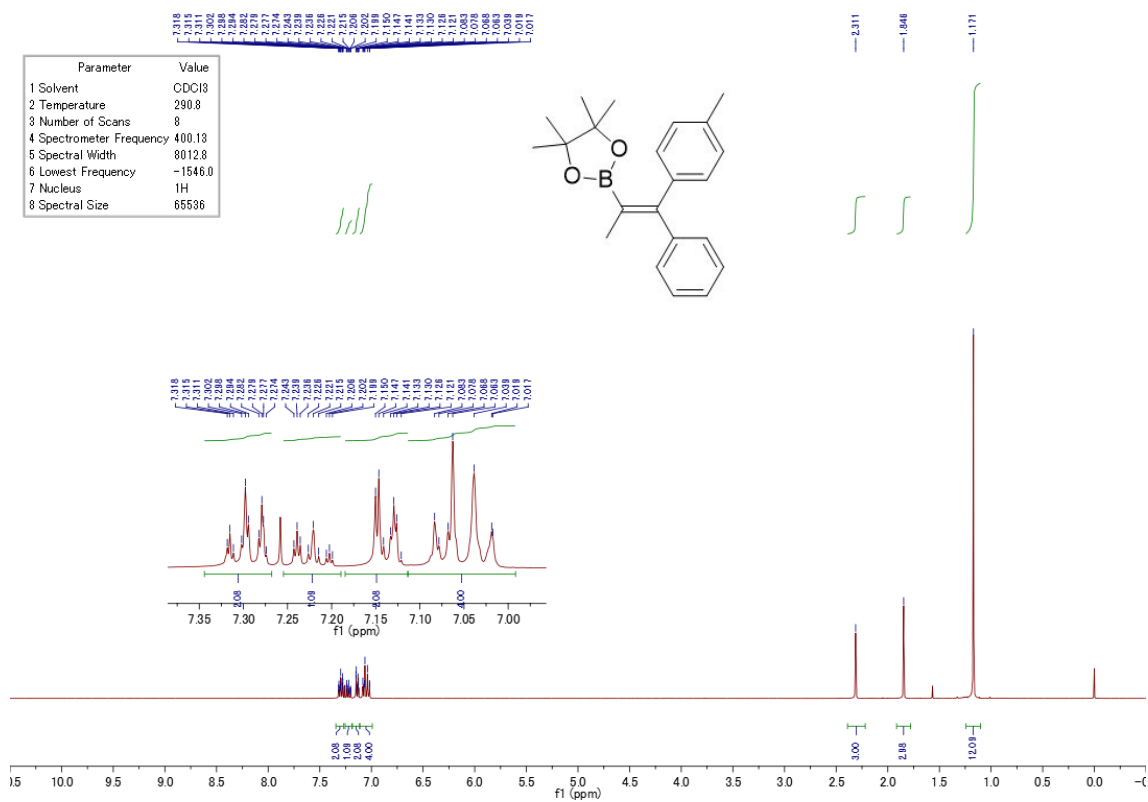


Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	289.8
3 Number of Scans	128
4 Spectrometer Frequency	128.38
5 Spectral Width	104166.7
6 Lowest Frequency	-52117.6
7 Nucleus	¹ H
8 Spectral Size	32768

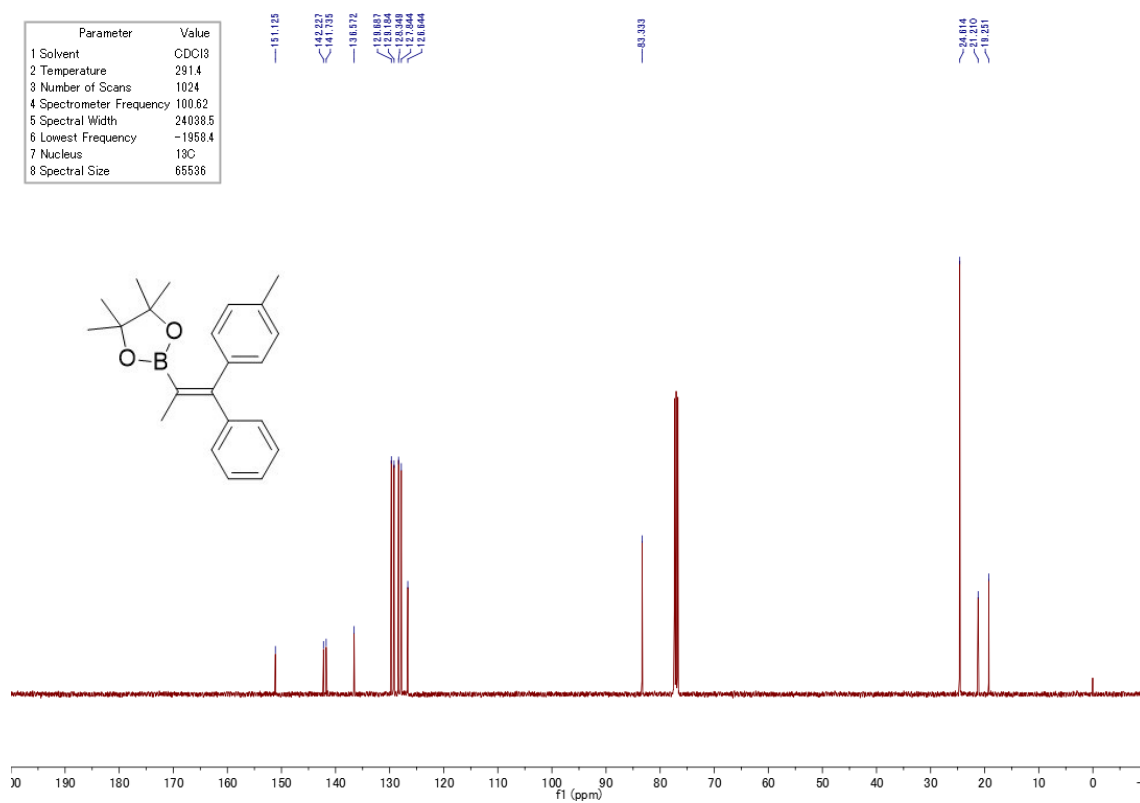


化合物 8c

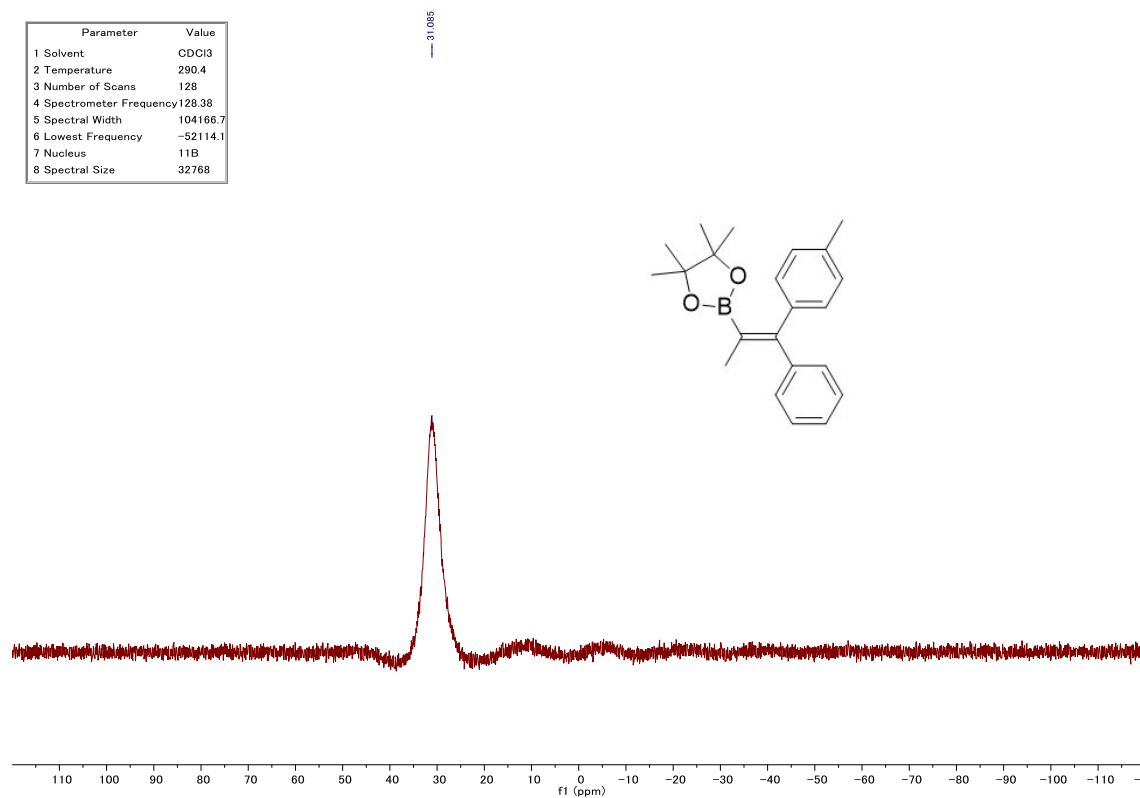
Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	290.8
3 Number of Scans	8
4 Spectrometer Frequency	400.13
5 Spectral Width	8012.8
6 Lowest Frequency	-1546.0
7 Nucleus	¹ H
8 Spectral Size	65536



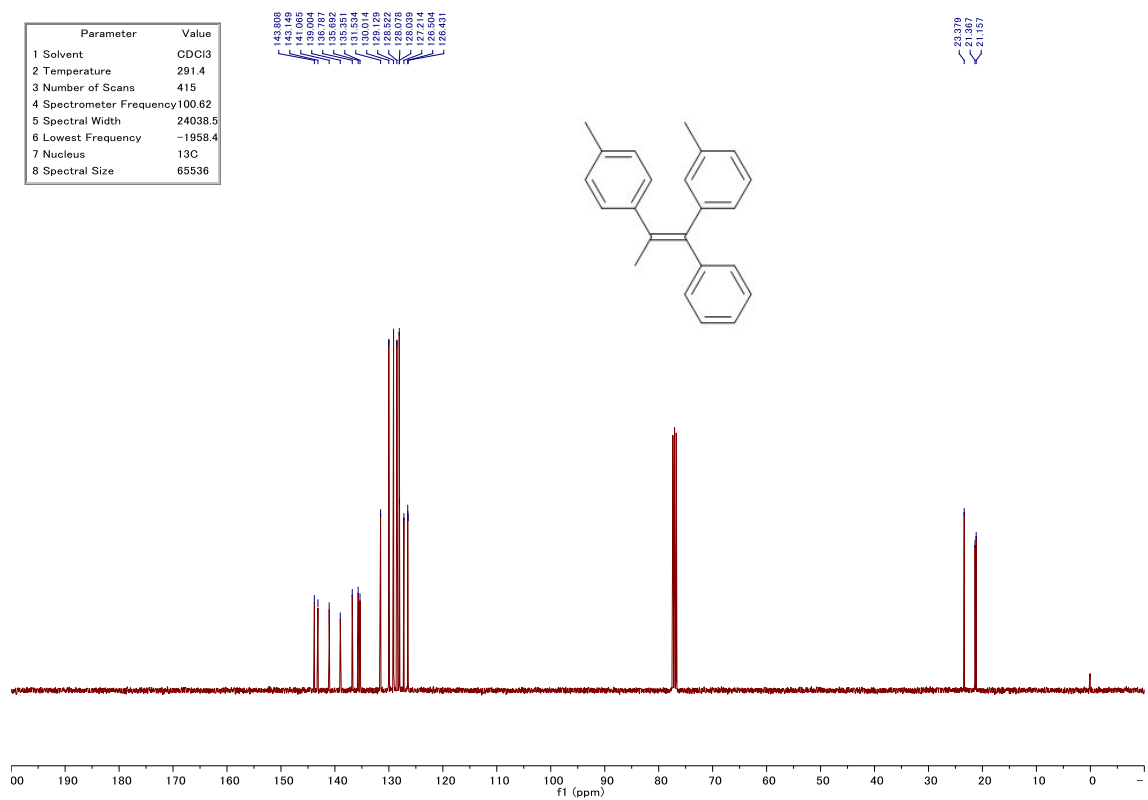
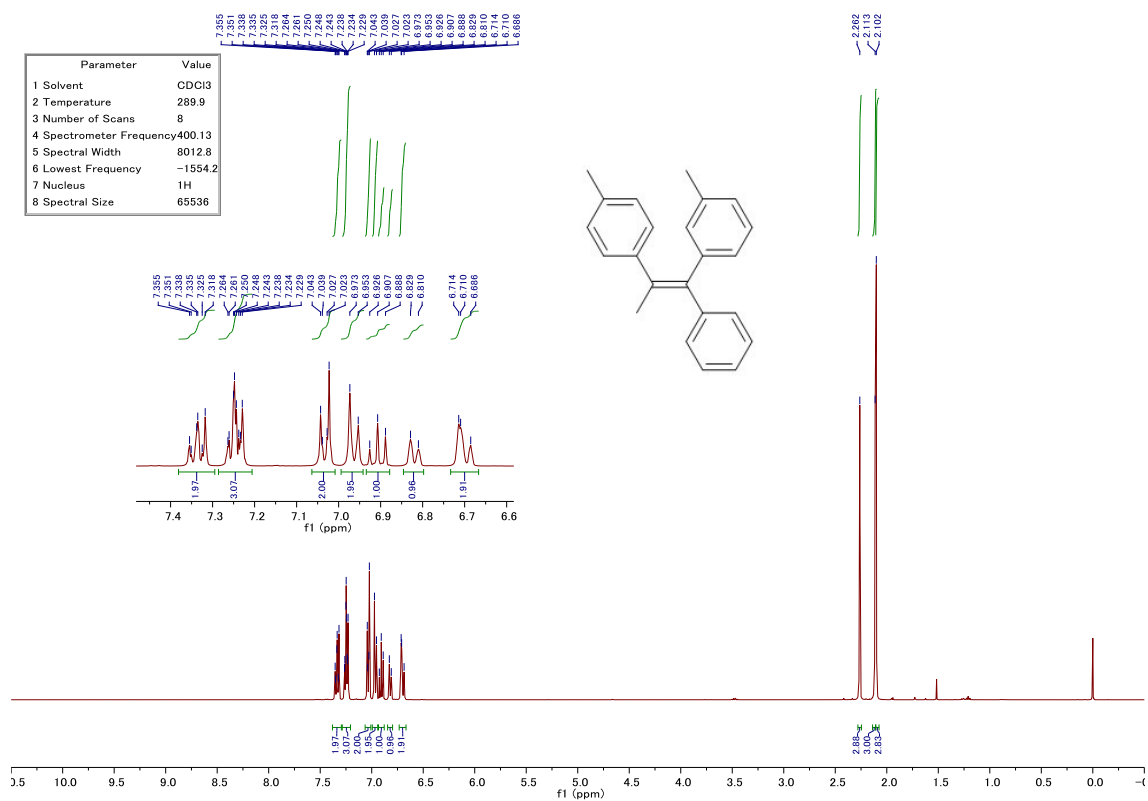
Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	291.4
3 Number of Scans	1024
4 Spectrometer Frequency	100.62
5 Spectral Width	24038.5
6 Lowest Frequency	-1958.4
7 Nucleus	¹³ C
8 Spectral Size	65536



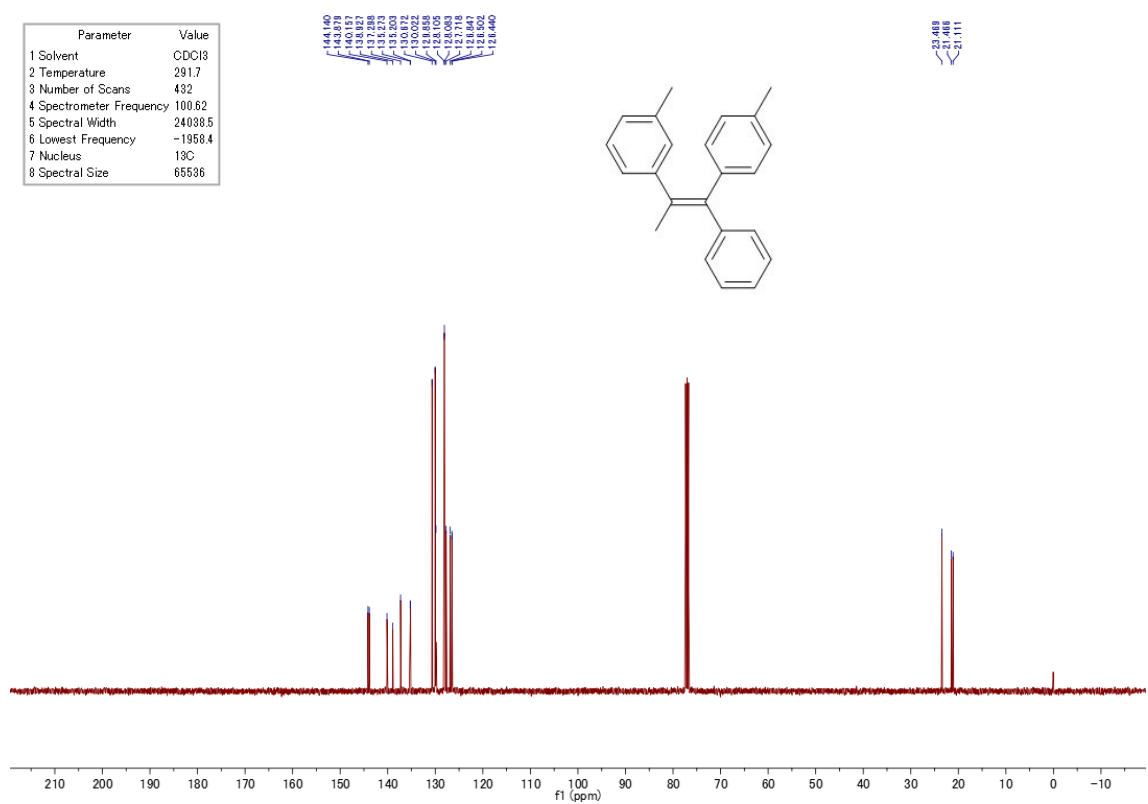
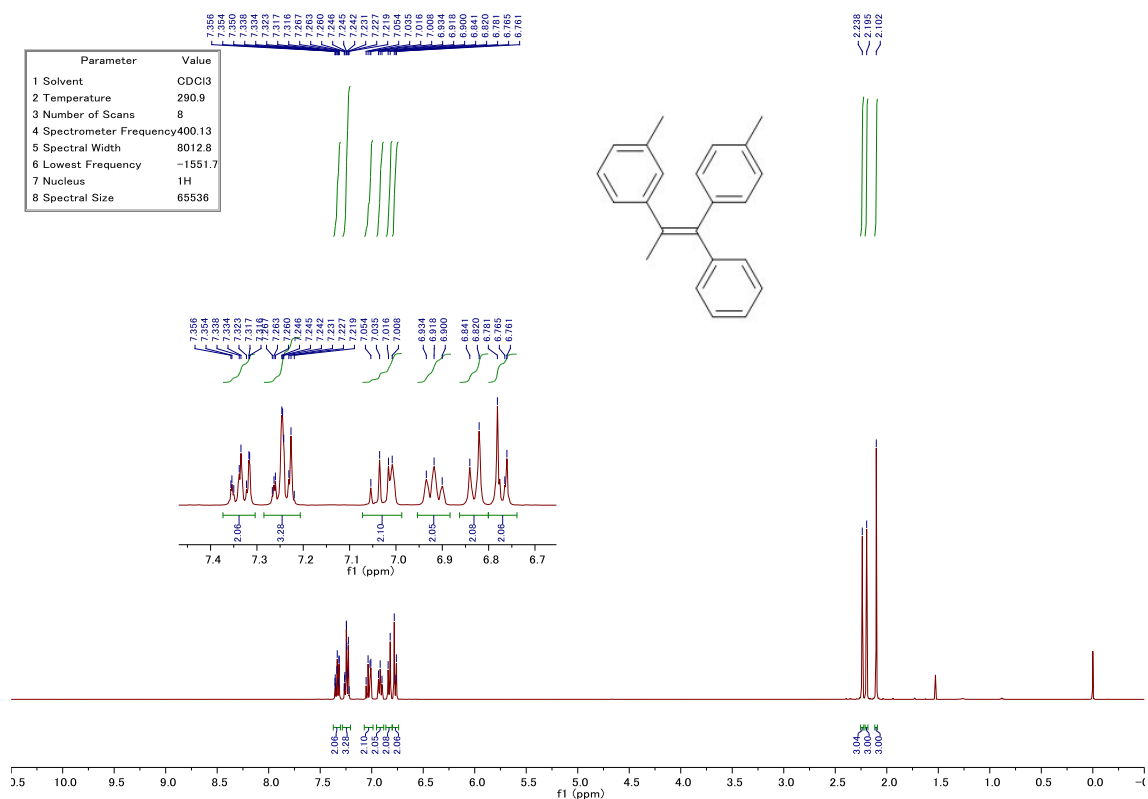
Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	290.4
3 Number of Scans	128
4 Spectrometer Frequency	128.38
5 Spectral Width	104166.7
6 Lowest Frequency	-52114.1
7 Nucleus	¹¹ B
8 Spectral Size	32768



