OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Studies on the Nickel- and Platinum-Catalyzed Borylation of Aromatic Carbon-Hydrogen Bonds
Author(s)	古川, 嵩幸
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/61784
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　古川　嵩幸　）	
論文題名	Studies on the Nickel- and Platinum-Catalyzed Borylation of Aromatic Carbon-Hydrogen Bonds （ニッケルおよび白金触媒を用いた芳香族炭素－水素結合のホウ素化に関する研究）

論文内容の要旨

炭素―水素(C–H)結合の触媒的ホウ素化反応は、合成化学上有用なホウ素官能基の直接的な導入法として、精密合成化学分野において応用利用が進められている。本論文では、10族金属のニッケル、および白金を触媒として初めて用いた芳香族C–H結合のホウ素化反応の開発を行った。新たな金属種の利用により、従来の触媒系とは相補的な選択性や特徴を持つ触媒系の開発が期待される。

第1章ではニッケル触媒を用いたC–H結合のホウ素化反応の研究について述べている。配位子として*N*－ヘテロサイクリックカルベンを用いることで、単純ベンゼンおよびインドール誘導体のC–H結合のホウ素化反応が効率的に進行することを見出した。インドール誘導体では2位のC–H結合の選択的なホウ素化が可能であり、安価な酢酸ニッケルを触媒前駆体に用いて、グラムスケールでの合成例を示した。ニッケルは埋蔵量の豊富な安価な非貴金属であり、現在ホウ素化反応の触媒として用いられているイリジウム、ロジウムなどの高価な貴金属の代替触媒としてのニッケルの可能性を示した。

第2章では白金触媒を用いた芳香族C–H結合のホウ素化反応について述べている。*N*－ヘテロサイクリックカルベンを配位子に持つ白金錯体が、芳香族C–H結合のホウ素化に高い活性を持つことを見出した。本白金触媒系の特徴として、ホウ素化反応において、基質の立体的な影響を受けにくいことが挙げられる。この白金触媒の特徴を活かして、立体的に混み入ったメシチレン誘導体の芳香族C–H結合のホウ素化反応を達成した。メシチレン誘導体のホウ素化反応は従来開発されていたホウ素化触媒系では達成できない変換反応であり、本白金触媒系の優位性を示している。立体障害に強い白金の反応性を活かして、従来の触媒系では困難であった立体的に混み入ったホウ素化合物の合成、および立体的に混み入った芳香族化合物の新たな合成戦略を示した。また、白金触媒のもう一つの特徴として、フルオロアレーンのフッ素のオルト位のC–H結合が選択的にホウ素化されることを見出した。

本研究によりこれまでC–H結合のホウ素化反応に用いられることのなかったニッケル、および白金が高い触媒活性を持つことが明らかとなった。また、ニッケル、白金触媒系が従来の触媒系と異なる選択性や特徴を持つことを明らかとし、これらの特性を活かして、従来の触媒系に対して相補的な新たな合成戦略を提案した。本研究は今後のホウ素化触媒開発において、ニッケルおよび白金が有力な触媒候補となることを示し、C–H結合のホウ素化反応のさらなる発展、応用利用に貢献する知見を与えた。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名	（　古川　嵩幸　）

		(職)	氏　名
論文審査担当者	主 査	教授	茶谷　直人
	副 査	教授	生越　専介
	副 査	教授	安田　誠
	副 査	教授	三浦　雅博
	副 査	教授	木田　敏之
	副 査	教授	神戸　宣明
	副 査	教授	真嶋　哲朗
	副 査	教授	安蘇　芳雄
	副 査	教授	芝田　育也

論文審査の結果の要旨

本論文で学位申請者は、これまで例のなかったニッケル、および白金を触媒に用いた芳香族炭素―水素結合のホウ素化反応の開発を行った。

第 1 章では、ニッケルを用いた触媒的炭素―水素結合のホウ素化反応の開発に取り組み、N-ヘテロサイクリックカルベンを配位子に用いることで、単純ベンゼンおよびインドール誘導体の炭素―水素結合のホウ素化反応が効率的に進行することを明らかにした。これはニッケルを触媒に用いた初めての炭素―水素結合のホウ素化反応の例である。インドール誘導体では 2 位の炭素―水素結合の選択的なホウ素化が可能であり、安価なニッケル前駆体を触媒に用いて、インドールホウ素化物のグラムスケールでの合成を行った。ニッケルは埋蔵量の多い安価な非貴金属であり、ホウ素化触媒として現在用いられている、イリジウム、ロジウムなどの高価な貴金属の代替触媒として期待される。

第 2 章では白金を触媒として用いた初めてのホウ素化反応について述べている。N-ヘテロサイクリックカルベンを配位子に持つ白金錯体が、芳香族炭素―水素結合のホウ素化に高い活性を持つことを明らかにした。見出した白金触媒系は、反応基質の立体障害に対する影響を受けにくく、立体的に混み入った位置にある炭素―水素結合のホウ素化反応を可能にした。これは、これまで報告されている触媒系では達成できなかった変換反応である。立体障害に強い白金の反応性を活かして、従来の触媒系では困難であった立体的に混み入ったホウ素化合物の合成、および立体的に混み入った芳香族化合物の新たな合成戦略を示した。また見出した白金触媒系はフルオロアレーン類の、フッ素のオルト位の炭素―水素結合の選択的なホウ素化が可能であることを明らかにした。

以上のように、本論文ではこれまで報告例の無かったニッケル、及び白金触媒のホウ素化反応への触媒活性、特徴的な反応選択性を見いだした基礎学術的に意義深い研究である。さらに、従来の触媒系と相補的な性質を利用した応用利用例を示すことで、応用、実用性の観点から重要な知見を与えた。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。