

論文 / 著書情報
Article / Book Information

| | |
|-------------------|--|
| 題目(和文) | ホウ素と 電子系の近接相互作用に基づく分子骨格形成及び変換反応に関する研究 |
| Title(English) | |
| 著者(和文) | 村田幸優 |
| Author(English) | Yukihiro Murata |
| 出典(和文) | 学位:博士(理学), 学位授与機関:東京科学大学, 報告番号:甲第229号, 授与年月日:2025年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:庄子 良晃,福島 孝典,石曾根 隆,田中 健,伊藤 繁和 |
| Citation(English) | Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Institute of Science Tokyo, Report number:甲第229号, Conferred date:2025/3/26, 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 |

論文要約

ホウ素と π 電子系の近接相互作用に基づく分子骨格形成および変換反応 に関する研究

村田 幸優

三配位ホウ素化合物であるボランは空の 2p 軌道を有し、オレフィンなどの π 軌道と相互作用を示す。この相互作用はヒドロホウ素化など様々な有機反応の駆動力となり、多彩な有機分子骨格の形成に利用されてきた。オレフィン π 軌道とホウ素空軌道との間の相互作用はごく弱く、遷移金属イオンがオレフィンと安定な錯形成を示すこととは対照的である。これは、遷移金属が d 軌道を利用して、オレフィンと σ 供与型および π 逆供与型の軌道間相互作用を通じて錯形成するのに対して、ホウ素の場合にはオレフィンとの間に σ 供与型の相互作用しか用いることができないためである。そのため、オレフィン-ボラン錯体を結晶学的に構造評価した例はこれまでになかった。本研究ではホウ素とオレフィンとの間の近接相互作用に着目し、その特徴や化学反応性への影響を実験的に明らかにすることを目的とした。ホウ素を組み込んだ環状 π 電子系化合物では、分子内においてボラン部位とオレフィン部位が緊密に相互作用する近接状態を作り出すことが可能である。またホウ素空軌道とオレフィン π 軌道との相対的な位置や配向が変われば、両者の間の相互作用の様式も変化する可能性がある。そこで本研究では、新たな含ホウ素環状 π 電子系化合物を創製し、分子内で生じるホウ素と π 電子系の相互作用、ならびにそれにより発現する化学反応性について検討した。

第一章「諸言」では、ホウ素と π 電子系との相互作用、およびそれにより発現する化学反応性について概説し、本研究の位置付けおよび意義について議論した。

第二章「含ホウ素環状 π 共役化合物におけるホウ素-オレフィン近接相互作用の観測」では、ホウ素上置換基の異なる 9-ボラフルオレン誘導体 (Cl, OMe 基) の B-C 結合に複数のシクロオクチンが挿入する連続的な 1,2-カルボホウ素化反応を利用して、含ホウ素大環状 π 電子系化合物を合成した。二分子のシクロオクチン分子が挿入して得られた含ホウ素 9 員環化合物は、分子内でホウ素部位とオレフィン部位が近接したコンホメーションをとることを単結晶 X 線構造解析により明らかにした。具体的には、ホウ素のルイス酸性度が高い場合 (X=Cl) には、中間体として生成する 11 員環化合物において分子内 π 配位構造を経由した転位反応が進行し、ホウ素架橋ビシクロ化合物が生成する。一方、ルイス酸性度が低い場合 (X=OMe) には分子内 π 配位が抑制され、11 員環化合物がシクロオクチン分子とさらに反応することで、環拡大反応が進行し、大環状化合物の混合物が得られる。これらの反応の詳細については GRRM プログラムを用いた反応経路探索により、エネルギー的に合理的な経路を明らかにした。

第三章「電子欠損性ホウ素カチオンが誘起するホウ素架橋ビシクロ化合物の骨格転位反応」では、第二章で合成したホウ素架橋ビシクロ化合物の誘導化によって進行する特異な骨格転位反応について検討した。単結晶 X 線構造解析および理論化学計算により、

ホウ素架橋ビシクロ化合物において、B-Cl 部位とオレフィン部位が分子内で強く相互作用していることを見いだした。そこで、ホウ素上から Cl を引き抜き、ホウ素カチオン種を発生させれば、オレフィン部位との近接相互作用がさらに強まると考えた。実際に、シリルカチオン塩を用いてホウ素上からの Cl の引き抜き反応を検討したところ、予期せぬ生成物として、ボロセニウムイオン構造を有するカチオン性化合物(Cp-B⁺-R) が選択的に生成した。この予想外の反応については、理論化学計算により詳細な反応機構を議論した。ボロセニウムイオンにおいて、シクロペンタジエニル基はホウ素カチオン中心に対して η^5 の形式で配位している。またホウ素カチオン中心は炭化水素骨格によって立体的に保護されているため高い化学安定性を示し、ホウ素カチオン塩であるにもかかわらず、カラムクロマトグラフィーによる単離が可能であった。ボロセニウムイオンの誘導化を検討した結果、LiAlH₄ との反応により、ヒドリドが付加した中性ホウ素化合物が得られた。さらに、本化合物は加熱すると転位反応により複雑な分子骨格を有する多環式ホウ素化合物へと変換されることも見いだした。本反応の過程では、飽和炭化水素部位の不活性な C-H 結合をホウ素が活性化することで進行すると想定される。このような反応が進行するためには、ヒドリド付加体の加熱過程において高活性な低配位ホウ素種が発生している可能性が考えられる。実際、本反応において NHC カルベンを用いた中間体のトラップ実験を行ったところ、アルキル鎖の C-H 結合が活性化されて形成した環状ボランの NHC 錯体が結晶学的に観測された。その分子構造は、反応の過程で一価ホウ素種ボリレン (RB:) あるいはその等価体が生じ、分子内の C-H 結合に挿入して生成したと考えられるものであった。以上の実験的な観測結果に基づき、多環式ホウ素化合物が生成する反応機構の全体像を考察した。

第四章「ジボラン(4) 構造を含有する含ホウ素 π 電子系化合物の骨格転位反応」では、B-B 結合が組み込まれた含ホウ素環状 π 電子系化合物(1,2-ジボラシクロヘキサジエン)の合成を試みた。1,2-ジボラシクロヘキサジエンは中性状態では環状 4π 電子系に由来する強い反芳香族性を示し、2 電子還元状態では環状 6π 電子系となり芳香族性を示すと考えられる。よって、その電子状態や反応性に興味をもたれた。著者は、低温下の反応条件において目的物の生成が示唆される結果を見いだしたものの、室温への昇温によって転位反応が進行し、五角錐型のカルボラン誘導体が得られることを明らかにした。理論化学計算により、1,2-ジボラシクロヘキサジエンはオレフィン部位がホウ素空軌道に配位することで骨格転位が誘起され、低い活性化エネルギーでカルボラン誘導体へと変換されることが示唆された。また、カルボラン誘導体は2 電子還元により 1,4-ジボラタベンゼンを選択的に与える。この反応では、1,2-や 1,3-異性体は全く観測されない。これは、メシチル基間の立体反発を避けるように転位反応が進行するためであると考えられる。また、1,4-ジボラタベンゼンは酸化によりカルボラン誘導体へと可逆に変換することができる。含ホウ素 π 電子系化合物の構造と反応性に、新たな洞察を得ることができた。

第五章「結言」では、本博士論文の研究内容を総括するとともに、ホウ素と π 電子系の近接相互作用がもたらす有機化学に対する新たな反応性の展望を述べた。