博士（理学）　川守田　創一郎

学 位 論 文 題 名

Development of Transition Metal Catalyzed C−H and C−Cl Borylation Reactions with Silica-Supported Phosphine Ligands

（シリカ担持ホスフィン配位子を用いた遷移金属触媒C－Hおよび
C－Clホウ素化反応の開発）

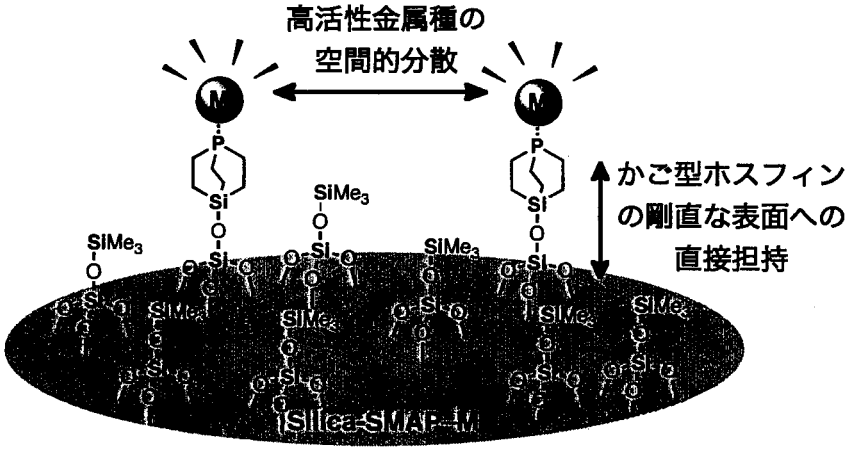
学位論文内容の要旨

本論文はシリカゲル担持ホスフィン配位子を用いた遷移金属触媒による C–H 結合、C–Cl 結合の効率的ホウ素化反応の開発について記述し、序論と六つの章から構成される本論からなる。

有機ホウ素化合物はその特異な反応性や電子的性質などから、有機化学において極めて有用な化合物群の一つである。序論の前半では、有機ホウ素化合物の有用性として、合成中間体としてのみならず、生理活性物質や中性子捕捉剤、センサー分子など様々な分野での応用例について記述する。さらに、一般的な有機ホウ素化合物の合成法とその問題点についても合わせて記述する。

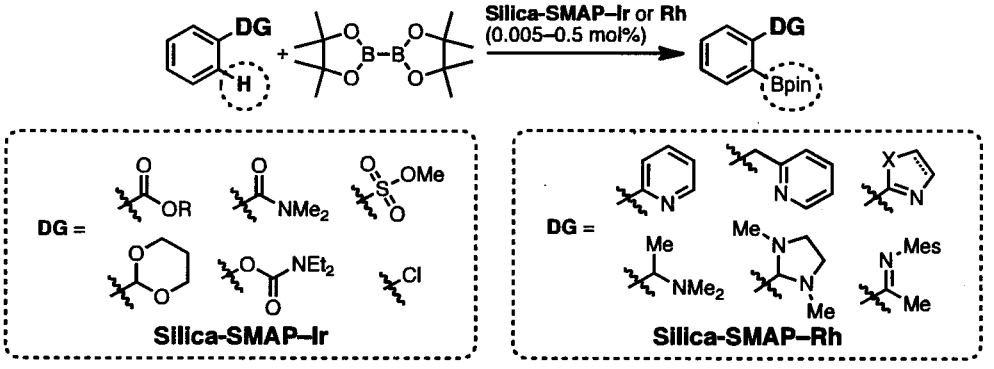
遷移金属を用いた触媒反応において、配位子の設計によって配位数を制御することは、極めて重要で、触媒活性に大きな影響を与えることが知られている。序論の後半では、ホスフィン配位子の設計に基づく配位数制御の方法論とこれまでの報告例についても記述する。

