



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。



(別紙様式 3)

論 文 内 容 の 要 旨

氏 名 村上 賢

専 攻 化学専攻

論文題目

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

指導教員 林 昌彦

博士論文 要旨

筆者は先行研究において、 Cp^* ルテニウムアリールニトリル錯体の($\text{Cp}^* = \text{pentamethylcyclopentadienyl}$)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。

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。

ここで、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。さらに反応が良好に進行するためには、メタノールの添加が必須である。

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、二重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。

これまでの、アルキンのジホウ素化反応の例をさかのぼると、当該反応で得られるジボリルアルケンの合成的価値は、四置換アルケンの合成に帰結する。ここで筆者は、新たにジボリルアルケンを用いた誘導体の合成へ応用することを考えた。

そこで、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。

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、三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*-アリア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。

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示していると考ええる。

今後の展望としては、最終的な目的物である*B*-アリア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*-アリア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*-アリア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。

氏名	村上賢		
論文 題目	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		
審査委員	区 分	職 名	氏 名
	主 査	教授	林 昌彦
	副 査	教授	持田智行
	副 査	教授	松原亮介
	副 査		
	副 査		印
要 旨			
村上賢氏の学位論文は、第一章 緒言、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、第三章 置換ボラインデンの合成、第四章 総括、第五章 実験項、第六章 生成物のキャラクタリゼーション、第七章 NMR データ、第八章 単結晶 X 線構造解析データ、第九章 参考文献からなる。 第一章 緒言ではホウ素ならびにホウ素化合物について有機ホウ素化合物の分類、有機ホウ素化合物の合成と合成化学における利用が詳細に紹介されている。 第二章は本学位論文のハイライトであり、反応条件の設計と初期検討、反応条件の設計と初期検討、反応機構についての考察、四置換アルケンへの誘導まで記載されている。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。さらに反応が良好に進行するためには、メタノールの添加が必須であることを明らかにした。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した。 なお、ジホウ素化反応で得られるジボリルアルケン、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 置換ボラインデンの合成では、ボリル(2-プロモアリアル)アルケンの合成、<i>B</i>-アリアルボラインデン合成の検討を通して、いくつかの知見を得た。例えば、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、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続く 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。 以上の研究はルテニウム触媒を用いたアルキンのジホウ素化反応とその生成物のボラインデンへの合成について研究したものであり、遷移金属であるルテニウムと典型元素であるホウ素の特性について重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。よって学位申請者の村上賢は、博士(理学)の学位を得る資格があると認める。			