

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)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(理学)
学生氏名： Student's Name	村田 幸優		審査員主査： Chief Examiner	庄子 良晃	

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

ホウ素は空の 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。ホウ素-オレフィン近接相互作用はヒドロホウ素化反応等の様々な有機反応の駆動力となる。しかし、このような相互作用は弱く、オレフィン-ボラン錯体を結晶学的に構造評価した例はなかった。したがって本研究では、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-オレフィン近接相互作用の実験的な観測、ならびにそれにより発現する化学反応性を検討した。

第一章「緒言」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取り上げ、本研究の意義について述べた。

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、ホウ素上の置換基の異なる 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が挿入して得られた含ホウ素 9 員環化合物は、ホウ素上の置換基によってホウ素のルイス酸性度が変化すると、分子内のホウ素-オレフィン近接相互作用も変化することを結晶学的に見いだした。さらに、得られた 9 員環化合物ともう一分子のシクロオクチンとの反応を検討すると、ホウ素上の置換基 X の違いによって異なる反応が進行することを見いだした。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において進行する特異な分子内転位反応について検討した。ホウ素-オレフィン間が分子内で強く相互作用しているホウ素架橋ビシクロ化合物において、ホウ素上からシリルカチオンを用いて Cl⁻ を引き抜いてホウ素カチオン種を発生させると、ポロセニウムイオン (Cp-B⁺-R) が選択的に生成した。本反応の生成機構は GRRM プログラムを用いて詳細に議論した。また、ポロセニウムイオンの誘導化を検討した結果、LiAlH₄ と反応性を示し、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分子内転位反応が生じて多環式ホウ素化合物への転位が進行する。本転位反応の生成機構を考察するべく NHC カルベンを用いた反応中間体のトラップ実験を行うと、環状ボランの NHC 錯体が得られた。このことから、一価ホウ素種ボリレン (RB:) の等価体が生成してアルキル鎖の C-H 結合へ挿入反応が進行している可能性が示唆された。以上の実験的な観測結果を踏まえて、転位反応の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 1,2-ジボラシクロヘキサジエン誘導体を合成し、分子内ホウ素-オレフィン近接相互作用がもたらす骨格転位反応について明らかにした。低温下で反応させることで目的物の生成が示唆される反応条件が見いだされた一方、室温への昇温により転位反応が進行し、五角錐型カルボラン誘導体が得られた。その反応機構は理論化学計算を用いて明らかにした。また、カルボラン誘導体の 2 電子還元により 1,4-ジボラタベンゼンが選択的に得られ、さらに本反応は可逆に進行することが NMR スペクトル及び単結晶 X 線構造解析より示された。本章で見いだされた系は、ホウ素の空軌道に対して π 結合の電子対が配位することで安定化していたカルボラン誘導体が還元して電子を受け取ることで配位が外れ、平面構造になると考えられる非常に興味深い系であった。

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についてまとめた。

本研究では、ホウ素-オレフィン近接相互作用が働く様子を実験的に観測し、その近接相互作用が誘起する骨格転位反応の詳細な機構解明に成功した。これらの知見を総合することで、含ホウ素環状 π 共役系化合物の分子設計や、新奇ホウ素化反応開発への新たな指針となることが期待できるものとなった。

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 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東京科学大学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 Science Tokyo Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： 応用化学 系
Department of Graduate major in 応用化学 コース
学生氏名： 村田 幸優
Student's Name

申請学位(専攻分野)： 博士 (理学)
Academic Degree Requested Doctor of
審査員主査： 庄子 良晃
Chief Examiner

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

Borane-olefin complexes have been envisioned as intermediates in a variety of boron-mediated organic reactions, such as hydroboration. However, borane-olefin proximity interaction is weak, and no direct experimental observation has been reported. Therefore, in this study, the author synthesized new boron-containing cyclic π -electron compounds in order to observe the intramolecular boron-olefin proximity interactions experimentally and to investigate the chemical reactivity manifested by borane-olefin proximity interaction.

In chapter 1, the author summarized research backgrounds for the borane-olefin proximity interactions and organic reactions mediated by these interactions. Then, the author explained the purpose of the doctoral thesis.

In chapter 2, boron-containing cyclic π -electron compounds were synthesized using a sequential 1,2-carboboration in which multiple cyclooctynes are inserted into the B-C bond of the 9-borafluorenes. 9-membered ring compound were obtained by insertion of two equivalents of cyclooctynes and the author revealed crystallographically that the intramolecular borane-olefin proximity interaction were changed depending on the substituents X on the borane moiety (X = Cl or OMe). Moreover, the author revealed that different type reactions between 9-membered ring compound and cyclooctynes proceeded depending on the Lewis acidity of the borane moiety in 9-membered ring compound. When the Lewis acidity of the borane is high (X = Cl), the skeletal rearrangement proceeded via the intramolecular π -coordination structure in the 11-membered ring compound, which was generated as an intermediate, and the boron-bridged bicyclic compound was formed. On the other hand, when the Lewis acidity is low (X = OMe), the intramolecular π -coordination is suppressed and the insertion of cyclooctynes into B-C bond proceeded. For these reactions, the theoretical calculation was performed using GRRM program to search for energetically rational reaction pathways.

In chapter 3, the author described a unique skeletal rearrangement that proceeded by Cl^- abstraction from the boron-bridged bicyclic compound synthesized in chapter 2. By crystallographic analysis, it found that borocenium ion ($\text{Cp-B}^+\text{-R}$) was formed. The reaction mechanism was revealed using the GRRM program. Borocenium ion was reacted with LiAlH_4 and obtained a hydride ion adducted compound. Moreover, this compound was transformed into polycyclic borane via intramolecular C-H activation at 80 °C. The author also discussed the reaction mechanism by trapping the intermediate experimentally.

In chapter 4, the author tried to synthesize 1,2-diboracyclohexadiene derivative. This compound was considered stable under low-temperature conditions, however it was found that 1,2-diboracyclohexadiene underwent a skeletal rearrangement to pentagonal carborane when the temperature was raised to room temperature. In this compound, 2-electrons reduction could be proceeded and 1,4-diboratabenzene was quantitatively formed. Moreover, 1,4-diboratabenzene was formed back to pentagonal carborane by 2-electrons oxidation. The author was able to gain new insights into the structure and the reactivity of boron-containing π -electron compounds from this reaction system.

In chapter 5, the results of the thesis are briefly summarized.

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、東京科学大学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 Science Tokyo Research Repository Website (T2R2).