申請者の所属研究室では、かご型トリアルキルホスフィン SMAP を開発し、それをシリカゲル表面上に固定化させることによって固相担持配位子 Silica-SMAP を開発している。この配位子はコンパクトなかご型配位子が剛直なシリカゲル表面上のシラノールと直接結合した構造を有しており、それぞれの配位子分子の可動性は極めて制限されている。そのため、表面上で空間的に分散された配位子分子は一つの金属中心に対して複数個配位することが抑制され、結果として金属に対する配位数を制御する事が可能となる。申請者はこの方法論によって発生させた配位不飽和な金属種が、触媒的ホウ素化反応に極めて効果的であることを見出した。本論では配位子の固相担持によって加速される Ir または Rh 触媒による C–H 結合の直接ホウ素化反応、ならびに不活性な C–Cl 結合の Pd 触媒によるホウ素化について示す。



申請者はSilica-SMAPがIr、またはRh触媒による官能基化されたアレーン類のオルト位選択的C–H結合直接ホウ素化反応に高い反応加速効果を示すことを見出した(Scheme 1)。第一章と第二章ではSilica-SMAP–Ir 触媒を用いた、酸素系の官能基や塩素原子のオルト位ホウ素化について、第三章ではSilica-SMAP-Rh触媒を用いた窒素系官能基のオルト位ホウ素化反応について記載されている。

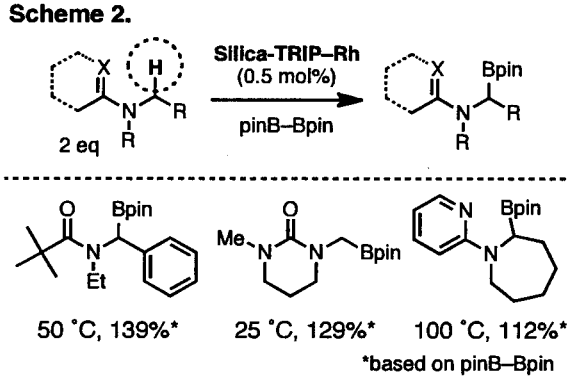
Scheme 1.



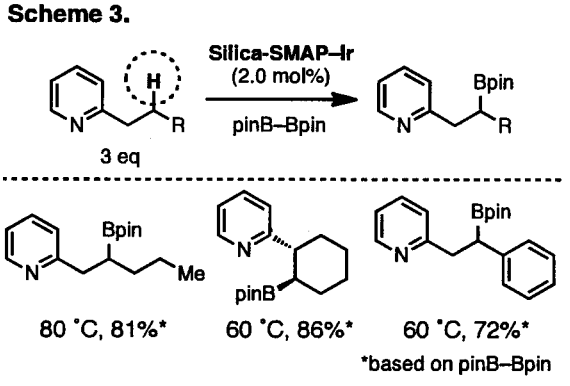
さらに、この方法論はより困難なC(sp³)–H結合へも適用することが可能である。第四章ではシリカゲル担持した、かご型トリアリールホスフィンSilica-TRIPとRh触媒を用いたアミドやウレア、アミノピリジン類の窒素隣接C(sp³)–H結合の直接ホウ素化について記述する(Scheme 2)。また、第五章ではSilica-SMAP–Ir 触媒によるピリジンを配向基とした、活性化されていないアルキル基への直接ホウ素化について示す(Scheme 3)。これらの反応は通常の均一系の配位子を用いてもほとんど進行しない。

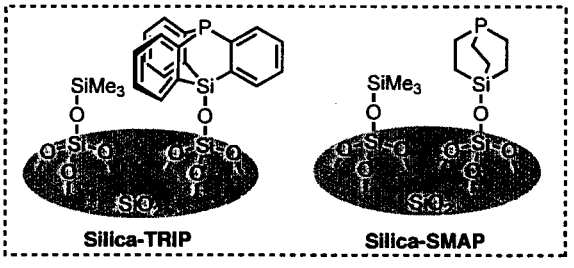
第六章ではSilica-SMAP–Pd 触媒を用いたハロンゲン化アリールのホウ素化反応について記述する。Silica-SMAP–Pdは反応点周りの立体障害が大きく、反応性の乏しい基質へも適用可能である(Scheme 4)。

Scheme 2.