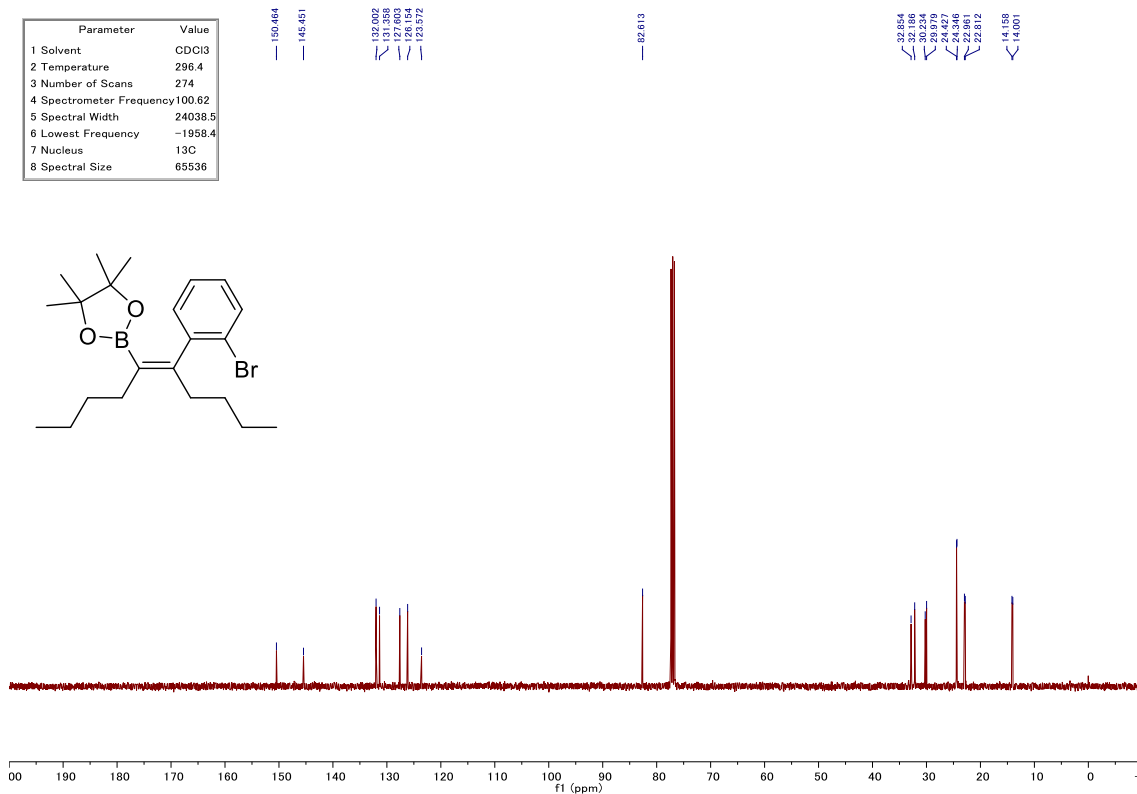
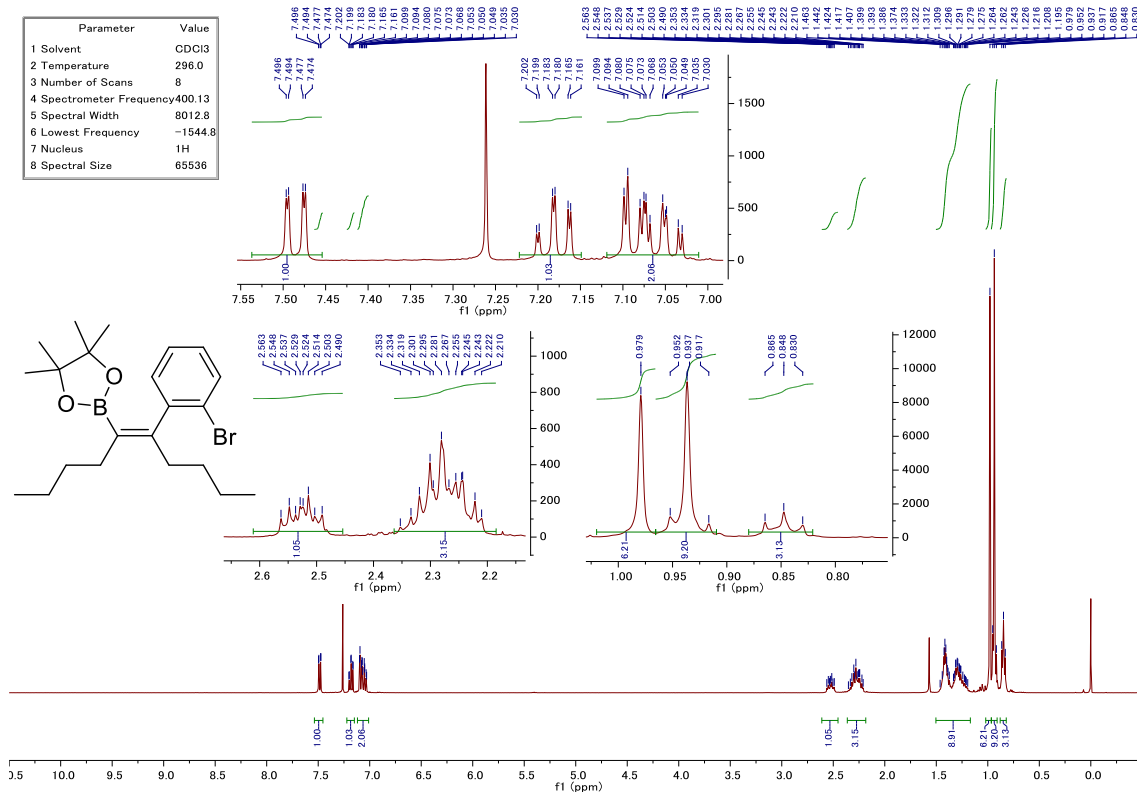
化合物 10c



化合物 11c

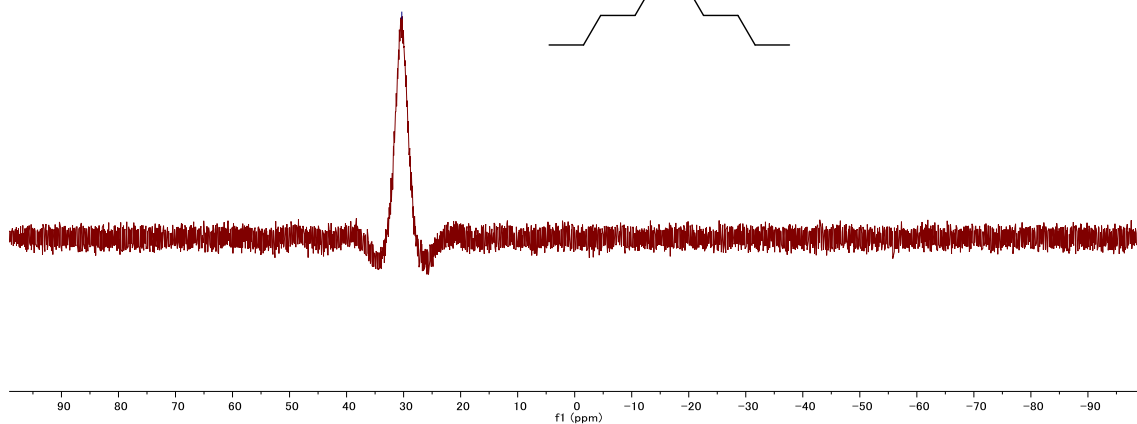
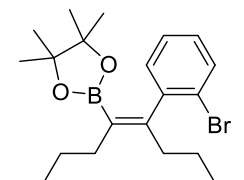


化合物 13a



Parameter	Value
1 Solvent	ODCl3
2 Temperature	295.9
3 Number of Scans	128
4 Spectrometer Frequency	128.38
5 Spectral Width	25510.2
6 Lowest Frequency	-12779.1
7 Nucleus	11B
8 Spectral Size	32768

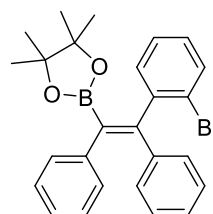
30.320



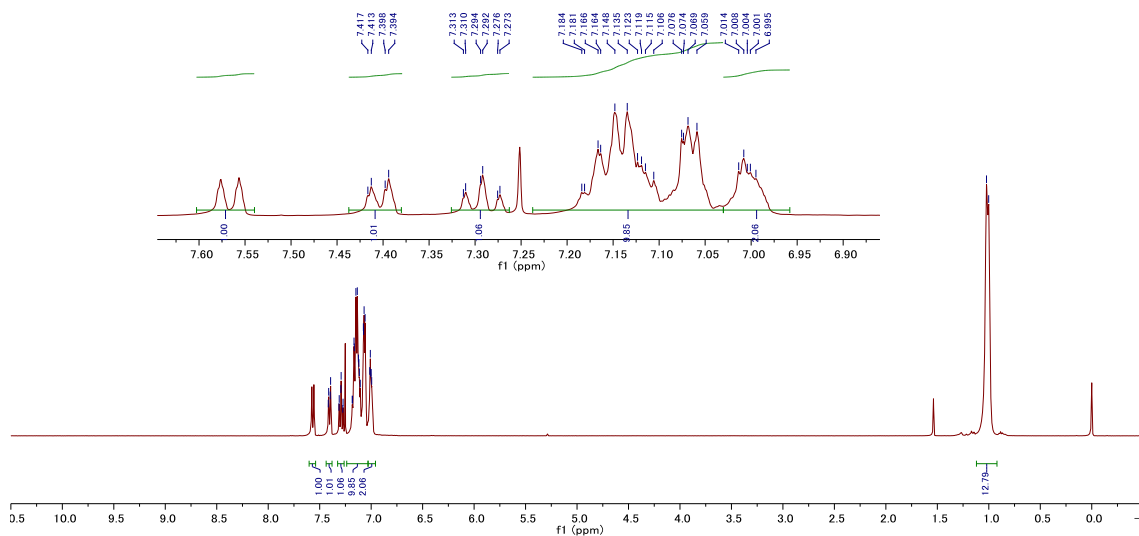
化合物 13m

Parameter	Value
1 Solvent	ODCl3
2 Temperature	296.8
3 Number of Scans	8
4 Spectrometer Frequency	400.13
5 Spectral Width	8012.8
6 Lowest Frequency	-1548.4
7 Nucleus	1H
8 Spectral Size	65536

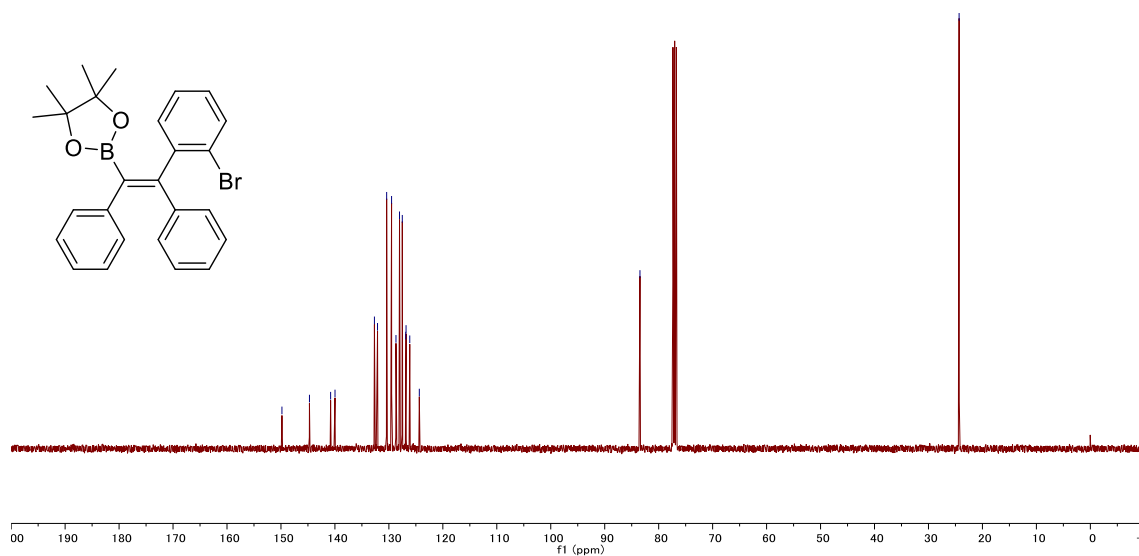
7.417
7.413
7.398
7.394
7.313
7.310
7.292
7.276
7.273
7.184
7.181
7.175
7.164
7.148
7.135
7.119
7.115
7.076
7.074
7.014
7.008
7.004
6.995



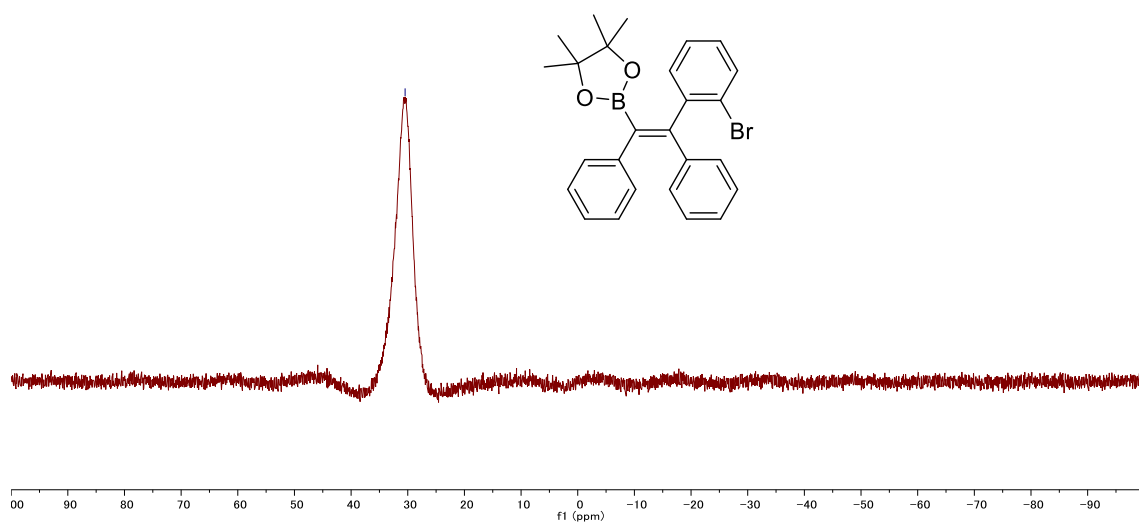
1.022
1.001



Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	297.3
3 Number of Scans	512
4 Spectrometer Frequency	100.62
5 Spectral Width	24038.5
6 Lowest Frequency	-1958.4
7 Nucleus	¹³ C
8 Spectral Size	65536

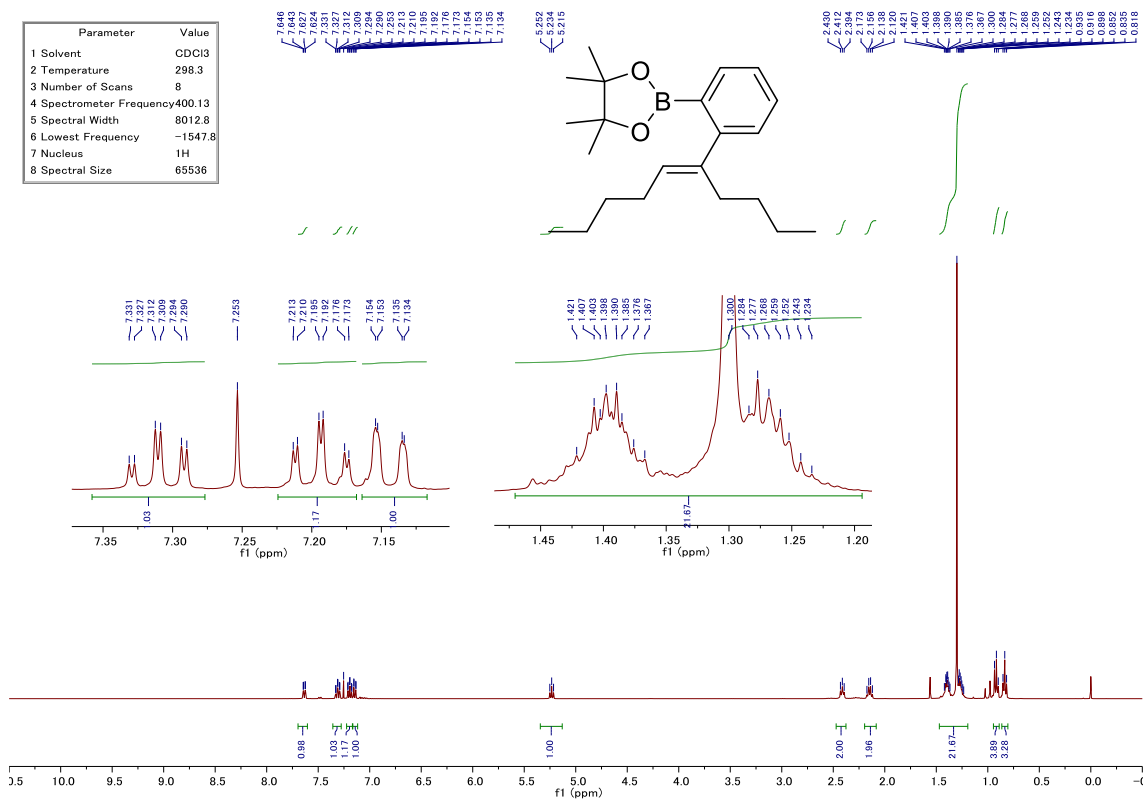


Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	296.8
3 Number of Scans	128
4 Spectrometer Frequency	128.38
5 Spectral Width	104166.7
6 Lowest Frequency	-52108.1
7 Nucleus	¹¹ B
8 Spectral Size	32768

