

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)	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	村田 幸優	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	庄子 良晃	准教授	伊藤 繁和	准教授
	審査員	福島 孝典	教授		
		石曾根 隆	教授		
田中 健		教授			

### 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本博士論文は、「ホウ素と  $\pi$  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」と題し、日本語で書かれ、全五章から構成されている。中性三配位のホウ素化合物であるボランは、ホウ素原子上の空軌道に由来するルイス酸性を示す。ボランとオレフィンとの間で形成される錯体は、ヒドロホウ素化などの有用かつ様々なオレフィン活性化反応における中間体と考えられてきた。しかし一般にボランとオレフィンとの分子間相互作用は弱く、分光学的な相互作用解析の研究が数例報告されているものの、ボラン-オレフィン錯体を結晶学的に構造評価した例はなかった。本研究では、新たな含ホウ素環状  $\pi$  電子系化合物を創製し、それらの分子内で生じるホウ素-オレフィン近接相互作用を実験的に観測するとともに、この近接相互作用により誘起される特異な化学反応性について検討し、その結果をまとめている。

第一章「緒言」では、典型的な有機ホウ素化合物の構造と性質、ならびにホウ素と  $\pi$  電子系との相互作用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述べている。

第二章「含ホウ素環状  $\pi$  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、環歪みにより活性化されたシクロオクチンが、9-ボラフルオレン誘導体のホウ素-炭素結合に連続的に挿入することで得られる含ホウ素  $\pi$  共役マクロサイクルの構造と反応性について述べている。ホウ素原子上に、電子求引基である Cl 基または電子供与基であるメトキシ基が置換した 9-ボラフルオレン誘導体に対して二当量のシクロオクチンを用いると、二段階の挿入反応が進行して対応する 9 員環化合物が生成する。単結晶 X 線構造解析ならびに理論計算を用いて、Cl 置換体とメトキシ置換体の構造および電子状態を比較することで、9 員環化合物内でホウ素-オレフィン近接相互作用が発現しており、またホウ素中心のルイス酸性度が高いほど近接相互作用が強まることを明示している。9 員環化合物の Cl 置換体にシクロオクチンを用いると、もう一段階の挿入反応により 11 員環化合物が中間体として生成し、次いで分子内ホウ素-オレフィン近接相互作用を駆動力とする骨格転位が進行してホウ素架橋ビシクロ化合物が得られる。一方、メトキシ基が置換した 9 員環化合物とシクロオクチンとの反応では、分子内ホウ素-オレフィン近接相互作用が弱いために骨格転位が抑制され、連続的な挿入反応が進行して環拡大生成物の混合物が得られることを明らかにしている。これらの検討を通じて、ホウ素-オレフィン近接相互作用が含ホウ素  $\pi$  共役マクロサイクルの構造と反応性に大きく影響することを示した。

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、第二章で合成したビシクロ化合物の誘導化について述べている。この化合物のホウ素-塩素結合から Cl を引き抜くと、それにより発生するホウ素カチオン種が分子内のオレフィン部位と強く相互作用し、複数の炭素-炭素およびホウ素-炭素結合の切断と形成を伴う骨格転位が誘起される。その結果、 $\eta^5$ -シクロペンタジエニル- $B^+$  構造をもつボロセニウムイオン塩が生成する。さらに、得られたボロセニウムイオンに対するヒドリド付加を経由した骨格転位により、複雑な分子骨格からなる多環式ボランが選択的に得られることを明らかにしている。この反応における中間体捕捉の検討結果に基づき、多環式ボラン骨格の形成過程で、低配位ホウ素種あるいはその等価体が発生し、分子内で炭素-水素結合を活性化している可能性があることを考察している。

第四章「ジボラン(4)構造を含有する含ホウ素  $\pi$  電子系化合物の骨格転位反応」では、ホウ素-ホウ素結合が平面型六員環に組み込まれた 1,2-ジボラシクロヘキサジエン誘導体の合成検討について述べている。この目的化合物は、低温反応条件下では生成が示唆される一方、室温への昇温過程で骨格転位が進行し、五角錐型カルボラン誘導体得られることを見いだしている。得られたカルボラン誘導体を二電子還元すると、平面構造への骨格転位が進行し、1,4-ジボラタベンゼン誘導体を選択的に得られる。また 1,4-ジボラタベンゼン誘導体は、二電子酸化によってカルボラン誘導体へと再度変換される。理論計算に基づき、この可逆な構造変換は、ホウ素中心と分子内のオレフィン部位との近接相互作用によって誘起されることを考察している。

第五章「結言」では、本研究で得られた成果を総括している。

これを要するに、本研究では、含ホウ素  $\pi$  電子系化合物の開発を通じて、ホウ素とオレフィンとの間に働く近接相互作用に関して新たな洞察を得るとともに、この近接相互作用が特異な骨格転位を誘起することを示し、反応機構の詳細についても明らかにした。本研究は、新たな含ホウ素  $\pi$  電子系化合物や、ホウ素が媒介する物質変換反応を開発する上で重要な知見を提供するものであり、理化学上貢献できる場所が大きい。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。