

論文 / 著書情報
 Article / Book Information

題目(和文)	2配位ホウ素カチオンの創製とその物質変換反応に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	田中直樹
Author(English)	Naoki Tanaka
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10748号, 授与年月日:2018年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:福島 孝典, 穠田 宗隆, 小坂田 耕太郎, 富田 育義, 中村 浩之, 小泉 武昭
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10748号, Conferred date:2018/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

論文の要約

専攻：物質電子化学	専攻	申請学位（専攻分野）	博士（理学）
学籍番号：15D27128		指導教員（主）：	福島孝典 教授
学生氏名：田中 直樹		指導教員（副）：	

論文題目： 2 配位ホウ素カチオンの創製とその物質変換反応に関する研究

要約

本論文は、ホウ素化合物の特徴である「電子欠損性」を最大限に活かすという観点から設計した、ホウ素上に二つの芳香環のみが置換した 2 配位ホウ素カチオン（ジアリールポリニウムイオン）の合成、構造、性質、ならびにその高いルイス酸性に基づいた新規物質変換反応に関するものである。

第一章「序論」は、電子欠損性化合物であるホウ素カチオンの構造、反応化学の概略を記載するとともに、ホウ素カチオンの中で最も電子欠損性であるポリニウムイオンに着目し、その性質を述べた。

第二章「ジアリールポリニウムイオンの合成」では、ホウ素上に二つの芳香環のみが置換したジアリールポリニウムイオンの合成と構造解析について記載した。この化合物は、これまで安定に存在し得ないと考えられてきたが、ホウ素上に嵩高いメシチル基を導入し、かつ化学的に安定なアニオン種であるカルボランアニオンやテトラアリールボラートを用いることにより、その単離に成功した。さらに、分光分析および理論計算の結果から、ジアリールポリニウムイオンが、既存のホウ素ルイス酸に比べて著しく高いルイス酸性を有することを示した。

第三章「ジメシチルポリニウムイオンの反応性」では、ホウ素上にメシチル基が置換したジメシチルポリニウムイオンを用いた小分子活性化反応を述べた。ジメシチルポリニウムイオンと含カルコゲン分子である二酸化炭素や二硫化炭素との反応検討から、このポリニウムイオンが、安定な炭素-酸素二重結合や炭素-硫黄二重結合を室温で切断するほどの高いルイス酸性と新カルコゲン性を有することを明らかにした。また、このポリニウムイオンとジフェニルアセチレンを反応させると、ポリニウムイオンの炭素-ホウ素結合にジフェニルアセチレンが挿入し、ホウ素上に二つのビニル基が置換したジビニルポリニウムイオ

ンが生成することを見出し、その単離にも成功した。

第四章「*closo*-カルボランアニオンの新規合成法の開発」では、本研究で開発したポリニウムイオンの対アニオンに用いられているカルボランアニオンの新規合成プロトコルの開発を述べた。既存のカルボラン合成法では、多段階の合成ステップや危険な試薬が必要であったが、今回開発した新プロトコルでは、単工程かつ穏和な条件で、効率的にカルボランアニオンを合成することが可能になった。

第五章「含ホウ素 π 電子系化合物を用いた新規拡張 π 電子系骨格構築反応の開発」では、含ホウ素七員環化合物であるボレピンを用いた新しい芳香環の一挙構築反応の開発を述べた。9-クロロ-9-ボラフルオレンとアセチレン類の 1,2-カルボホウ素化反応により、高効率でボレピンが生成することを明らかにした。ボレピンの一電子酸化によって、形式的にホウ素カチオン種の脱離を伴う脱ホウ素化/炭素-炭素結合形成反応が進行することを見出し、この反応を利用することで、拡張・湾曲 π 電子系骨格が極めて容易に構築できることを提示した。

第六章「テトラメシチルジボラン(4)の合成と特異な発光挙動」では、ジメシチルポリニウムイオンの還元的ホウ素-ホウ素結合形成反応によって得られる、空気や水に安定なテトラメシチルジボラン(4)の合成とその特異な発光挙動について述べた。溶液および固体状態においてジボランが二重蛍光発光を示すことを明らかにし、その二重蛍光が、ジボランのわずかなコンフォメーション変化に基づくことを理論計算により考察した。溶液状態における二重蛍光の強度比は、溶媒の粘度や温度の変化に応じて敏感に変化し、固体状態では、光や熱といった外部刺激によって、二重蛍光発光の強度比を可逆に変化させることが可能であった。

第七章「結論」では、本研究で得られた結果を総括した。