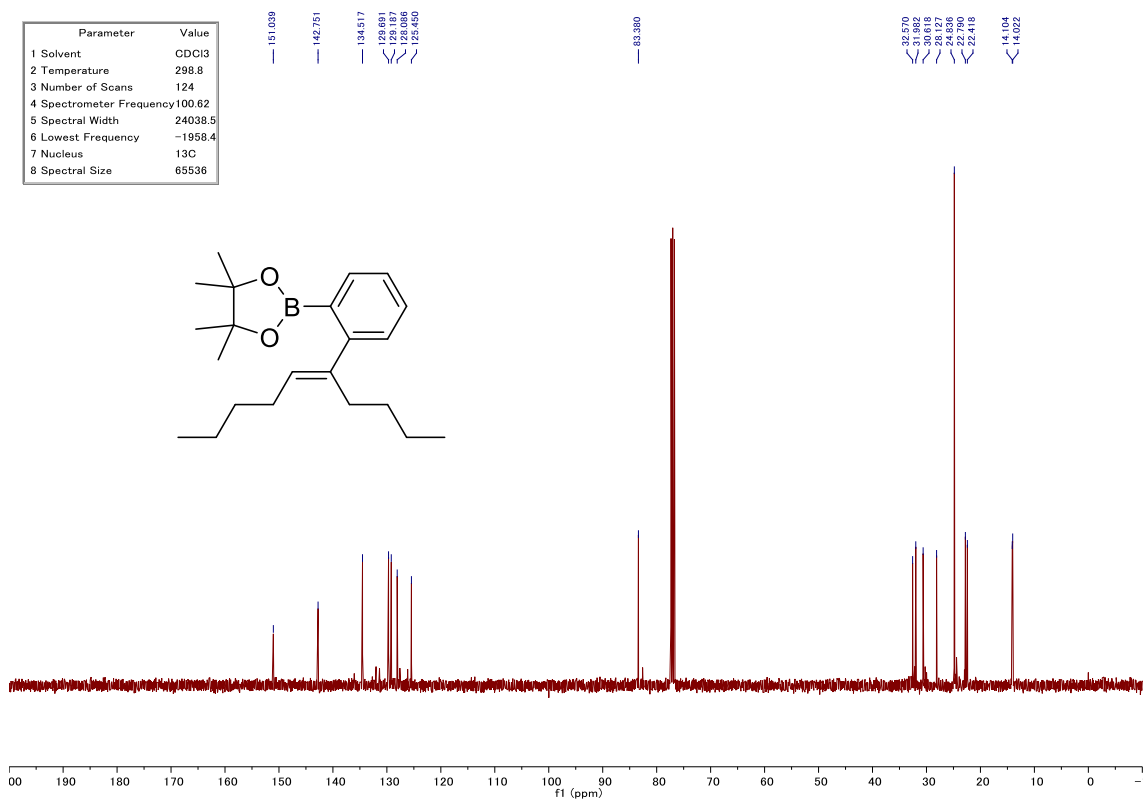


化合物 16a

Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	298.3
3 Number of Scans	8
4 Spectrometer Frequency	400.13
5 Spectral Width	8012.8
6 Lowest Frequency	-1547.8
7 Nucleus	¹ H
8 Spectral Size	65536

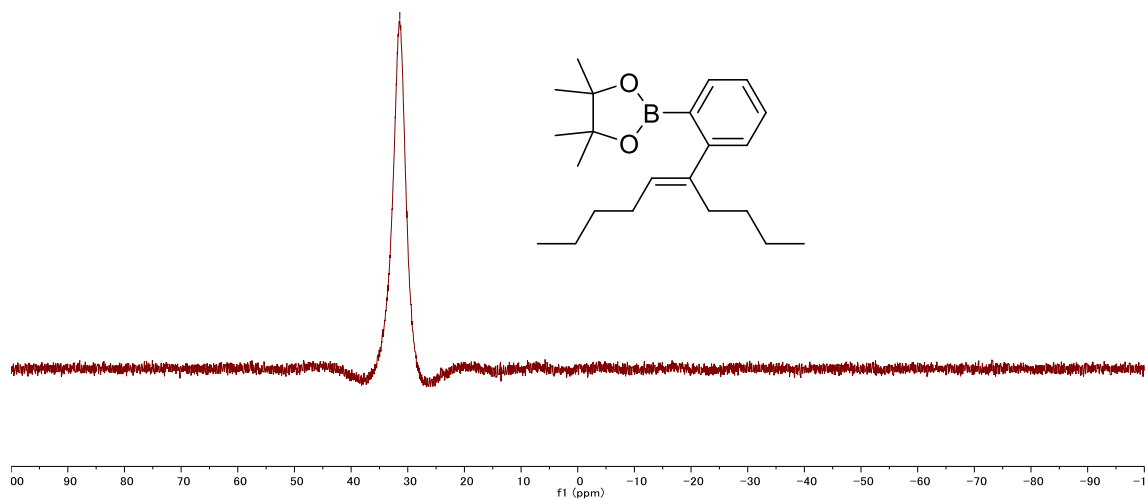


Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	298.8
3 Number of Scans	124
4 Spectrometer Frequency	100.62
5 Spectral Width	24038.5
6 Lowest Frequency	-1958.4
7 Nucleus	¹³ C
8 Spectral Size	65536

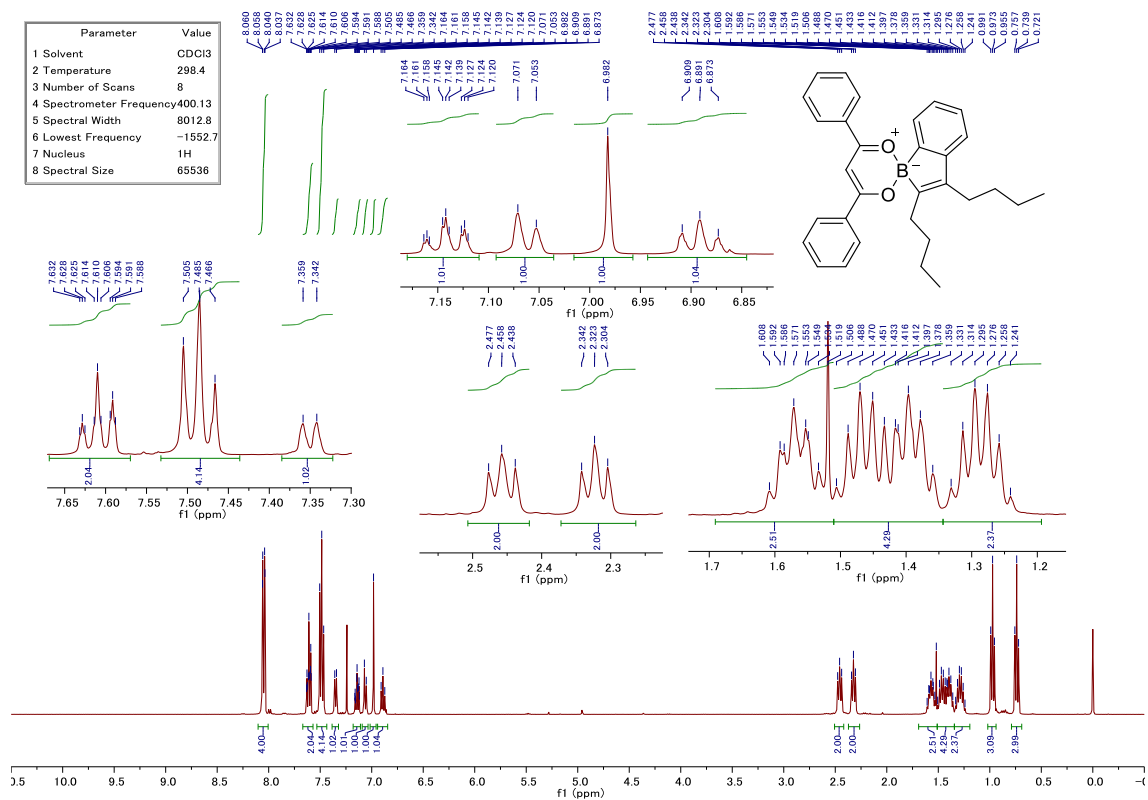


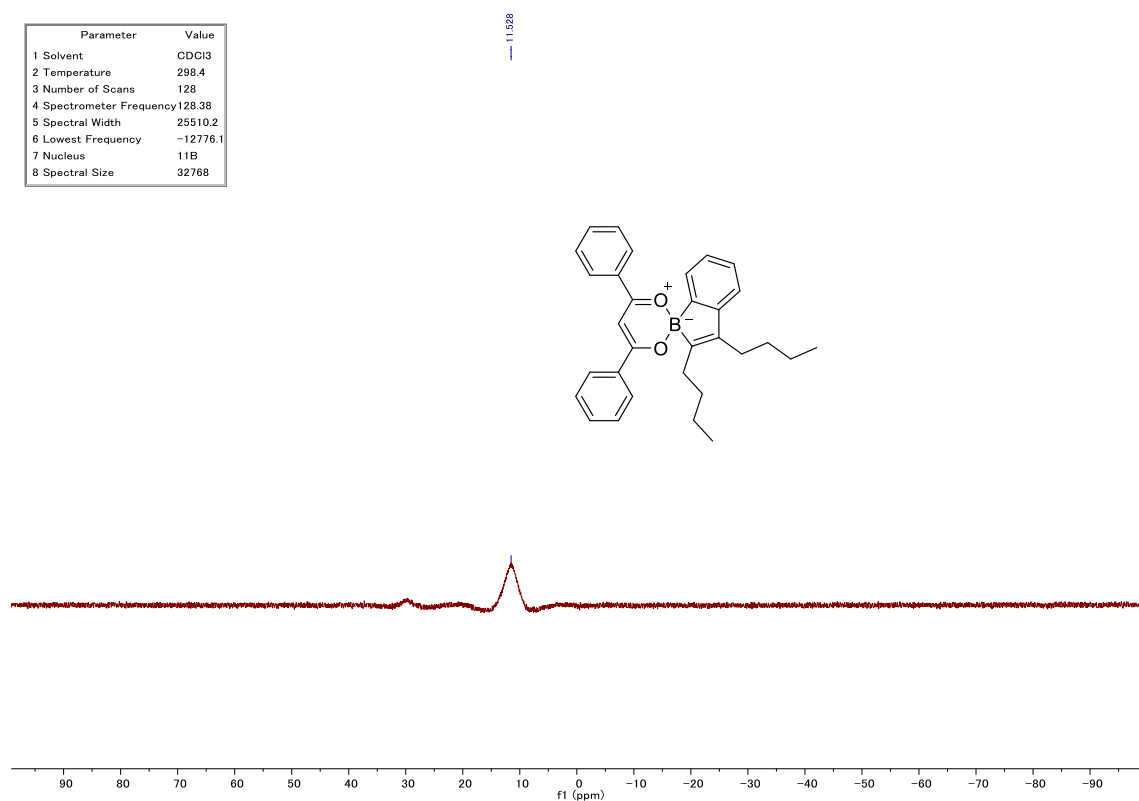
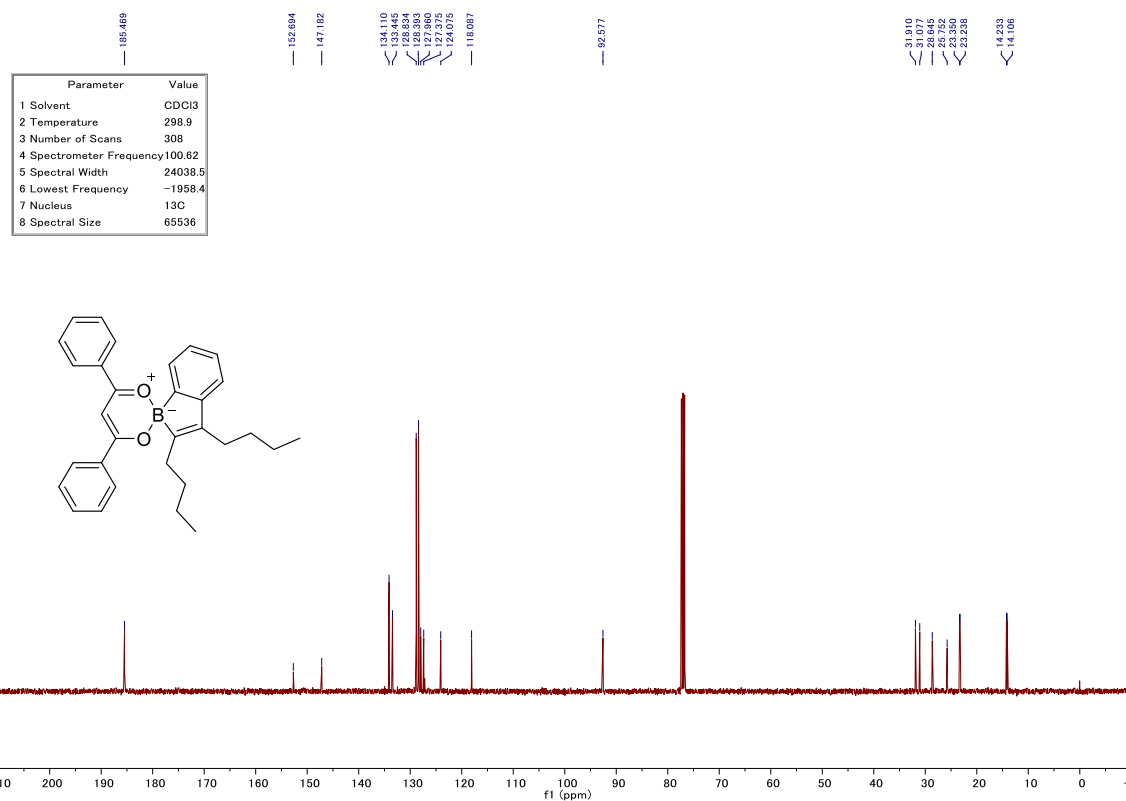
Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	298.5
3 Number of Scans	128
4 Spectrometer Frequency	128.38
5 Spectral Width	78125.0
6 Lowest Frequency	-39088.2
7 Nucleus	¹ H
8 Spectral Size	32768

