

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, 穰田 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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	田中 直樹	
		氏名	職名	氏名	職名
論文審査 審査員	主査	福島 孝典	教授	中村 浩之	教授
	審査員	穂田 宗隆	教授	小泉 武昭	准教授
		小坂田 耕太郎	教授		
		富田 育義	教授		

論文審査の要旨 (2000 字程度)

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。本論文は日本語で書かれた全七章から構成されており、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ー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が論じられている。

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述べたものである。

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ている。この種の化合物はこれまで安定に単離しえないと考えられていたが、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、世界で初めて、安定に単離可能なポリニウムイオンの創製に成功した。さらに、分光分析および理論化学計算結果に基づき、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示しうることを論じている。

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ている。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に関する検討から、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ている。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ている。これらの研究を通じ、ジメシチルポリニウムイオンが超ルイス酸ともいべき性質を有していることを示した。

第四章「*closø*-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ているカルボランアニオンを、簡便かつ効率的に得るための新しい合成手法の開発について述べられている。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、今回開発した新手法により、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経由する芳香環の新規一挙構築反応の開発が記述されている。クロロ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、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、この反応を利用して、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実証している。

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ている。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見出し、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ている。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すること、および、固体状態では光や熱といった外部刺激により、二重蛍光の強度比を可逆に変化させることを示している。これらの成果により、環境応答分子の新しい設計概念を提示した。

第七章「結論」では、本博士論文研究に関する総括を述べている。

これを要するに、本研究では超ルイス酸分子とも言えるジアリールポリニウムイオンを基盤分子として、既存のルイス酸分子では実現できなかった小分子活性化反応や物質変換反応を見出した。また本研究成果は、典型元素化学の分野を超えて、有機化学、機能物質化学にも大きな波及効果を与え得るものであり、理化学上貢献するところが大きい。よって本論文は博士（理学）の学位論文として十分な価値があると認められる。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」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。