

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, 穂田 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)	論文要旨
Type(English)	Summary

# 論文要旨

## THESIS SUMMARY

専攻： Department of	物質電子化学	専攻	申請学位(専攻分野)： 博士 ( 理学 ) Academic Degree Requested Doctor of
学生氏名： Student's Name	田中 直樹		指導教員(主)： 福島孝典 Academic Advisor(main)
			指導教員(副)： Academic Advisor(sub)

### 要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は、「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」と題し、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、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) を合成し、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。本論文では、ジアリールポリニウムイオンの合成、ジアリールポリニウムイオンによる小分子活性化反応および物質変換反応、空気、水に安定なテトラアリアルジボランの発光挙動、および関連研究として、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族化合物骨格構築法に関する研究成果を論じた。

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、反応化学の概略とともに、ホウ素カチオンの中で最も電子欠損性化合物であるポリニウムイオンに着目し、その性質を述べた。また、ポリニウムイオンの高いルイス酸性に基づいたルイス酸化学への開拓について記載した。

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述べた。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アルジボラートをを用いることにより、その単離に成功した。また、グラムスケールでジアリールポリニウムイオンを供給できる合成プロトコルを提示した。さらに、分光分析および理論化学計算結果から、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について述べた。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との反応検討により、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する新反応を見出し、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の単離、構造決定に成功した。さらに、分光分析および理論化学計算により、この化合物の電子状態を明らかにした。

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を可能にした。

第五章「含ホウ素  $\pi$  電子系化合物を用いた新規拡張  $\pi$  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挙構築反応の開発について述べた。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、高効率にボレピンが生成することを明らかにした。さらに、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、この反応性を利用することで、拡張・湾曲  $\pi$  電子系骨格が極めて容易に構築できることを示した。

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、それら発光は、溶媒の極性に依存しないことが明らかになった。また、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。これらの成果は、環境応答分子の設計戦略に新たな知見をもたらすものと考えられる。

第七章「結論」では、本研究で得られた結果を総括した。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)  
Doctoral Program

# 論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	物質電子化学	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 (理学)
学生氏名 : Student's Name	田中 直樹		指導教員 (主) : Academic Advisor(main)	福島 孝典
			指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This doctoral thesis entitled “Studies on the synthesis and chemical transformation of a two-coordinate boron cation” describes the synthesis of a two-coordinate boron cation bonded with only two aromatic groups (diarylborinium ion) along with the chemical transformation based on the extraordinary reactivity as super Lewis acid molecule.

In Chapter 1, synthesis, structure, and reactivity of known boron cation compounds, in particular borinium ions, as well as the potential utility of borinium ions in the synthetic chemistry and materials science are described.

Chapter 2 describes the synthesis and structural characterization of the first isolable diarylborinium ion ( $\text{Mes}_2\text{B}^+$ ).  $\text{Mes}_2\text{B}^+$  adopts a linear two-coordinate structure both in the solid state and in solution.  $\text{Mes}_2\text{B}^+$  has exceptional Lewis acidity and high thermal stability.

In Chapter 3, the reactivity of  $\text{Mes}_2\text{B}^+$  is described.  $\text{Mes}_2\text{B}^+$  causes unique reaction of  $\text{CO}_2$  and  $\text{CS}_2$  associated with C=O and C=S double bond cleavage at room temperature. In addition, the reaction of  $\text{Mes}_2\text{B}^+$  with acetylenes gives rise to a new two-coordinate boron cation bonded with two vinyl groups, as a result of double alkyne insertion into the boron-carbon bond of  $\text{Mes}_2\text{B}^+$ .

Chapter 4 describes a facile and convenient synthetic protocol of *closo*-carborane anion derivatives.

In chapter 5, a new boron-mediated sequential alkyne insertion and oxidative deborylation/C-C coupling reactions are described. This method is a powerful synthetic protocol for the construction of a wide variety of extended  $\pi$ -conjugated systems.

Chapter 6 describes the synthesis and remarkable luminescent properties of tetramesityldiborane(4) ( $\text{Mes}_4\text{B}_2$ ). The synthesis of  $\text{Mes}_4\text{B}_2$  is achieved by reductive B-B coupling reaction.  $\text{Mes}_4\text{B}_2$  shows the dual emission property both in solution and in the solid state by a slight conformation change of  $\text{Mes}_4\text{B}_2$ . Interesting emission properties of  $\text{Mes}_4\text{B}_2$  is demonstrated, which the emission color reversibility changes in response to heat and light stimuli.

Chapter 7 describes the conclusions of this doctoral thesis, which include the summary and scopes of the present study.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意 : 論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).