— 31.407

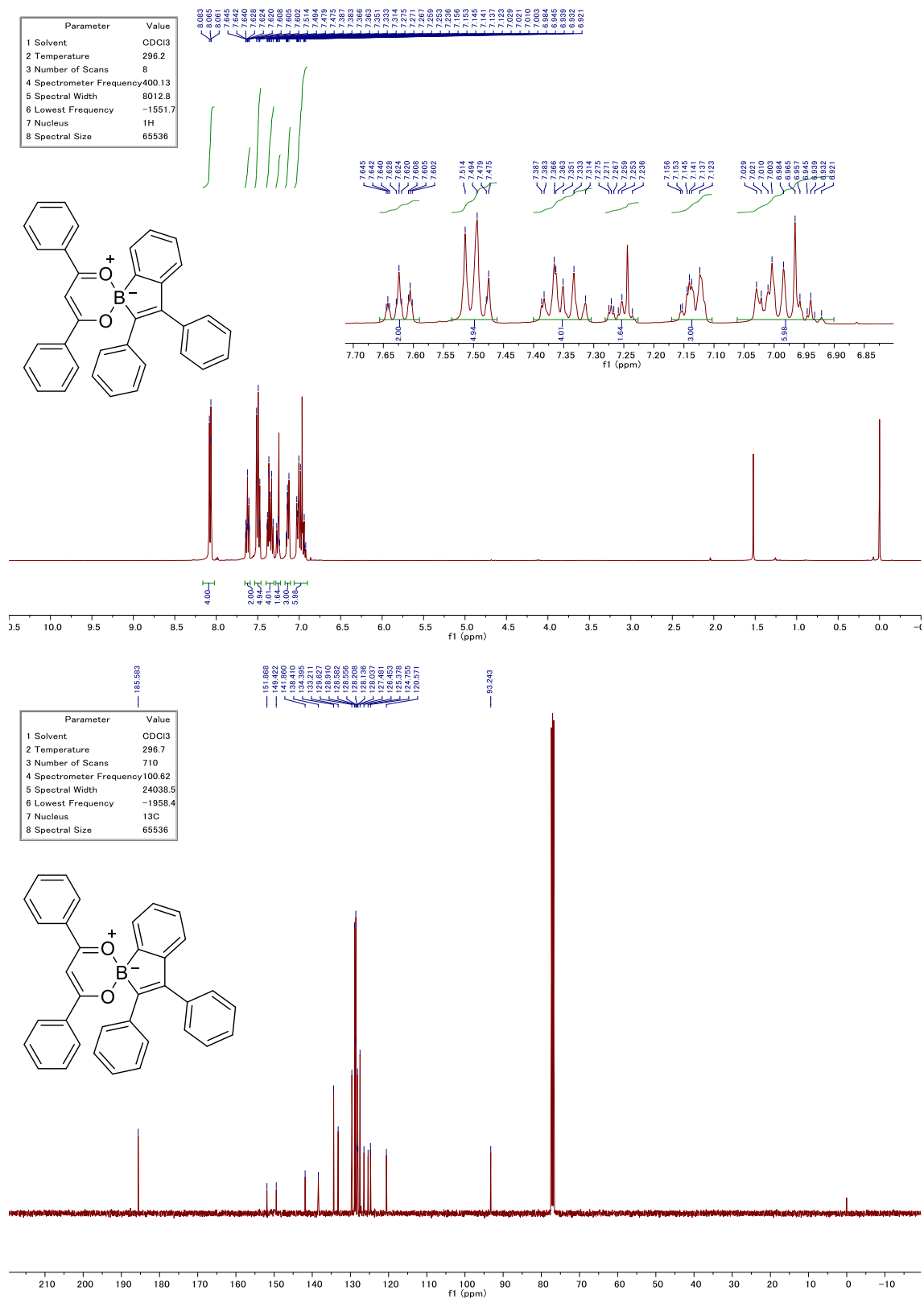


化合物 17a

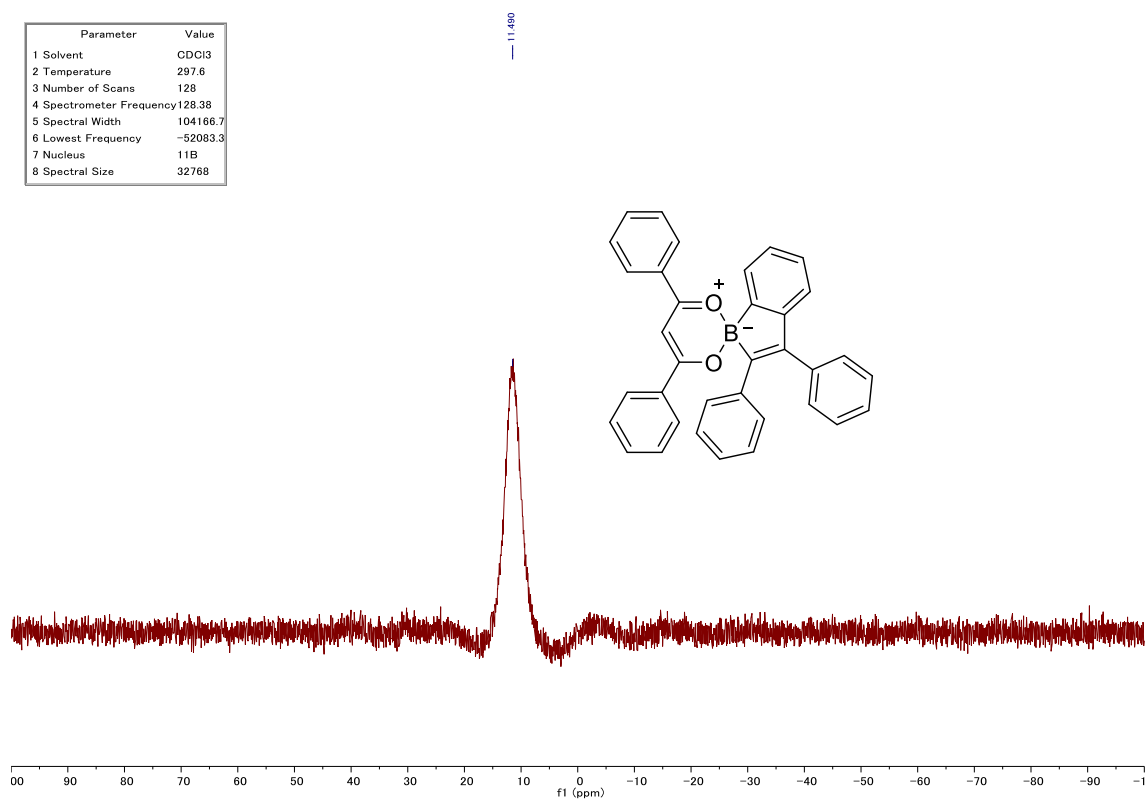




化合物 17m

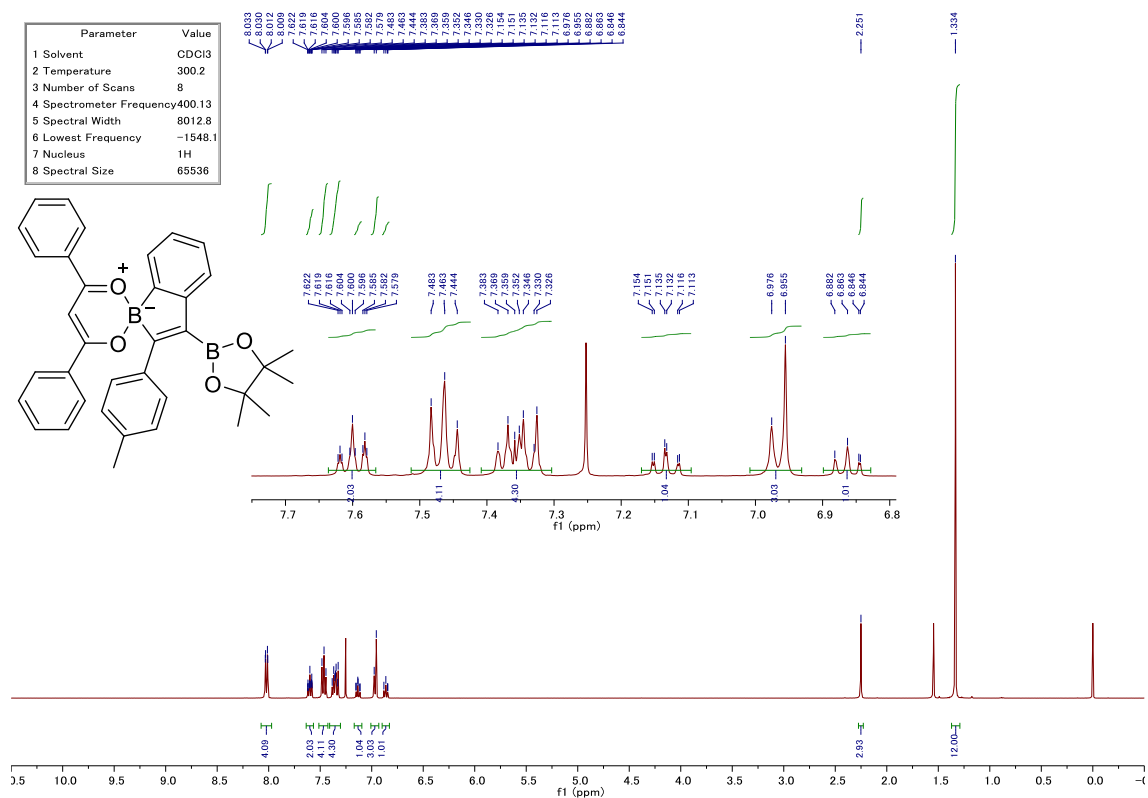


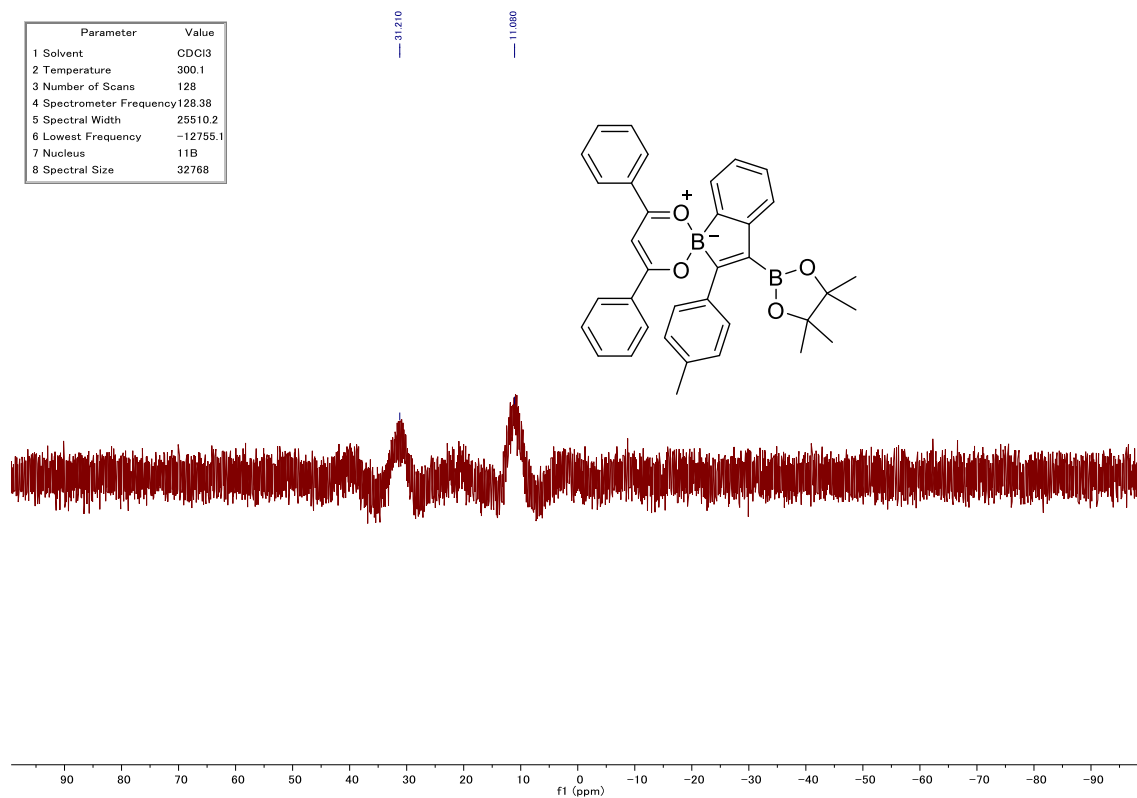
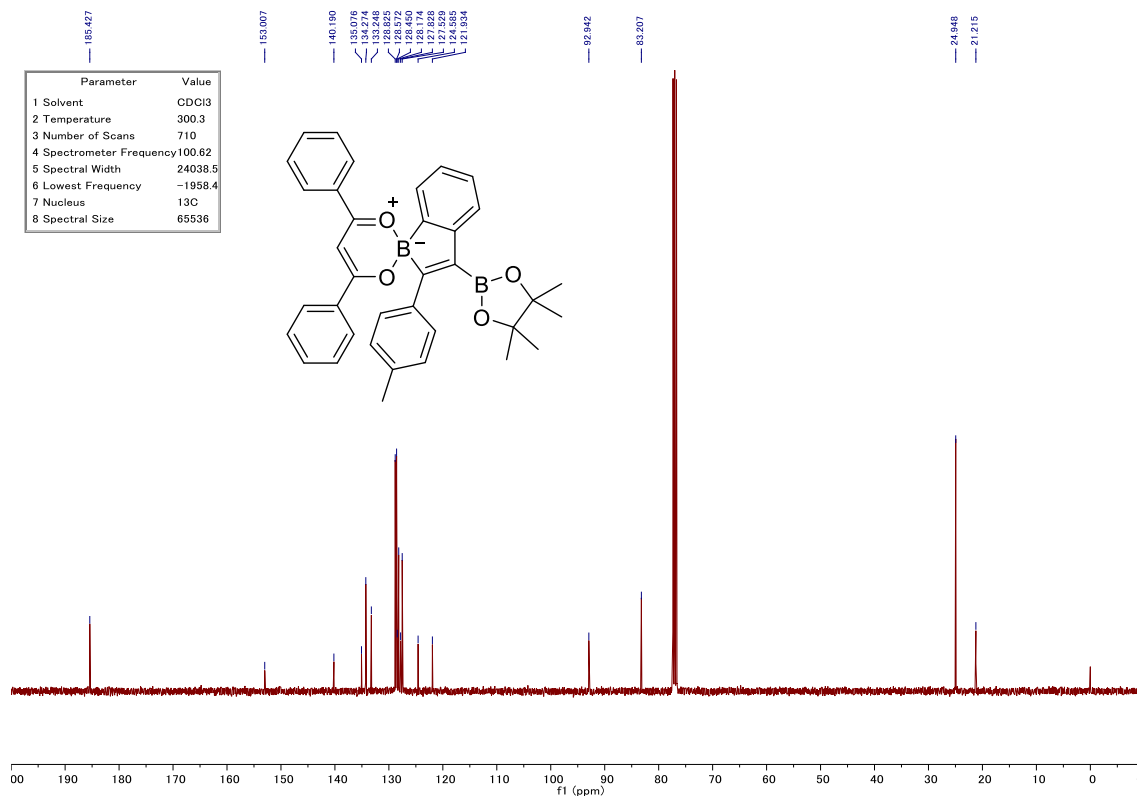
Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	297.6
3 Number of Scans	128
4 Spectrometer Frequency	128.38
5 Spectral Width	104166.7
6 Lowest Frequency	-52083.3
7 Nucleus	¹¹ B
8 Spectral Size	32768



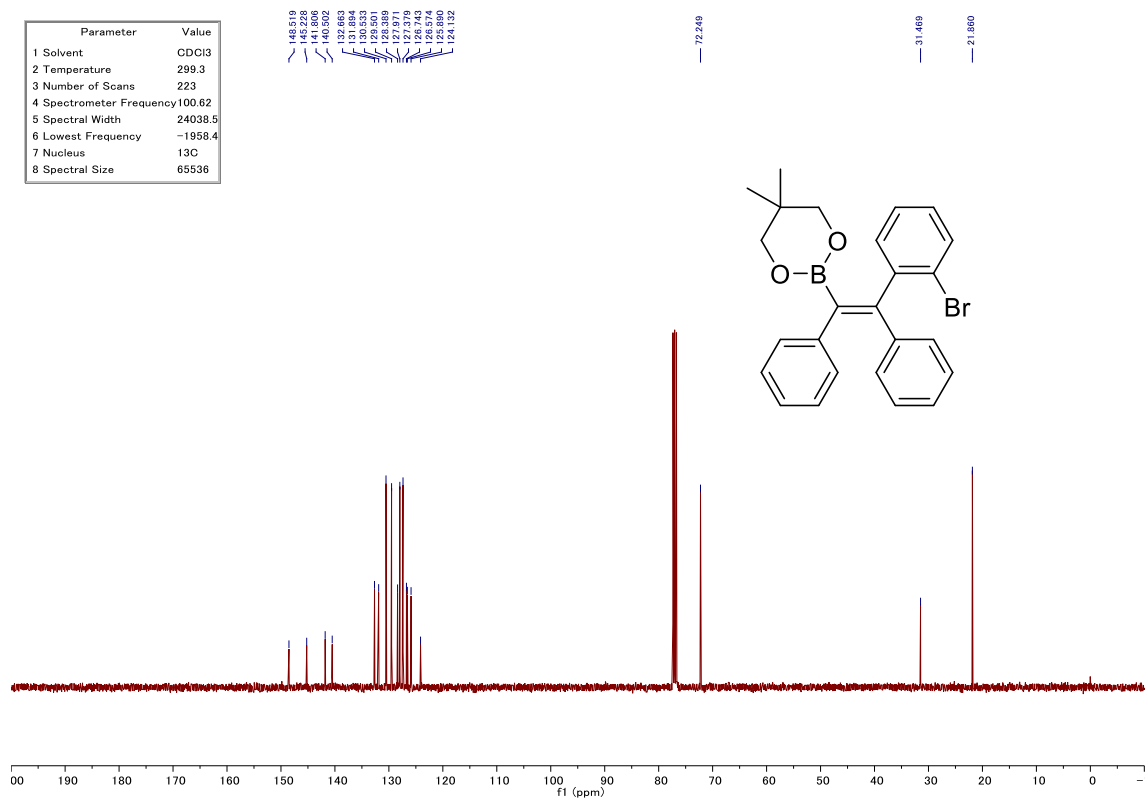
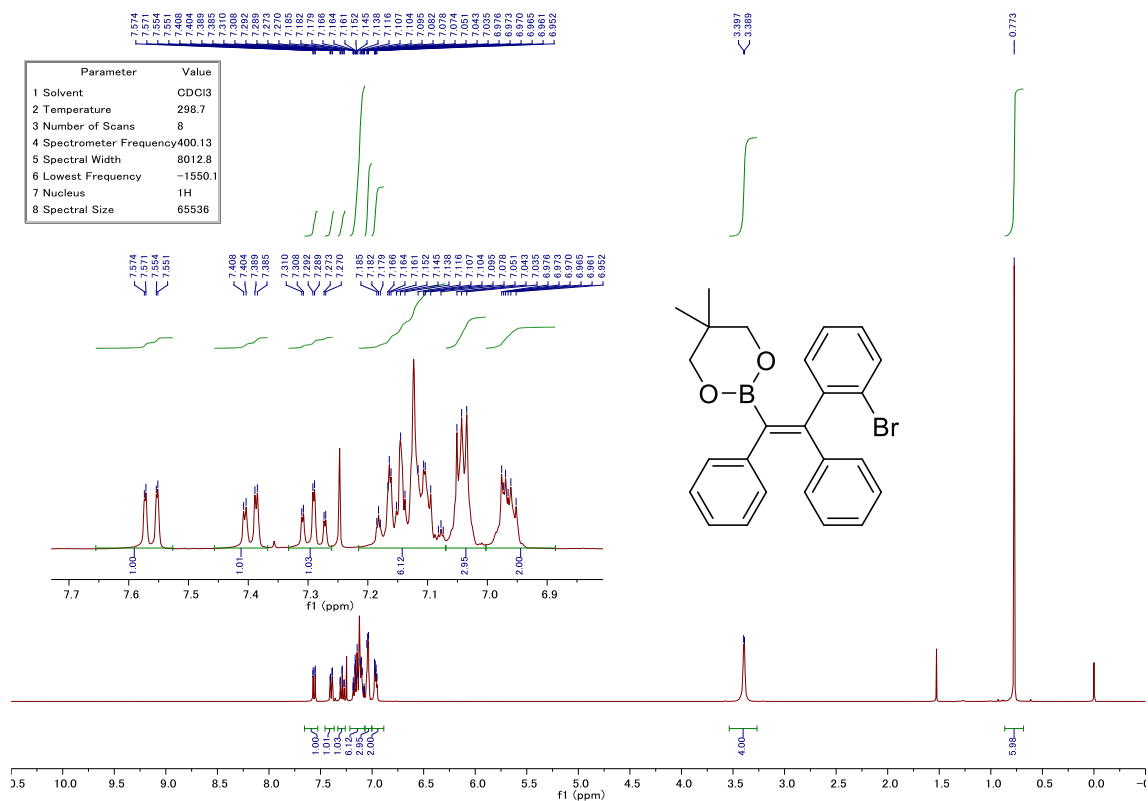
化合物 19

Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	300.2
3 Number of Scans	8
4 Spectrometer Frequency	400.13
5 Spectral Width	8012.8
6 Lowest Frequency	-1548.1
7 Nucleus	¹ H
8 Spectral Size	65536

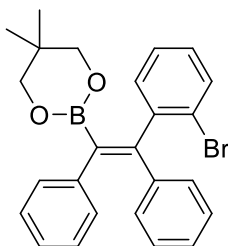
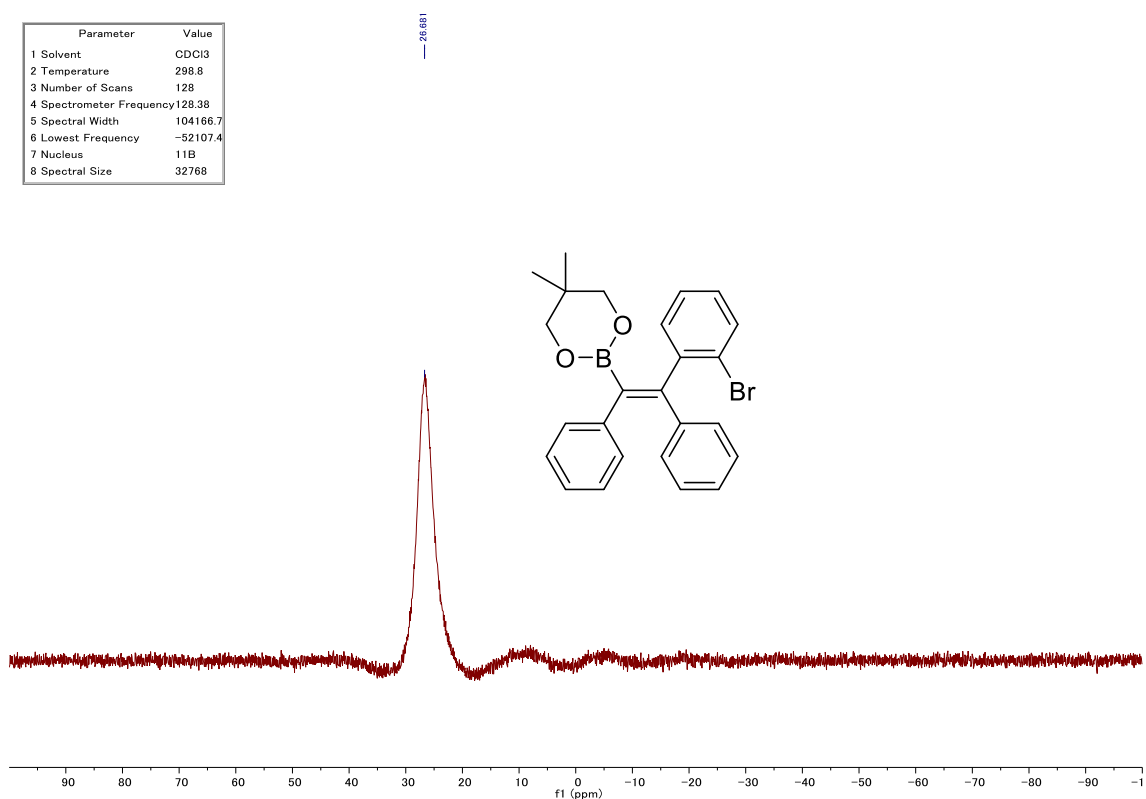




