

|              |  |
|--------------|--|
| Title        | Studies on Catalytic Borylation and Reduction Reactions Using Aminoborane Reagents |
| Author(s)    | 五十嵐, 拓哉  |
| Citation     | 大阪大学, 2019, 博士論文   |
| Version Type | VoR  |
| URL          | <a href="https://doi.org/10.18910/72355">https://doi.org/10.18910/72355</a>        |
| rights       |  |
| Note         |  |

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

## 論文内容の要旨

氏名 ( 五十嵐 拓哉 )

## 論文題名

Studies on Catalytic Borylation and Reduction Reactions Using Aminoborane Reagents  
(アミノボランを用いた触媒的ホウ素化反応および還元反応に関する研究)

## 論文内容の要旨

有機ホウ素化合物は、炭素-炭素結合をはじめ、炭素-酸素結合や炭素-窒素結合、炭素-ハロゲン結合など種々の結合形成に利用される有用な合成中間体である。そのため、炭素-ホウ素結合形成反応の開発は有機合成化学において重要な研究課題の一つである。その中でも遷移金属触媒を用いて炭素-ハロゲン結合や炭素-水素結合をホウ素化する手法は、温和な条件下で反応が進行するため、官能基許容性の観点からもその有用性は高い。これまでに報告されてきた触媒的ホウ素化反応では、空気中での取り扱いやすさや入手容易性からピナコールボランやカテコールボラン、もしくはそのジボロンがホウ素試薬として主に利用されてきた。一方で、ジヒドリドアミノボランはピナコールボランと同様の安定性や入手容易性を持つにも関わらず、これまでに炭素-ハロゲン結合のホウ素化反応にしか用いられてこなかった。

そこで本研究では、ジヒドリドアミノボランを用いた新しい触媒反応の開発を目指した。本研究では、ジヒドリドアミノボランの中でも、特に空気中での安定性が高く、合成も容易で、反応性も高いことが知られているジイソプロピルアミノボランを利用して研究を進めた。その結果、以下の3つの触媒反応を見出すことができた。

第1章では、ジイソプロピルアミノボランを用いたイリジウム触媒による芳香族炭素-水素結合のホウ素化反応について述べる。これまでにアミノボランをホウ素試薬として用いた炭素-水素結合のホウ素化反応は報告されておらず、本研究が初めての例となる。本手法を用いることで、ヘテロ環だけでなく、ベンゼン誘導体の炭素-水素結合もホウ素化することができた。また、本手法で得られるアミノボリル化中間体は、種々の保護基の添加により、対応したホウ素化合物に容易に変換することができる。

第2章では、ジイソプロピルアミノボランの2つのホウ素-水素結合を共に利用したパラジウム触媒による環状ボロン酸の合成反応について述べる。従来の環状ボロン酸の合成反応では有機リチウム試薬を用いる必要があり、その強い求核性のため官能基許容性に問題があった。本手法ではそのような反応性の高い試薬を用いる必要がなく、温和な反応条件下で目的の反応が進行するため、従来法では合成することができなかったエステル結合やアミド結合、シアノ基をもった環状ボロン酸を合成することができた。また、本反応で得られる環状ボロン酸はジハライドとの鈴木・宮浦クロスカップリング反応によって、6-9員環骨格を持つ $\sigma$ -共役系ヘテロ環化合物へと誘導することが可能である。

第3章では、ジイソプロピルアミノボランを還元剤として用いることで、アニソール誘導体の炭素-酸素結合を還元する手法について述べる。これまでに、還元剤としてヒドロシランや水素、ギ酸ナトリウムを用いて、触媒的に芳香族炭素-酸素結合を還元する手法がいくつか報告されてきた。しかしながら、ナフタレンやビフェニル骨格を持つ炭素-酸素結合しか還元することができず、反応性に乏しい単環のアニソール誘導体の炭素-酸素結合を効率良く還元することは困難であった。一方で本研究では、従来のヒドロホウ素試薬に比べて高いルイス酸性を持つジイソプロピルアミノボランを還元剤として用いることで、従来法では困難であった単環のアニソール誘導体の炭素-酸素結合を効率良く還元することができた。また、本手法の開発により、メトキシ基を除去可能なオルト位配向基として利用できるようになった。