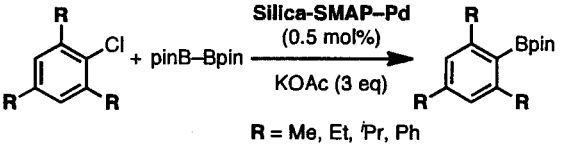


Scheme 3.





Scheme 4.



本手法は、既存法では合成困難な有機ホウ素化合物を入手容易な原料から直接合成することを可能にした。さらに、これらの結果は配位子の固相担持により金属中心への配位数の制御が可能で、それによって発生した配位不飽和金属種が触媒反応に極めて効果的であることを示している。したがって、本方法論は遷移金属触媒を用いたC–H結合活性化反応やカップリング反応における、高活性触媒の新たな設計手法となりうる。

学位論文審査の要旨

主　査　　教　授　　谷　野　圭　持
副　査　　教　授　　澤　村　正　也
副　査　　教　授　　原　　正　治
副　査　　准教授　　大　宮　寛　久

学 位 論 文 題 名

Development of Transition Metal Catalyzed C−H and C−Cl Borylation Reactions with Silica-Supported Phosphine Ligands

（シリカ担持ホスフィン配位子を用いた遷移金属触媒C－Hおよび C－Clホウ素化反応の開発）

本論文はシリカゲル担持ホスフィン配位子を用いた遷移金属触媒による C—H 結合、C—Cl 結合の効率的ホウ素化反応の開発について記述し、序論と六つの章から構成される本論からなる。有機ホウ素化合物はその特異な反応性や電子的性質などから、有機化学において極めて有用な化合物群の一つである。序論の前半では、有機ホウ素化合物の有用性として、合成中間体としてのみならず、生理活性物質や中性子捕捉剤、センサー分子など様々な分野での応用例について記述している。さらに、一般的な有機ホウ素化合物の合成法とその問題点についても合わせて記述している。序論の後半では、ホスフィン配位子の設計に基づく配位数制御の方法論とこれまでの報告例についても記述している。

著者の研究で用いられた固相担持配位子 Silica-SMAP はコンパクトなかご型配位子が剛直なシリカゲル表面上のシラノールと直接結合した構造を有しており、それぞれの配位子分子の可動性は極めて制限されている。そのため、表面上で空間的に分散された配位子分子は一つの金属中心に対して複数個配位することが抑制され、結果として金属に対する配位数を制御する事が可能となる。著者はこの方法論によって発生させた配位不飽和な金属種が、触媒的ホウ素化反応に極めて効果的であることを見出した。

著者は Silica-SMAP が Ir、または Rh 触媒による官能基化されたアレーン類のオルト位選択的 C—H 結合直接ホウ素化反応に高い反応加速効果を示すことを見出した。第一章と第二章では Silica-SMAP—Ir 触媒を用いた、酸素系の官能基や塩素原子のオルト位ホウ素化について、第三章では Silica-SMAP—Rh 触媒を用いた窒素系官能基のオルト位ホウ素化反応について述べられている。

さらに、この方法論はより困難な C(sp3)—H 結合へも適用することが可能である。第四章ではシリカゲル担持した、かご型トリアリールホスフィン Silica-TRIP と Rh 触媒を用いたアミドやウレア、アミノピリジン類の窒素隣接 C(sp3)—H 結合の直接ホウ素化について記述している。また、第五章では Silica-SMAP—Ir 触媒によるピリジンを配向基とした、活性化されていないアルキル基への直接ホウ素化について示している。

第六章ではSilica-SMAP－Pd触媒を用いたハロンゲン化アリールのホウ素化反応について記述している。Silica-SMAP—Pdは反応点周りの立体障害が大きく、反応性の乏しい基質へも適用可能である。

これを要するに、著者は遷移金属触媒反応の新しい設計指針を示すとともに有機合成における新たな概念を提供する画期的な成果をあげたものであり、有機合成化学、有機金属化学のみならず錯体化学を含む広い分野に対し貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。