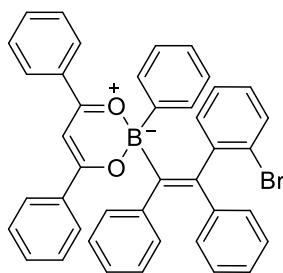
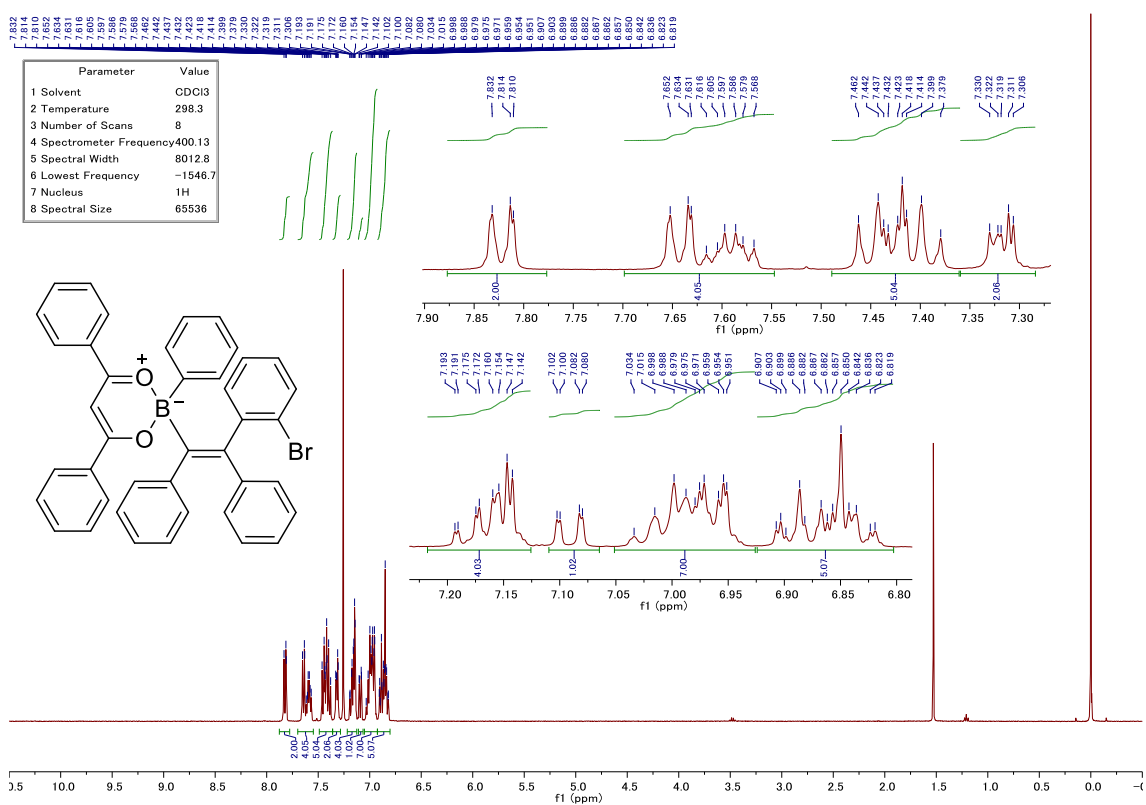
化合物 20

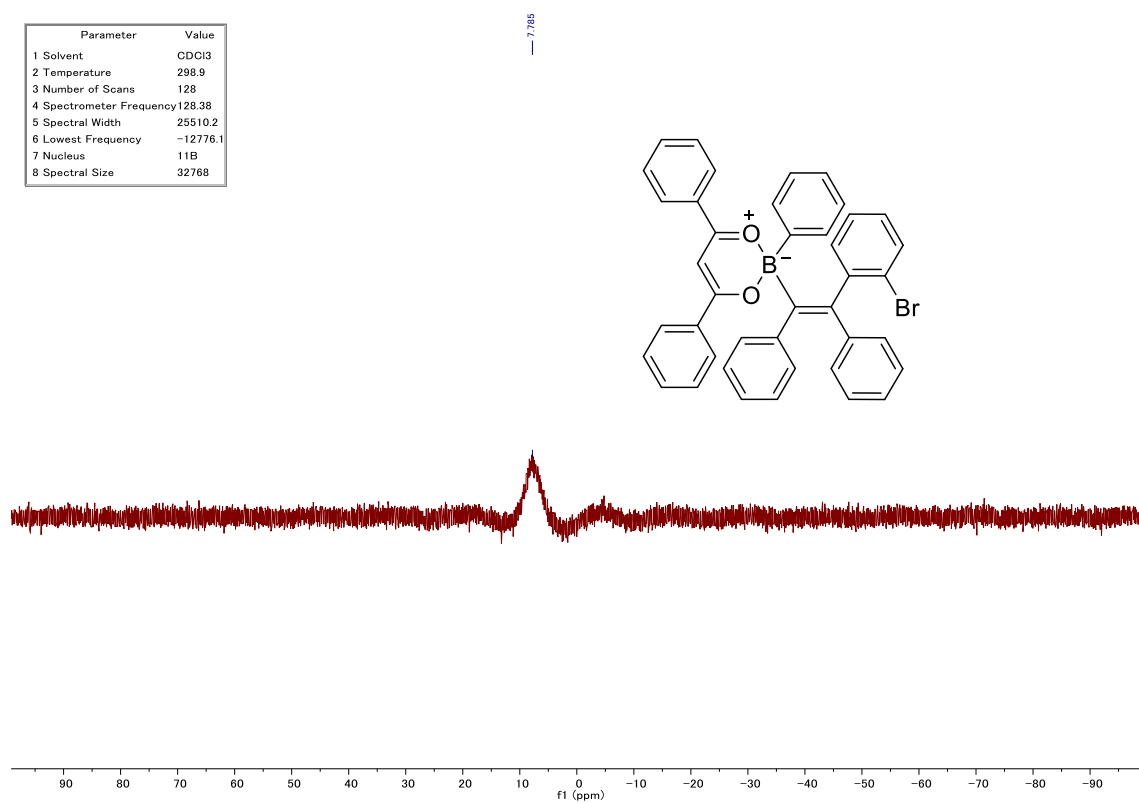
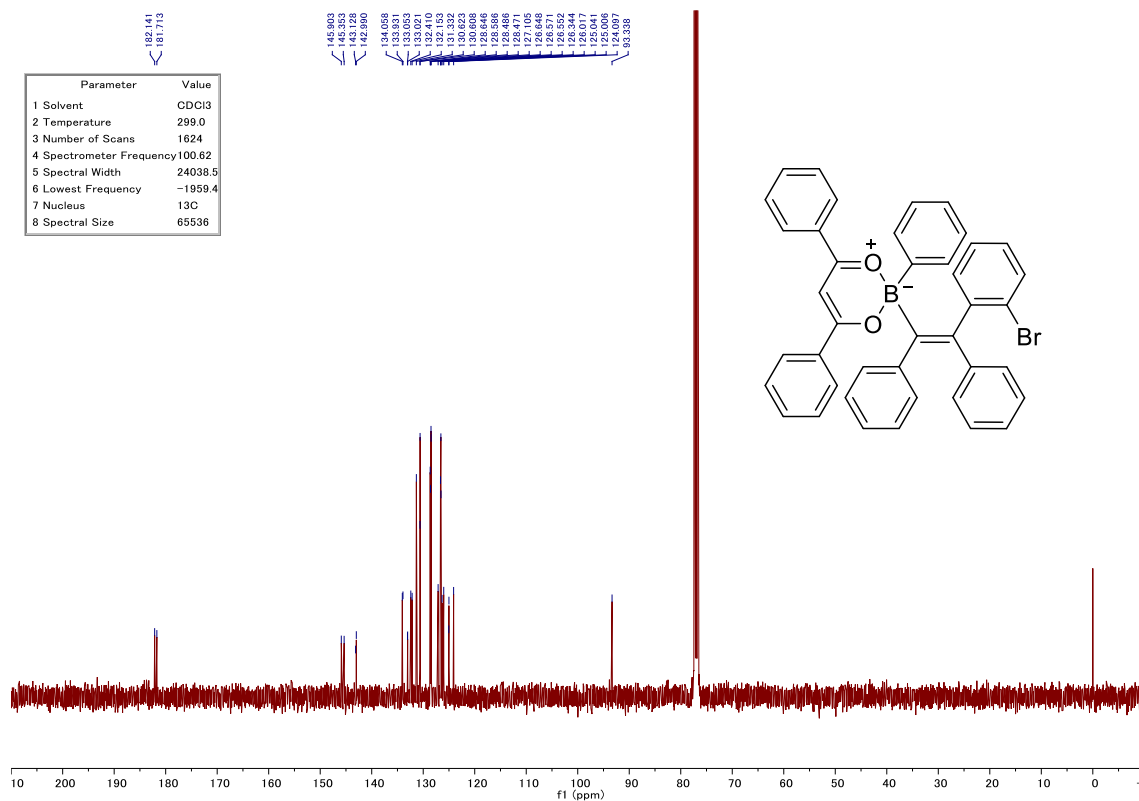


Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	298.8
3 Number of Scans	128
4 Spectrometer Frequency	128.38
5 Spectral Width	104166.7
6 Lowest Frequency	-52107.4
7 Nucleus	¹¹ B
8 Spectral Size	32768

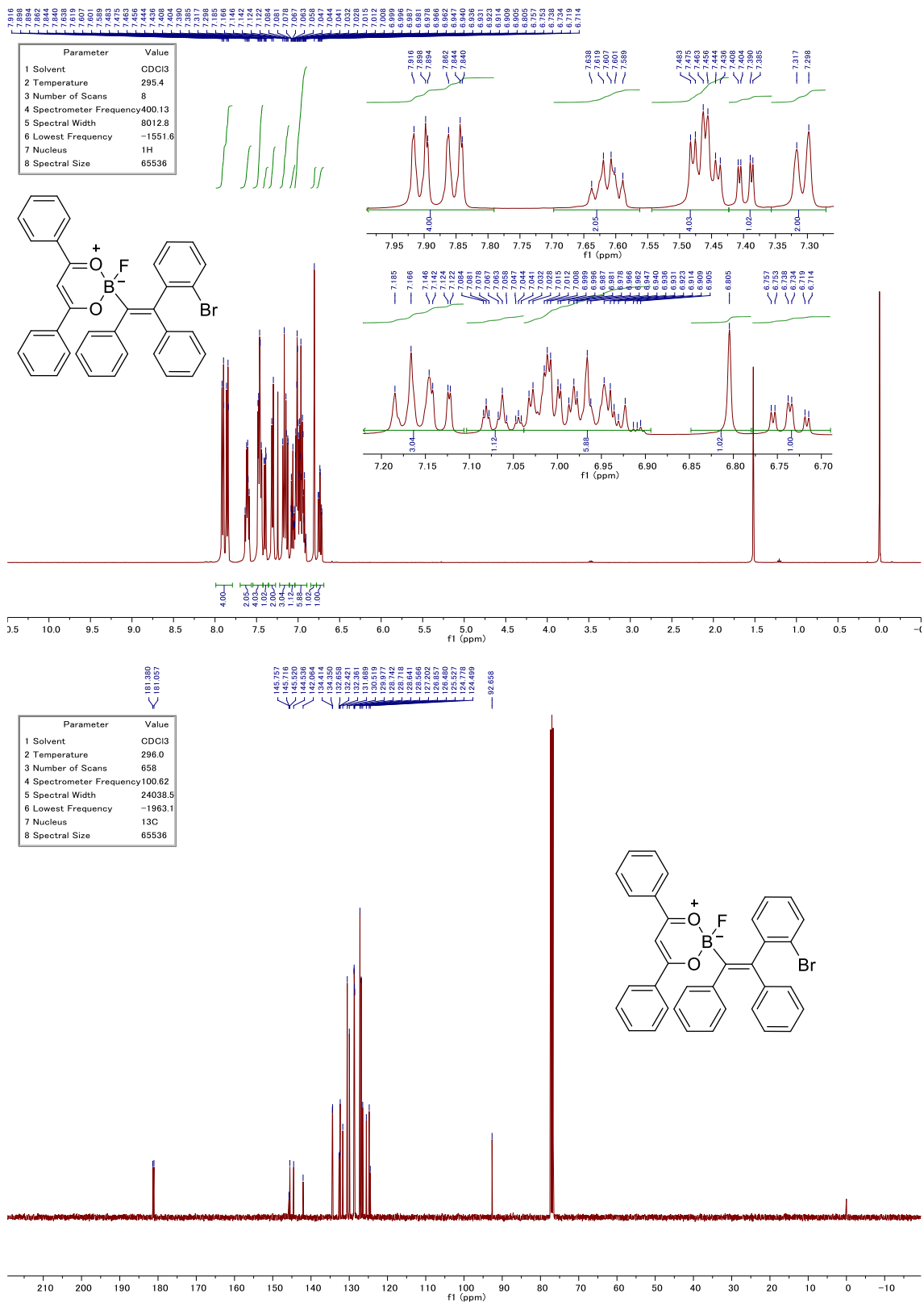


化合物 23

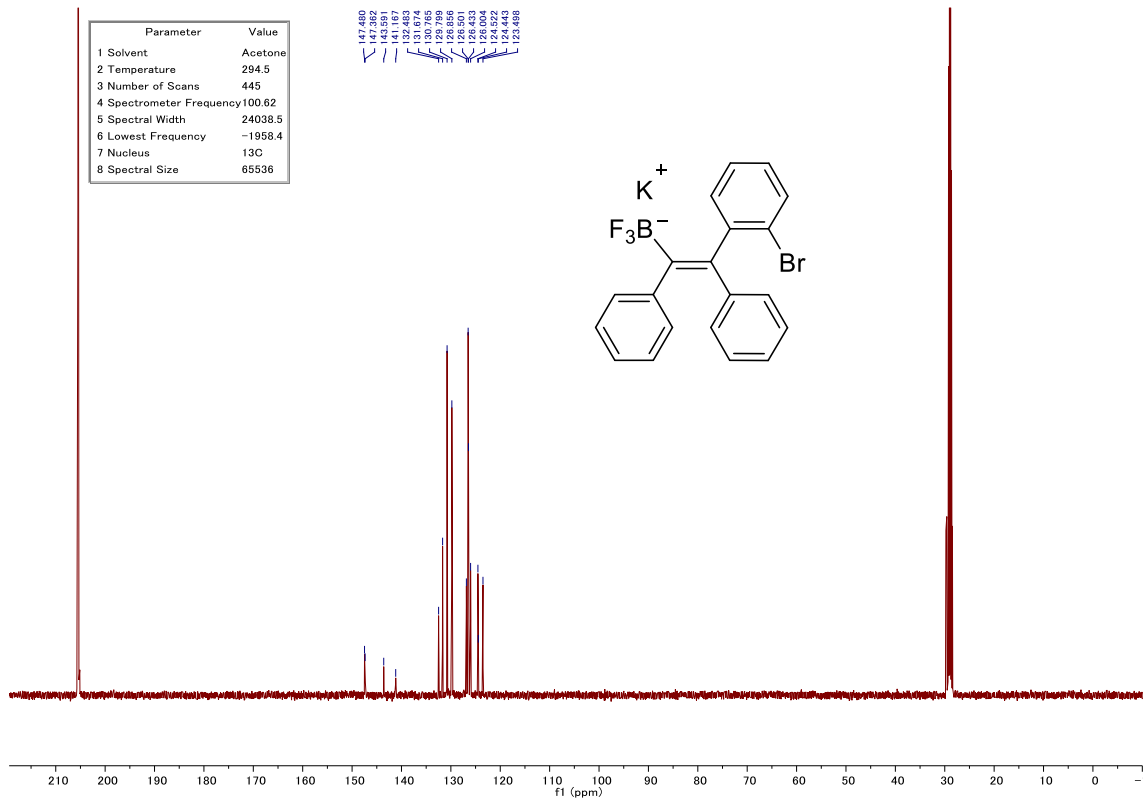
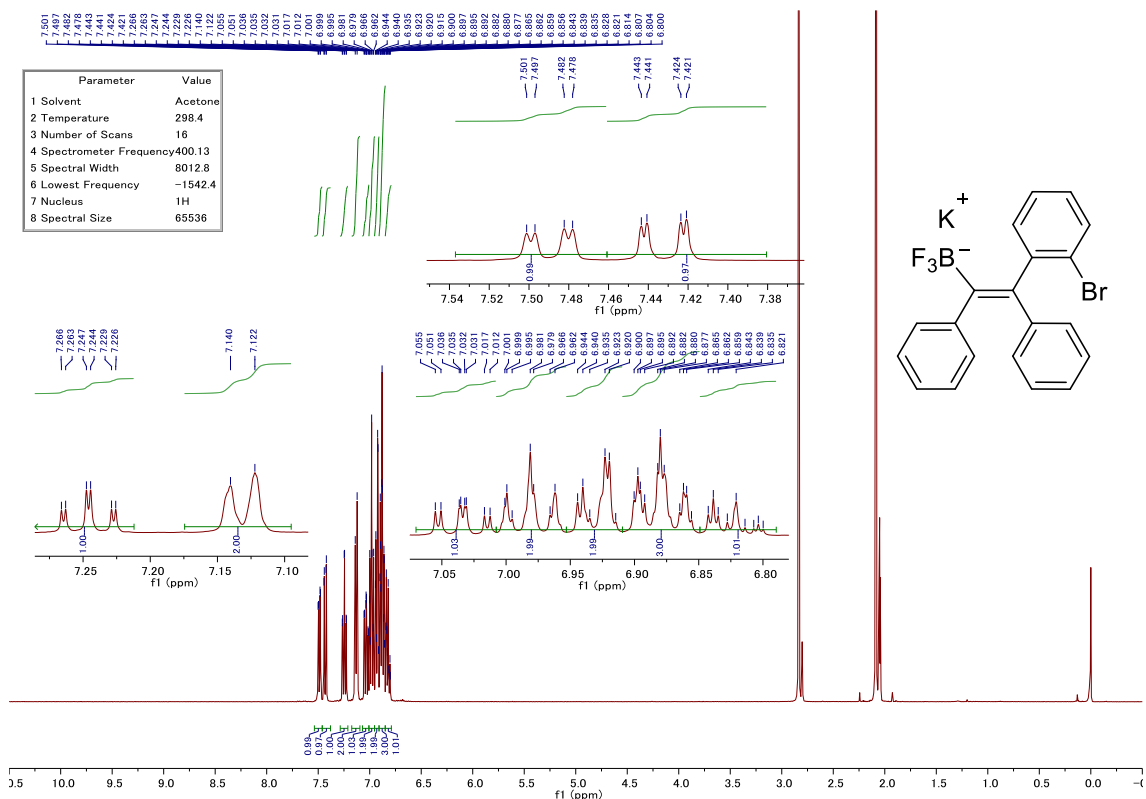