上記の通り本研究では、アミノボランの特性をいかすことにより、従来のホウ素試薬では困難であった触媒反応を数多く開発することができた。特に、2つのホウ素-水素結合と高いルイス酸性を持つ特性は合成化学上有用であるため、本研究で得られた知見をもとに、今後もこれらの特性をいかしたアミノボランに特異的な触媒反応が開発されることが期待される。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

| 氏 名 ( 五十嵐 拓哉 )   |     |     |       |
|--|-----|-----|-------|
|  | (職) | 氏 名 |       |
| 論文審査担当者  | 主 査 | 教授  | 茶谷 直人 |
|  | 副 査 | 教授  | 安田 誠  |
|  | 副 査 | 教授  | 木田 敏之 |
|  | 副 査 | 教授  | 三浦 雅博 |
|  | 副 査 | 教授  | 神戸 宣明 |
|  | 副 査 | 教授  | 生越 専介 |
|  | 副 査 | 教授  | 鷹巣 守  |
|  | 副 査 | 教授  | 芝田 育也 |
| <b>論文審査の結果の要旨</b>  |     |     |       |
| <p>本研究では、これまで炭素-ハロゲン結合のホウ素化反応にしか利用されてこなかったジイソプロピルアミノボランを用いた新規触媒反応の開発を行った。</p> <p>第1章では、イリジウム触媒存在下、配位子としてN-ヘテロサイクリックカルベン配位子を用いることで、ジイソプロピルアミノボランによる芳香族の炭素-水素結合のホウ素化反応が効率良く進行することを明らかにした。これまでにアミノボランを用いた炭素-水素結合のホウ素化反応は報告されておらず、本研究が初めての例となる。本手法で得られるアミノボリル化中間体は、種々の保護基の添加により、対応したホウ素化合物に容易に変換することができる。</p> <p>第2章では、パラジウム触媒存在下、ジイソプロピルアミノボランとジハライドとを反応させることによって環状ボロン酸を合成できることを見出した。これまでに報告されているアミノボランによる炭素-ハロゲン結合のホウ素化反応では、ハロベンゼンを過剰量用いた場合でも、アミノボランの2つ目のホウ素-水素結合が反応することにはなかった。一方で本反応では、反応性に乏しいアミノボランの2つ目のホウ素-水素結合が分子内反応に組み込まれるため、容易に反応が進行する。本手法を用いることで、従来の有機リチウム試薬を用いる手法では合成できなかったエステル結合やアミド結合、シアノ基をもった環状ボロン酸を合成することができる。また、本手法で得られる環状ボロン酸はジハライドとの鈴木・宮浦クロスカップリング反応によって、6-9員環骨格を持つ<math>\pi</math>-共役系ヘテロ環へと誘導することが可能である。</p> <p>第3章では、ジイソプロピルアミノボランを還元剤として用いることで、アニソール誘導体の炭素-酸素結合を還元できることを見出した。これまでに、還元剤としてヒドロシランや水素、ギ酸ナトリウムを用いて触媒的に芳香族の炭素-酸素結合を還元する手法がいくつか報告されてきたが、ナフタレンやビフェニル骨格にしか適用できず、反応性に乏しい単環のアニソール誘導体の炭素-酸素結合を効率良く還元することは困難であった。一方で本研究では、従来のヒドロボラン試薬と比べて高いルイス酸性を持つジイソプロピルアミノボランを還元剤として用いることで、従来法では困難であった単環のアニソール誘導体の炭素-酸素結合を効率良く還元することができるようになった。</p> <p>上記の通り本研究では、アミノボランの特性をいかすことにより、従来のホウ素試薬では進行しなかった触媒反応を数多く開発している。特に、2つのホウ素-水素結合と高いルイス酸性を持つ特性は合成化学上有用であるため、本研究で得られた知見をもとに、今後もこれらの特性をいかしたアミノボランに特異的な触媒反応が開発されることが期待される。</p> <p>よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。</p> |     |     |       |