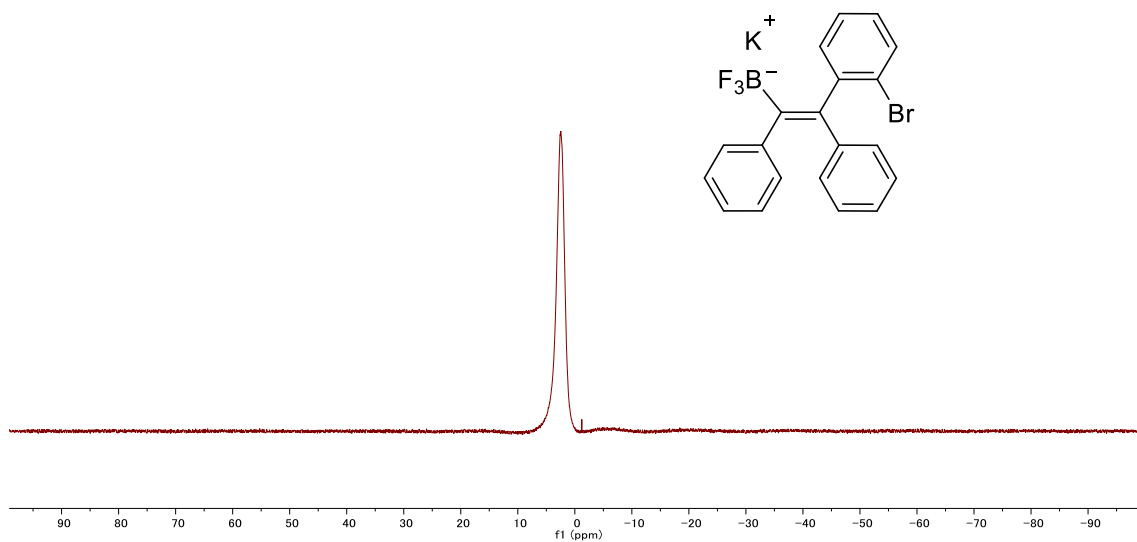
化合物 25



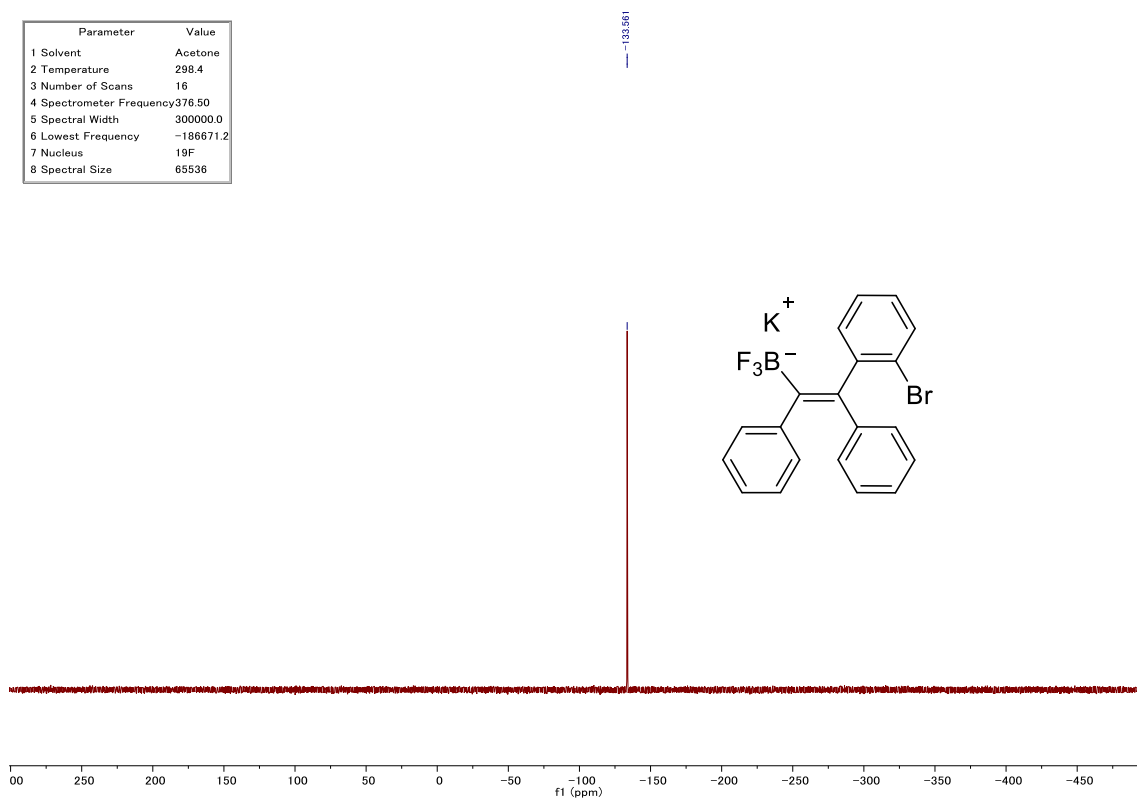
化合物 26



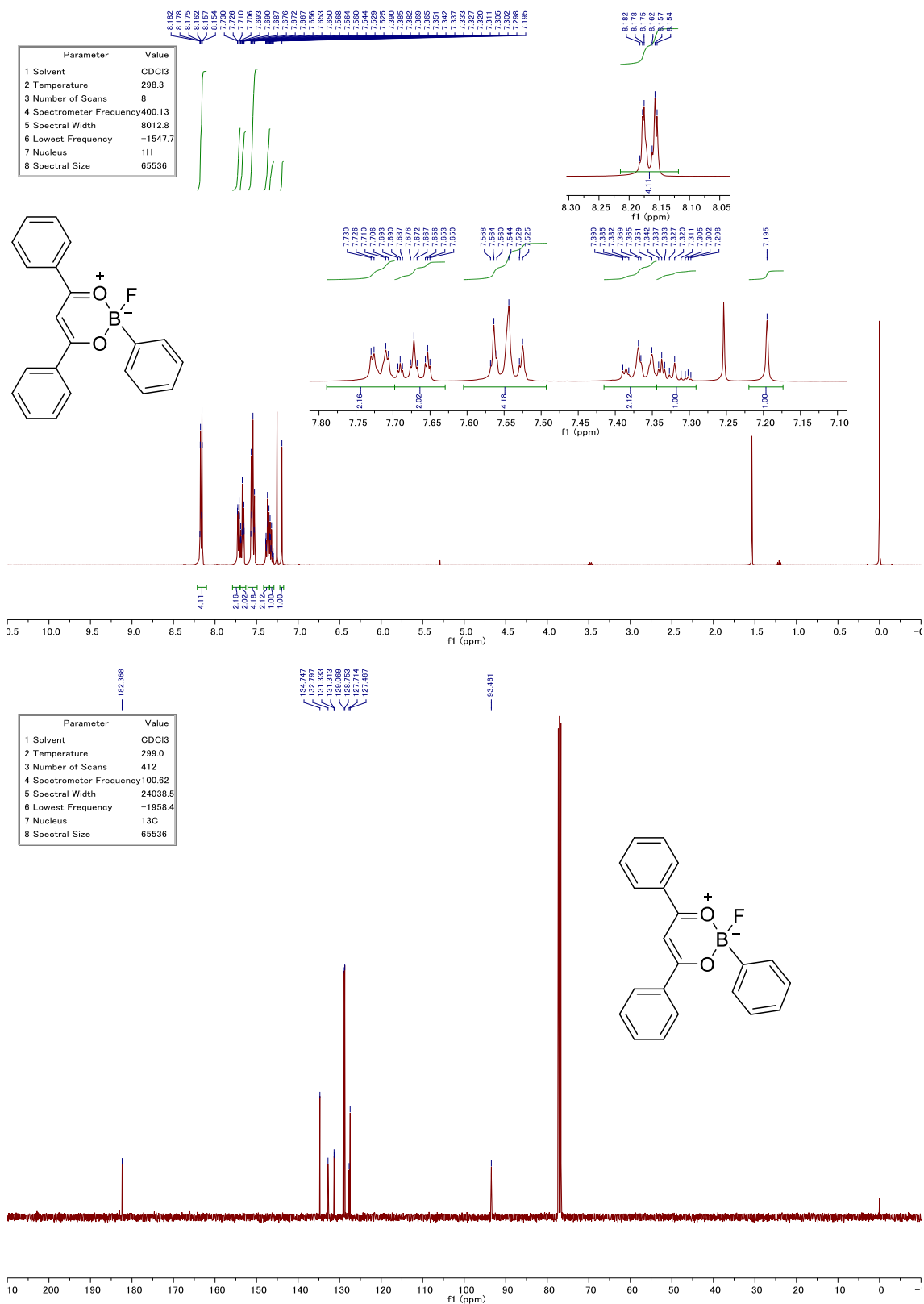
Parameter	Value
1 Solvent	Acetone
2 Temperature	294.2
3 Number of Scans	128
4 Spectrometer Frequency	128.38
5 Spectral Width	25510.2
6 Lowest Frequency	-12776.1
7 Nucleus	^{11}B
8 Spectral Size	32768



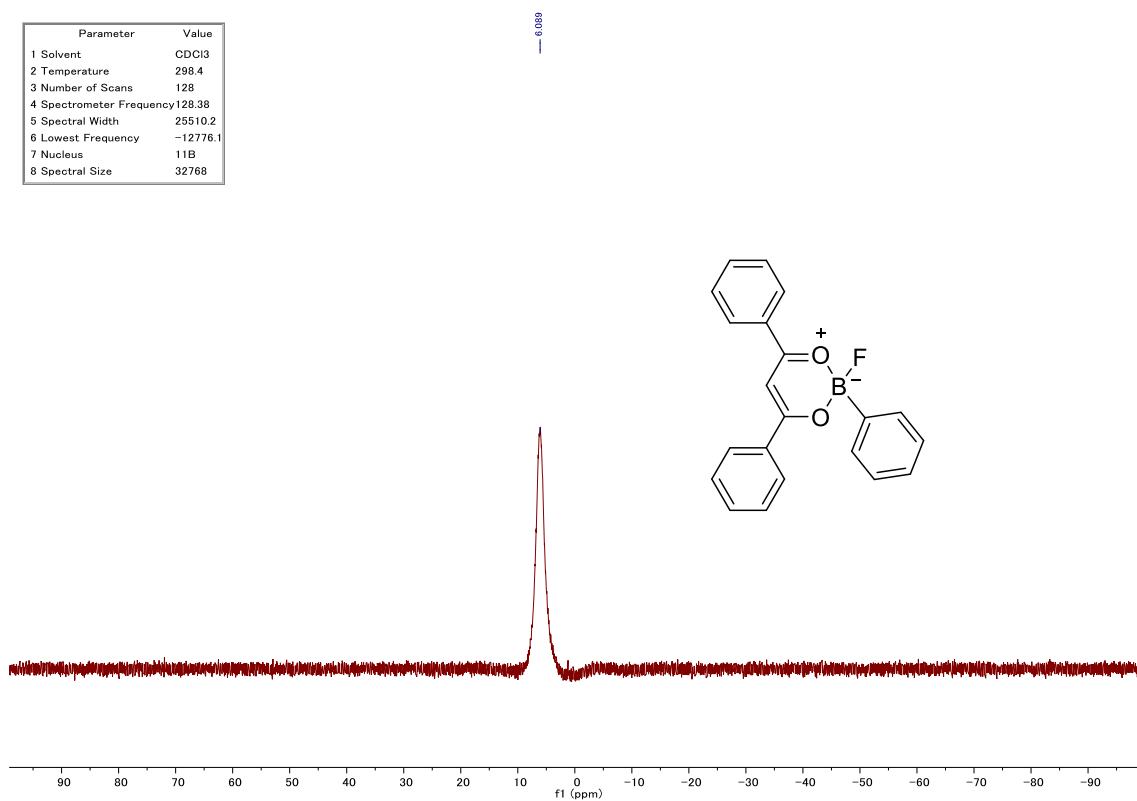
Parameter	Value
1 Solvent	Acetone
2 Temperature	298.4
3 Number of Scans	16
4 Spectrometer Frequency	376.50
5 Spectral Width	300000.0
6 Lowest Frequency	-186671.2
7 Nucleus	^{19}F
8 Spectral Size	65536



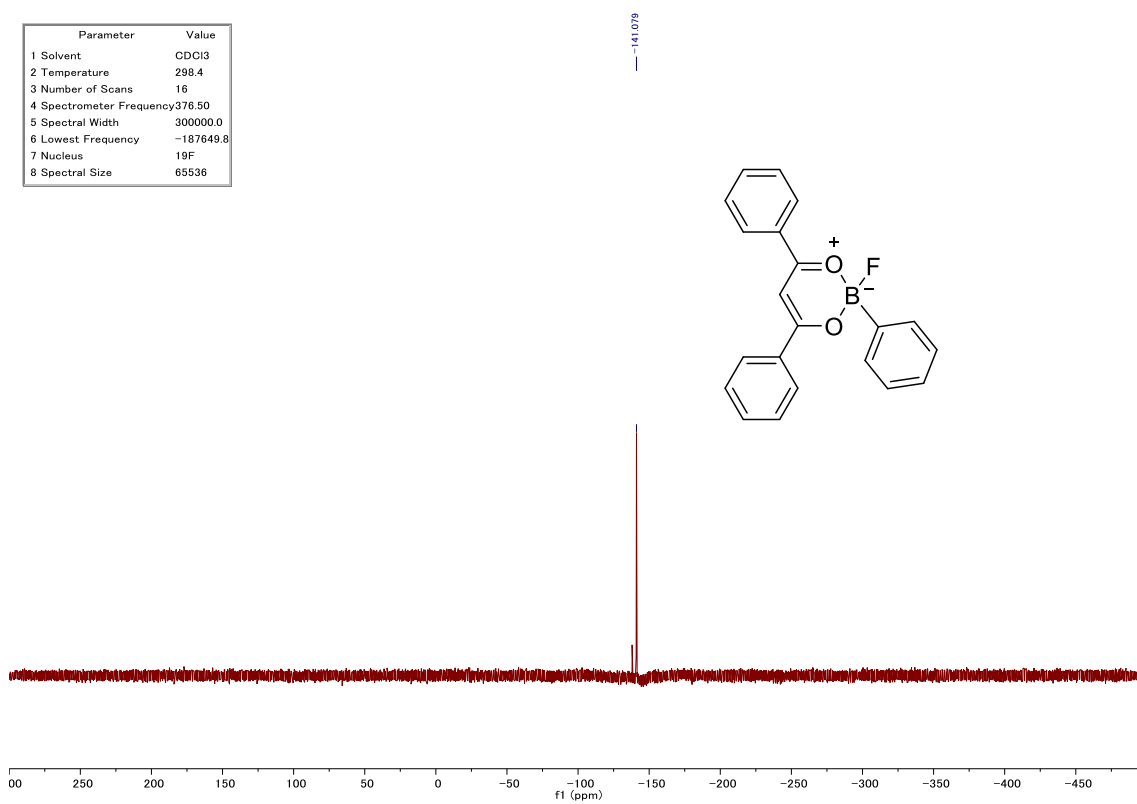
化合物 27



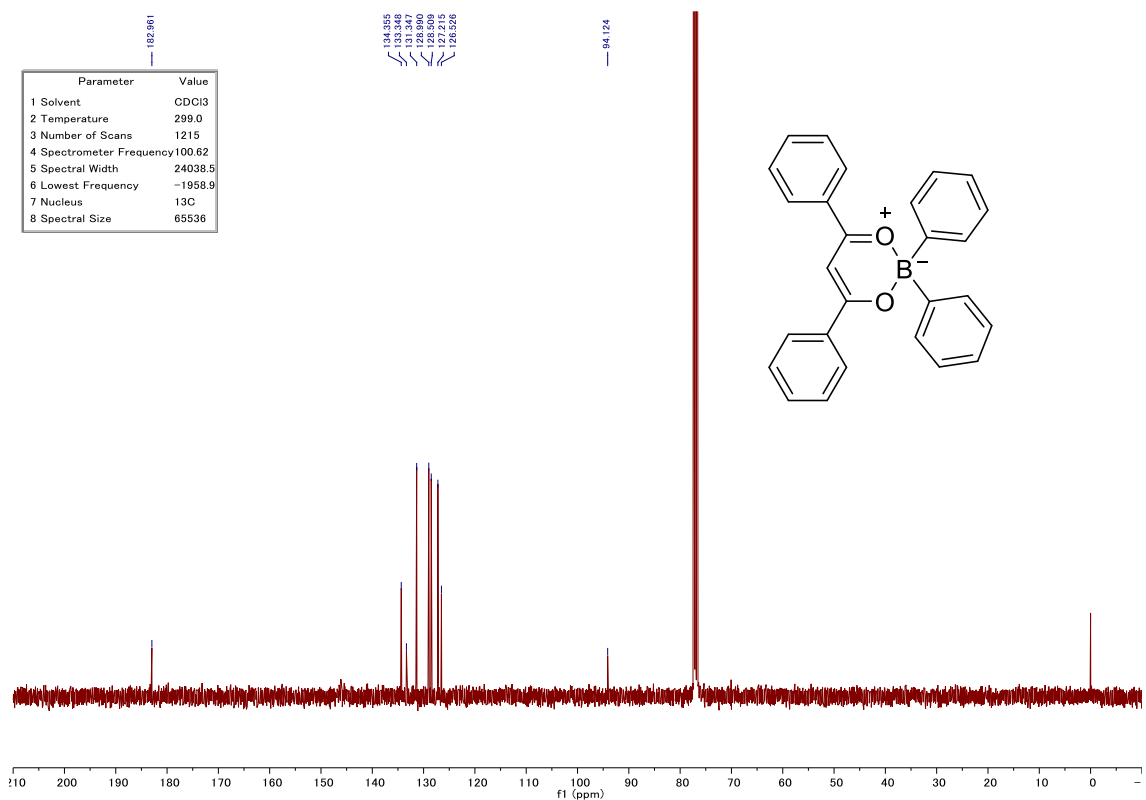
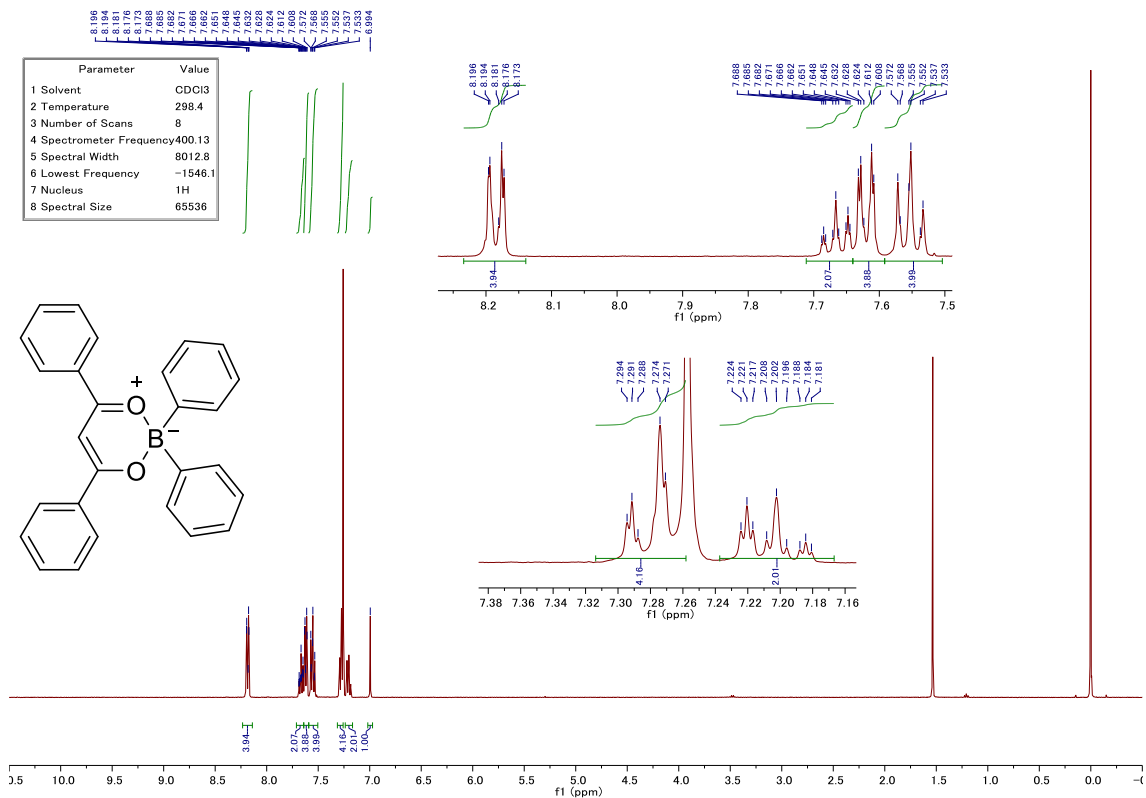
Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	298.4
3 Number of Scans	128
4 Spectrometer Frequency	128.38
5 Spectral Width	25510.2
6 Lowest Frequency	-12776.1
7 Nucleus	¹¹ B
8 Spectral Size	32768



Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	298.4
3 Number of Scans	16
4 Spectrometer Frequency	376.50
5 Spectral Width	300000.0
6 Lowest Frequency	-187649.8
7 Nucleus	¹⁹ F
8 Spectral Size	65536

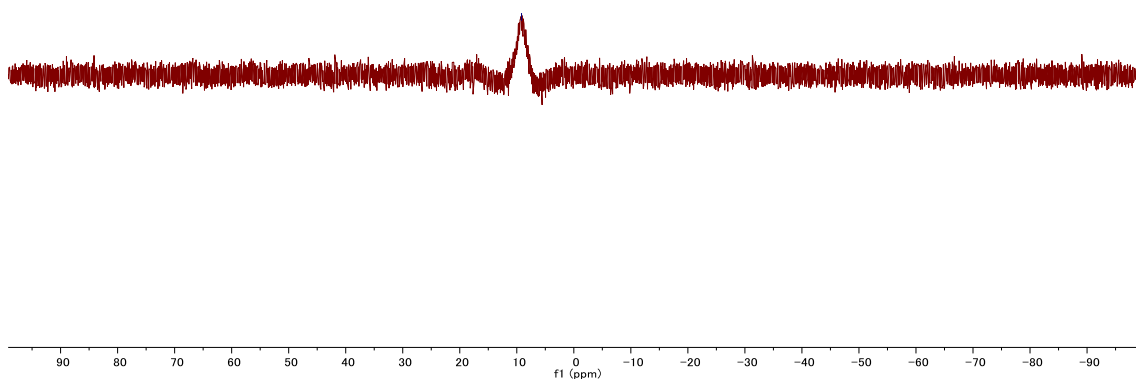
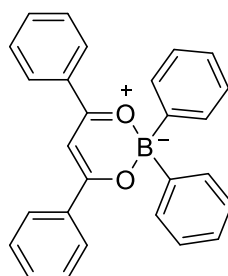


化合物 28



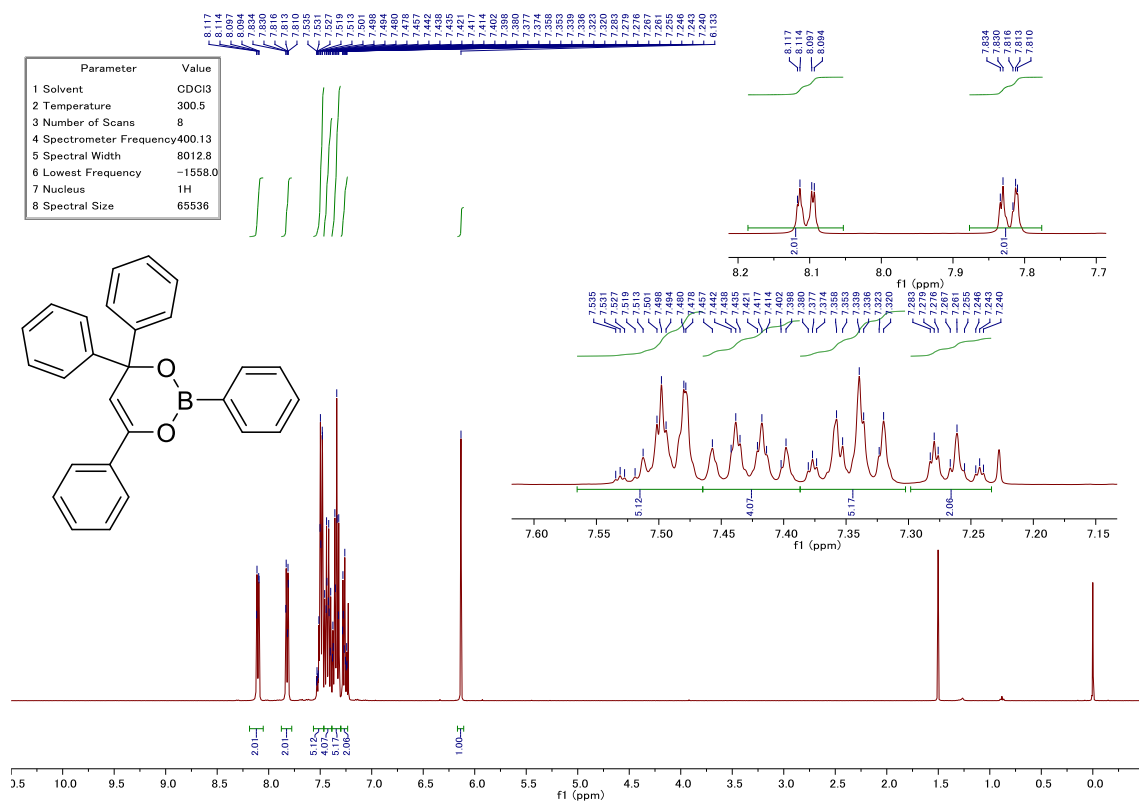
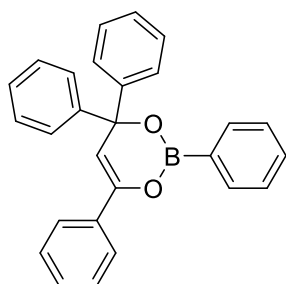
Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	298.4
3 Number of Scans	512
4 Spectrometer Frequency	128.38
5 Spectral Width	25510.2
6 Lowest Frequency	-12776.2
7 Nucleus	¹¹ B
8 Spectral Size	32768

9.189

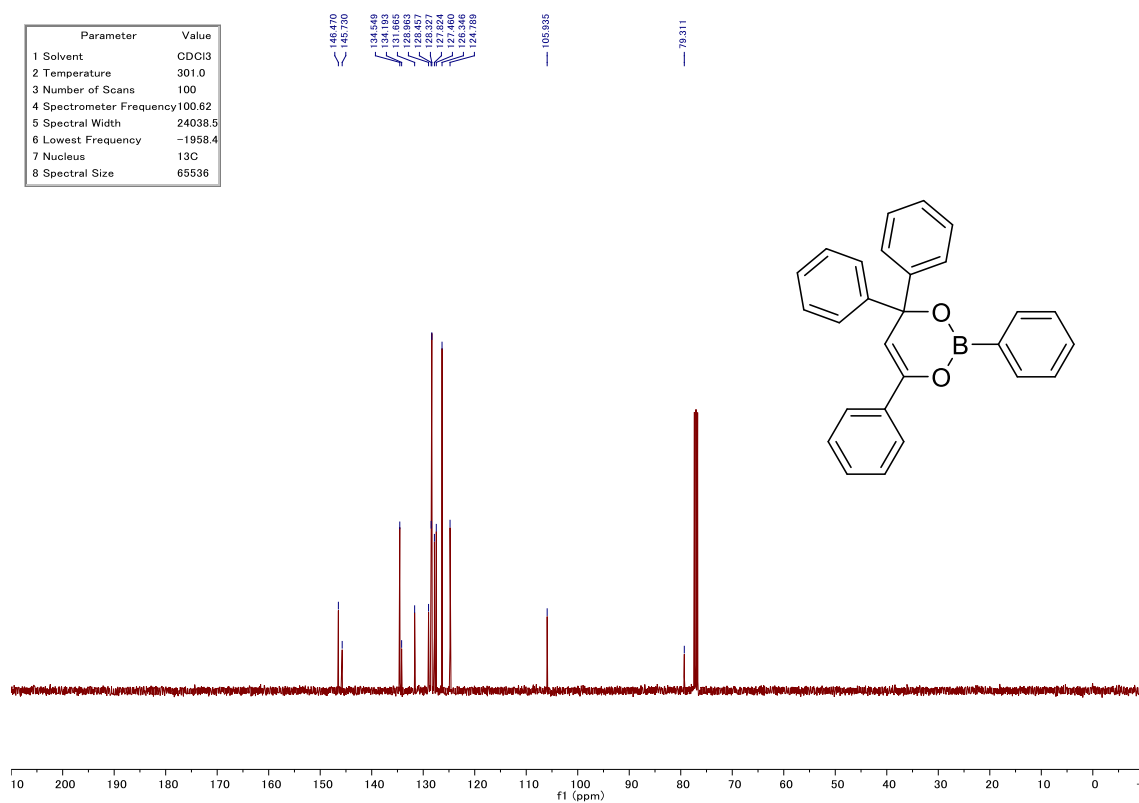


化合物 29

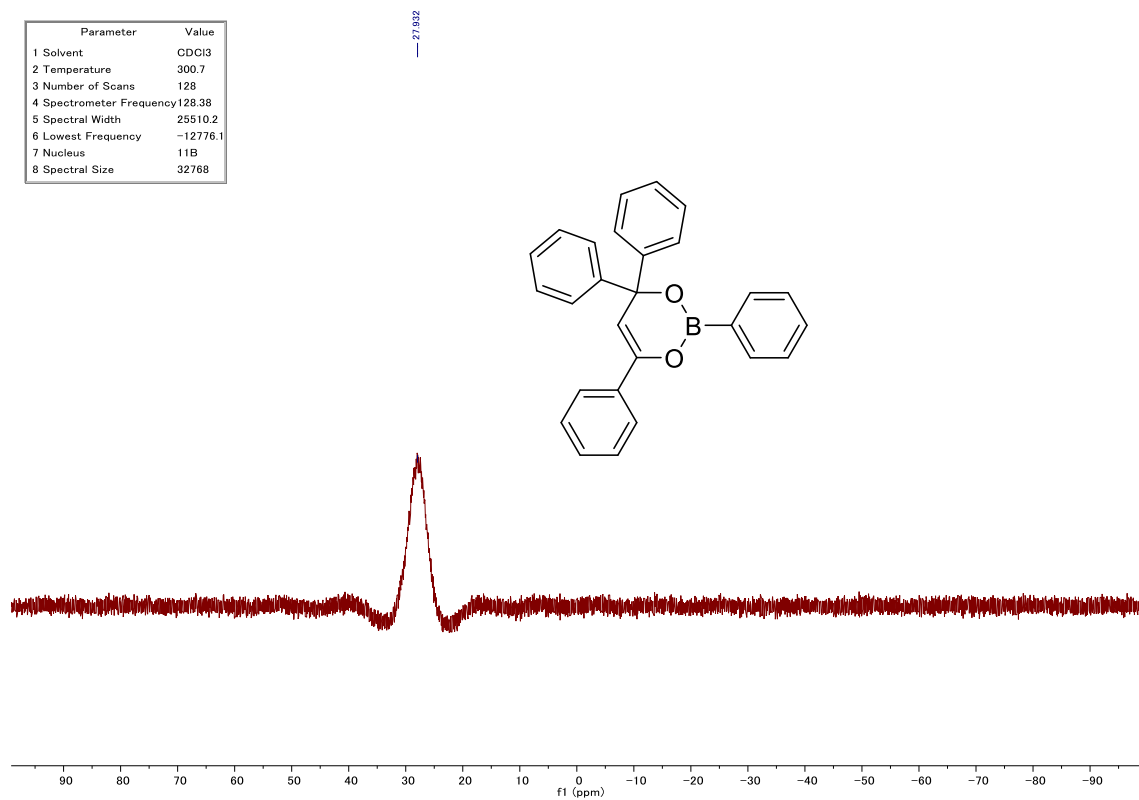
Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	300.5
3 Number of Scans	8
4 Spectrometer Frequency	400.13
5 Spectral Width	8012.8
6 Lowest Frequency	-1558.0
7 Nucleus	¹ H
8 Spectral Size	65536



Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	301.0
3 Number of Scans	100
4 Spectrometer Frequency	100.62
5 Spectral Width	24038.5
6 Lowest Frequency	-1958.4
7 Nucleus	¹³ C
8 Spectral Size	65536



Parameter	Value
1 Solvent	CDCl ₃
2 Temperature	300.7
3 Number of Scans	128
4 Spectrometer Frequency	128.38
5 Spectral Width	25510.2
6 Lowest Frequency	-12776.1
7 Nucleus	¹¹ B
8 Spectral Size	32768



第八章 単結晶 X 線構造解析データ

化合物 **11c** の単結晶は、飽和ヘキサン溶液を 20 °C で調製し、-20 °C へ冷却することで得た。化合物 **19** の単結晶は、化合物 **19** の飽和ベンゼン溶液を調製し、貧溶媒をヘキサンとした蒸気拡散法によって得た。化合物 **23** の単結晶は、化合物 **23** の飽和ジクロロメタン溶液を調製し、貧溶媒をジエチルエーテルとした蒸気拡散法によって得た。X 線回折実験では、モリブデン $K\alpha$ 線($\lambda = 0.71073$ Å)を線源として、Bruker APEX II Ultra CCD 回折装置を用いた。構造解析にあたって、すべての計算は SHELXL プログラム^{46,47}を用い、吸収補正は SADABS⁴⁸を用いて行った。水素以外のすべての原子は異方性温度因子を含めて精密化した。構造図は Mercury 2022.1.0.を用いて生成した。

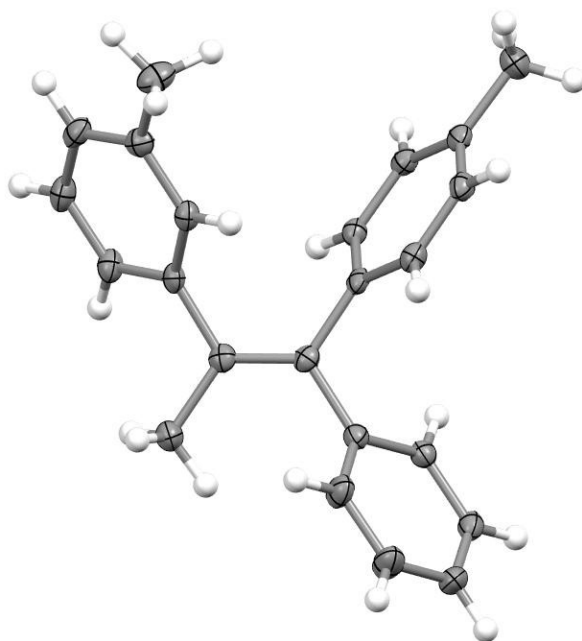


Figure 8-1. Molecular structure of compound **11c**, thermal ellipsoids are drawn at 50% probability level. Hydrogen atoms are drawn as fixed-size spheres of radius 0.20 Å.

Table 8-1. 結晶データおよび構造精密化のパラメータ (化合物 **11c**)

Compound	11c (CCDC 2165176)
Empirical formula	C ₂₃ H ₂₂
Formula weight	298.40
Temperature/K	90
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> −1
<i>a</i> /Å	9.1039(11)
<i>b</i> /Å	9.4826(12)
<i>c</i> /Å	10.1419(13)
α /°	94.140(2)
β /°	96.355(2)
γ /°	94.818(2)
<i>V</i> /Å ³	864.14(19)
<i>Z</i>	2
<i>F</i> (000)	320
Crystallis. solvent	hexane
Colour of crystals	colourless
Shape of crystals	block
2θ range /°	4.521 to 57.431
Reflections collected	2096
Data/restraints/parameters	3228/0/211
Goodness-of-fit on F^2	1.048
Final <i>R</i> indexes [all data]	$R_1 = 0.0390$, $wR_2 = 0.1042$

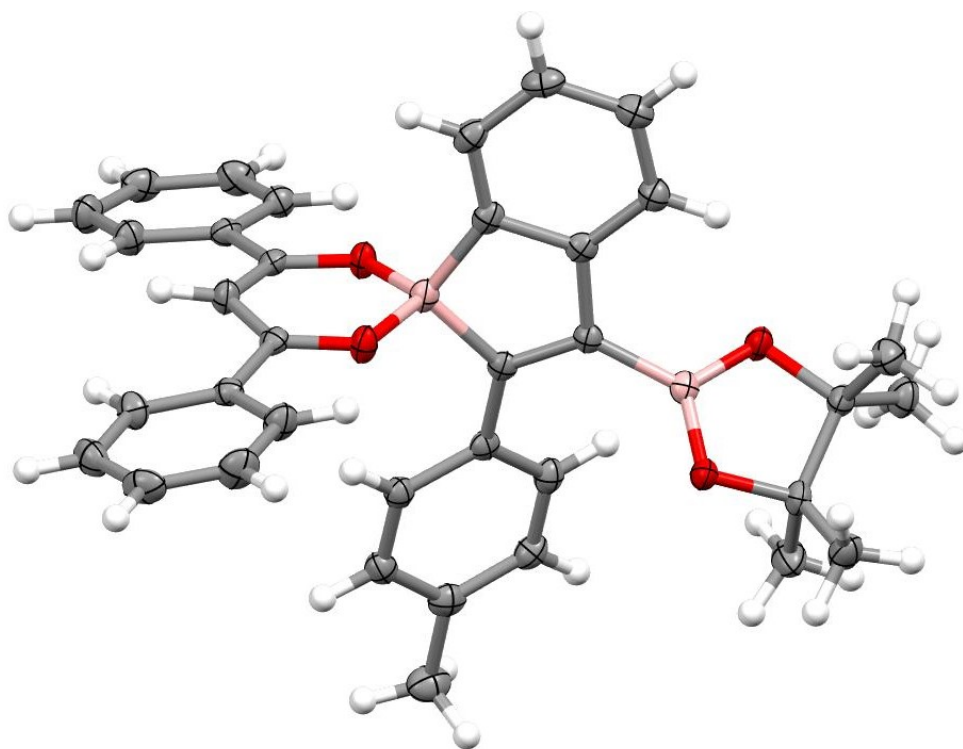


Figure 8-2. Molecular structure of compound **19**, thermal ellipsoids are drawn at 50% probability level. Hydrogen atoms are drawn as fixed-size spheres of radius 0.20 Å.

Table 8-2. 結晶データおよび構造精密化のパラメータ (化合物 **19**)

Compound	19
Empirical formula	C ₃₆ H ₃₄ B ₂ O ₄
Formula weight	552.28
Temperature/K	90
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 121/ <i>c</i> 1
<i>a</i> /Å	15.8344(11)
<i>b</i> /Å	11.0342(8)
<i>c</i> /Å	17.3078(12)
α /°	90
β /°	94.7090(10)
γ /°	90
<i>V</i> /Å ³	3013.8(4)
<i>Z</i>	1
<i>F</i> (000)	1168
Crystallis. solvent	benzene, hexane
Colour of crystals	red
Shape of crystals	block
2θ range /°	2.58 to 54.2
Reflections collected	4858
Data/restraints/parameters	6638/0/384
Goodness-of-fit on F^2	1.040
Final <i>R</i> indexes [all data]	$R_1 = 0.0445$, $wR_2 = 0.1152$

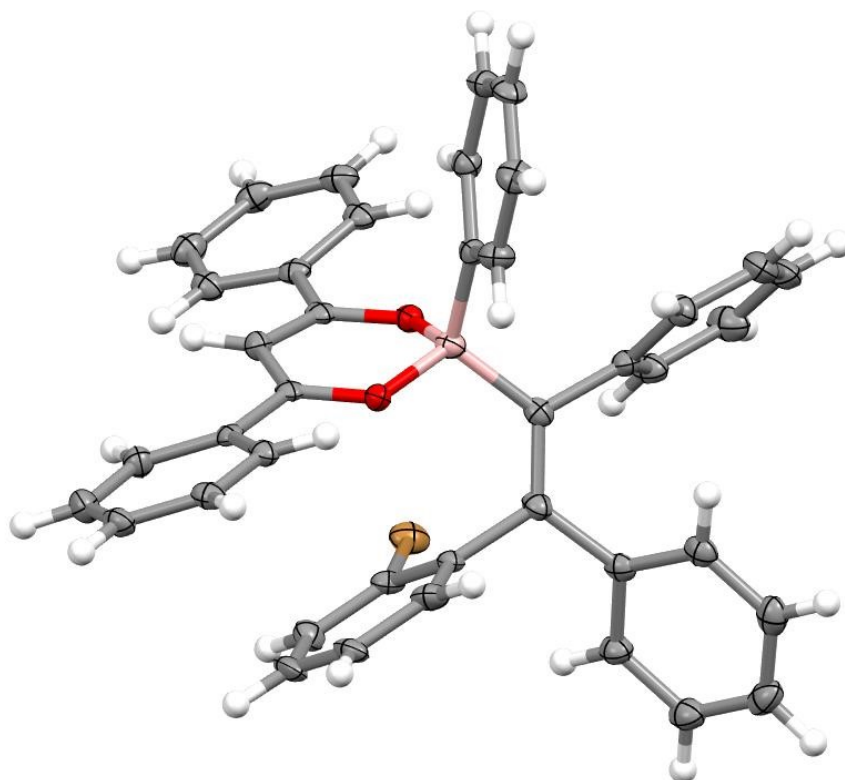


Figure 8-3. Molecular structure of compound **23**, thermal ellipsoids are drawn at 50% probability level. Hydrogen atoms are drawn as fixed-size spheres of radius 0.20 Å. Disorder of C₆H₄Br group is omitted for clarity.

Table 8-2. 結晶データおよび構造精密化のパラメータ (化合物 **23**)

Compound	23
Empirical formula	C ₄₁ H ₃₀ BBrO ₂
Formula weight	645.37
Temperature/K	90
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 121/n1
<i>a</i> /Å	11.2005(13)
<i>b</i> /Å	24.175(3)
<i>c</i> /Å	12.3115(14)
α /°	90
β /°	113.384(2)
γ /°	90
<i>V</i> /Å ³	3059.8(6)
<i>Z</i>	4
<i>F</i> (000)	1328
Crystallis. solvent	CH ₂ Cl ₂ , Et ₂ O
Colour of crystals	yellow
Shape of crystals	block
2θ range /°	4.49 to 57.7
Reflections collected	6734
Data/restraints/parameters	6734/28/470
Goodness-of-fit on F^2	1.034
Final <i>R</i> indexes [all data]	$R_1 = 0.0408$, $wR_2 = 0.0884$

第九章 参考文献

- (1) Miyaura, N.; Yamada, K.; Suzuki, A. A New Stereospecific Cross-Coupling by the Palladium-Catalyzed Reaction of 1-Alkenylboranes with 1-Alkenyl or 1-Alkynyl Halides. *Tetrahedron Lett.* **1979**, *36*, 3437–3440.
- (2) Miyaura, N.; Suzuki, A. Stereoselective Synthesis of Arylated (E)-Alkenes by the Reaction of Alk-1-Enylboranes with Aryl Halides in the Presence of Palladium Catalyst. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, No. 19, 866–867.
- (3) Brown, H. C.; Rao, B. C. S. A New Technique for the Conversion of Olefins into Organnoboranes and Related Alcohol. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5694–5695.
- (4) Brown, H. C. *Hydroboration*; W. A. Benjamin, Inc., New York, 1962.
- (5) Brown, H. C.; Gupta, S. K. 1,3,2-Benzodioxaborole, a Convenient Monofunctional Hydroborating Agent. Simple New Synthesis of Alkaneboronic Esters and Acids from Olefins via Hydroboration. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93* (7), 1816–1818.
- (6) Brown, H. C.; Gupta, S. K. Catecholborane (1,3,2-Benzodioxaborole) as a New, General Monohydroboration Reagent for Alkynes. A Convenient Synthesis of Alkeneboronic Esters and Acids from Alkynes via Hydroboration. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4370–4371.
- (7) Tucker, C. E.; Davidson, J.; Knochel, P. Mild and Stereoselective Hydroborations of Functionalized Alkynes and Alkenes Using Pinacolborane. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3482–3485.
- (8) Pereira, S.; Srebnik, M. Hydroboration of Alkynes with Pinacolborane Catalyzed by HZrCp₂Cl. *Organometallics* **1995**, *14* (7), 3127–3128.
- (9) Pereira, S.; Srebnik, M. A Study of Hydroboration of Alkenes and Alkynes with Pinacolborane Catalyzed by Transition Metals. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37* (19), 3283–3286.
- (10) Geier, S. J.; Vogels, C. M.; Melanson, J. A.; Westcott, S. A. The Transition Metal-Catalysed Hydroboration Reaction. *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51* (21), 8877–8922.
- (11) Saptal, V. B.; Wang, R.; Park, S. Recent Advances in Transition Metal-Free Catalytic Hydroelementation (E = B, Si, Ge, and Sn) of Alkynes. *RSC Adv.* **2020**, *10* (71), 43539–43565.
- (12) Ishiyama, T.; Matsuda, N.; Miyaura, N.; Suzuki, A. Platinum(0)-Catalyzed Diboration of Alkynes. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (23), 11018–11019.
- (13) Nakagawa, N.; Hatakeyama, T.; Nakamura, M. Iron-Catalyzed Diboration and Carboboration of Alkynes. *Chemistry* **2015**, *21* (11), 4257–4261.

- (14) Ferrand, L.; Lyu, Y.; Rivera-Hernández, A.; Fallon, B. J.; Amatore, M.; Aubert, C.; Petit, M. Hydroboration and Diboration of Internal Alkynes Catalyzed by a Well-Defined Low-Valent Cobalt Catalyst. *Synthesis* **2017**, 49 (17), 3895–3904.
- (15) Yoshida, H.; Kawashima, S.; Takemoto, Y.; Okada, K.; Ohshita, J.; Takaki, K. Copper-Catalyzed Borylation Reactions of Alkynes and Arynes. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **2012**, 51 (1), 235–238.
- (16) Iwadate, N.; Suginome, M. Differentially Protected Diboron for Regioselective Diboration of Alkynes: Internal-Selective Cross-Coupling of 1-Alkene-1,2-Diboronic Acid Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132 (8), 2548–2549.
- (17) Chen, Q.; Zhao, J.; Ishikawa, Y.; Asao, N.; Yamamoto, Y.; Jin, T. Remarkable Catalytic Property of Nanoporous Gold on Activation of Diborons for Direct Diboration of Alkynes. *Org. Lett.* **2013**, 15 (22), 5766–5769.
- (18) Gao, G.; Yan, J.; Yang, K.; Chen, F.; Song, Q. Base-Controlled Highly Selective Synthesis of Alkyl 1,2-Bis(Boronates) or 1,1,2-Tris(Boronates) from Terminal Alkynes. *Green Chem.* **2017**, 19 (17), 3997–4001.
- (19) Kuang, Z.; Gao, G.; Song, Q. Base-Catalyzed Diborylation of Alkynes: Synthesis and Applications of Cis-1,2-Bis(Boryl)Alkenes. *Sci. China Chem.* **2019**, 62 (1), 62–66.
- (20) Murakami, S.; Matsubara, R.; Hayashi, M. Diboration of Alkynes Accelerated by Synergistic Effects of Ruthenium Complexes and Phenoxides. *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, 44, e202200905.
- (21) Brown, S. D.; Armstrong, R. W. Parallel Synthesis of Tamoxifen and Derivatives on Solid Support via Resin Capture. *J. Org. Chem.* **1997**, 62 (21), 7076–7077.
- (22) Zhang, M.; Yao, Y.; Stang, P. J.; Zhao, W. Divergent and Stereoselective Synthesis of Tetraarylethylenes from Vinylboronates. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **2020**, 59 (45), 20090–20098.
- (23) Murakami, S.; Matsubara, R.; Hayashi, M. Synthesis, Structure, and Catalytic Activity of [Cp*Ru(η^1 -ArCN)₃]PF₆ Complexes. *J. Organomet. Chem.* **2021**, 933, 121653.
- (24) Sundararaju, B.; Fürstner, A. A Trans-Selective Hydroboration of Internal Alkynes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 14050–14054.
- (25) Pietsch, S.; Neeve, E. C.; Apperley, D. C.; Bertermann, R.; Mo, F.; Qiu, D.; Cheung, M. S.; Dang, L.; Wang, J.; Radius, U.; Lin, Z.; Kleeberg, C.; Marder, T. B. Synthesis, Structure, and Reactivity of Anionic Sp(2) -Sp(3) Diboron Compounds: Readily Accessible Boryl Nucleophiles. *Chemistry* **2015**, 21 (19), 7082–7098.

- (26) Clark, G. R.; Irvine, G. J.; Roper, W. R.; Wright, L. J. Insertion of Ethyne into the Ru–B Bond of a Coordinatively Unsaturated Ruthenium Boryl Complex. X-Ray Crystal Structure of Ru(CHCH[BOC6H4O])Cl(CO)(PPh₃)₂. *Organometallics* **1997**, *16* (25), 5499–5505.
- (27) Eisch, J. J.; Hota, N. K.; Kozima, S. Synthesis of Pentaphenylborole, a Potentially Antiaromatic System. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91* (16), 4575–4577.
- (28) So, C.-W.; Watanabe, D.; Wakamiya, A.; Yamaguchi, S. Synthesis and Structural Characterization of Pentaarylboroles and Their Dianions. *Organometallics* **2008**, *27* (14), 3496–3501.
- (29) Araki, T.; Fukazawa, A.; Yamaguchi, S. Electron-Donating Tetrathienyl-Substituted Borole. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **2012**, *51* (22), 5484–5487.
- (30) Braunschweig, H.; Fernández, I.; Frenking, G.; Kupfer, T. Structural Evidence for Antiaromaticity in Free Boroles. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **2008**, *47* (10), 1951–1954.
- (31) Fan, C.; Piers, W. E.; Parvez, M. Perfluoropentaphenylborole. *Angew. Chem. Weinheim Bergstr. Ger.* **2009**, *121* (16), 2999–3002.
- (32) He, J.; Rauch, F.; Finze, M.; Marder, T. B. (Hetero)Arene-Fused Boroles: A Broad Spectrum of Applications. *Chem. Sci.* **2020**, *12* (1), 128–147.
- (33) Iida, A.; Yamaguchi, S. Thiophene-Fused Ladder Boroles with High Antiaromaticity. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (18), 6952–6955.
- (34) Araneda, J. F.; Neue, B.; Piers, W. E.; Parvez, M. Photochemical Synthesis of a Ladder Diborole: A New Boron-Containing Conjugate Material. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **2012**, *51* (34), 8546–8550.
- (35) Ando, N.; Yamada, T.; Narita, H.; Oehlmann, N. N.; Wagner, M.; Yamaguchi, S. Boron-Doped Polycyclic π -Electron Systems with an Antiaromatic Borole Substructure That Forms Photoresponsive B–P Lewis Adducts. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143* (26), 9944–9951.
- (36) Houghton, A. Y.; Karttunen, V. A.; Piers, W. E.; Tuononen, H. M. Hydrogen Activation with Perfluorinated Organoboranes: 1,2,3-Tris(Pentafluorophenyl)-4,5,6,7-Tetrafluoro-1-Boraindene. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (11), 1295–1298.
- (37) Hirano, K.; Morimoto, K.; Fujioka, S.; Miyamoto, K.; Muranaka, A.; Uchiyama, M. Nucleophilic Diboration Strategy Targeting Diversified 1-Boraphenarene Architectures. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **2020**, *59* (48), 21448–21453.
- (38) Coates, G. E.; Livingstone, J. G. 965. Aminoditolylborane and the Preparation of Diarylborinic Acids. *J. Chem. Soc.* **1961**, No. 0, 4909–4911.

- (39) Ito, M.; Ito, E.; Hirai, M.; Yamaguchi, S. Donor- π -Acceptor Type Unsymmetrical Triarylborane-Based Fluorophores: Synthesis, Fluorescence Properties, and Photostability. *J. Org. Chem.* **2018**, *83* (15), 8449–8456.
- (40) Vedejs, E.; Chapman, R. W.; Fields, S. C.; Lin, S.; Schrimpf, M. R. Conversion of Arylboronic Acids into Potassium Aryltrifluoroborates: Convenient Precursors of Arylboron Difluoride Lewis Acids. *J. Org. Chem.* **1995**, *60* (10), 3020–3027.
- (41) Hitosugi, S.; Tanimoto, D.; Nakanishi, W.; Isobe, H. A Facile Chromatographic Method for Purification of Pinacol Boronic Esters. *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 972–973.
- (42) Ito, S.; Fukazawa, M.; Takahashi, F.; Nogi, K.; Yorimitsu, H. Sodium-Metal-Promoted Reductive 1,2-Syn-Diboration of Alkynes with Reduction-Resistant Trimethoxyborane. *BCSJ* **2020**, *93* (10), 1171–1179.
- (43) Ding, H.; Gao, W.; Yu, T.; Wang, Z.; Gou, F.; Ding, S. Hydroboration and Diboration of Internal Alkynes under Iridium Catalysis. *J. Org. Chem.* **2022**, *87* (2), 1526–1536.
- (44) Semba, K.; Yoshizawa, M.; Ohtagaki, Y.; Nakao, Y. Arylboration of Internal Alkynes by Cooperative Palladium/Copper Catalysis. *BCSJ* **2017**, *90* (12), 1340–1343.
- (45) Nagai, A.; Kokado, K.; Nagata, Y.; Arita, M.; Chujo, Y. Highly Intense Fluorescent Diarylboron Diketonate. *J. Org. Chem.* **2008**, *73* (21), 8605–8607.
- (46) Scheldrick, G. M. *SHELXL: Program for the Solution for Crystal Structure*; University of Göttingen: Göttingen, Germany **1997**.
- (47) Sheldrick, G. M. Crystal Structure Refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. B* **2015**, *71*, 3–8.
- (48) Scheldrick, G. M. *SADABS: Program for Semi-empirical Absorption Correction*; University of Göttingen: Germany **1997**.

謝辞

本研究を行うにあたり、有機反応化学講座に在籍した6年の間、私に研究の楽しさや厳しさを教えてくださった、神戸大学大学院理学研究科化学専攻有機反応化学講座教授 林昌彦先生に深く感謝申し上げます。毎週の報告会にて、手厚いご指導や激励をくださったことや、これまでの研究の一つ一つのストーリーが私にとって特別な思い出です。

研究活動をはじめとし、研究室運営や進路に関することなど、日頃から多岐にわたりご指導やご助言を賜った神戸大学大学院理学研究科化学専攻有機反応化学講座教授 松原亮介先生に深く感謝申し上げます。

研究経過報告会にて、たくさんのご指導やご助言をいただきました神戸大学大学院理学研究科化学専攻固体化学講座教授 持田智行先生、同講座准教授 高橋一志先生に深くお礼申し上げます。

研究の過程で、測定機器や分析手法に関して多くのご助言を賜りました神戸大学大学院理学研究科化学専攻物性物理化学講座准教授 枝和男先生に深くお礼申し上げます。

神戸大学大学院工学研究科応用化学専攻物質化学講座教授 森 敦紀先生、同講座准教授 岡野健太郎先生には、合同研究会にて激励やご助言を賜りました。深く感謝申し上げます。

合同研究会や輪読会にて、多くのご助言をいただきました神戸大学大学院農学研究科生命機能科学専攻応用生命化学講座助教 姜法雄先生に深くお礼申し上げます。

神戸大学大学教育推進機構教養教育院助教 藪田達志先生は、私にとって研究室の信頼できる先輩であり、道しるべでした。学部生時代から研究や研究室運営に関して温かいご指導をいただきありがとうございました。

神戸大学大学院理学研究科化学専攻有機反応化学講座において、私に研究の基礎を教えてくださった諸先輩方をはじめ、共に学んだ同期、たくさんの学びの機会を与えてくださった後輩の皆様、留学生、すべての皆様に感謝申し上げます。

最後に、これまでの博士後期課程に至るまでの長い学生生活にご理解をいただき、私を経済的に、精神的に支えてくださいました両親と弟に心より感謝いたします。

令和6年 1月

村上賢