

論文の内容の要旨

有機化学において、置換基が有機分子の性質に与える影響、すなわち置換基効果は有機分子の性質を予測する上で非常に重要な概念である。また、有機ホウ素化合物の特性として、その空の p 軌道へ他の分子の持つ電子を受け入れることによりルイス酸性を示すこと、ホウ素は炭素に比べて電気陽性な元素であることから炭素-ホウ素結合は一般的に炭素側が負に分極すること、が知られている。有機分子中におけるホウ素の置換基効果は σ 供与性および π 受容性であることが近年の有機ホウ素分子の光電子物性の解明から明らかになりつつあるが、典型元素化合物におけるホウ素置換基の効果は全く知られていないのが現状であった。本論文は、低配位典型元素化合物であるジホスフェンに対してホウ素置換基を導入し、ジホスフェン部位を誘導化した各種化合物の特性に対して与えるホウ素置換基の効果を含括的に解明した研究成果をまとめたものであり、全 5 章から構成されている。

第 1 章は序論であり、低配位リン化合物ジホスフェンの化学、求核的ホウ素反応剤の化学、ホウ素置換基を持つ低配位典型元素化合物、アニオン電荷を持つリン化合物、などに関して最近の研究成果を概説した。

第 2 章では、求核的ホウ素化合物ボリルリチウムからのトランスメタル化を経由したホウ素置換ジホスフェンの合成と構造解析、光電子特性の解明を行い、ホウ素置換基の σ 供与性を明らかとした。また、これに対して $n\text{-BuLi}$ を添加した際の生成物の安定性に対して π 受容性ホウ素置換基が与える影響を、構造解析、各種スペクトル測定、理論計算を用いて明らかとしている。

第 3 章では、ホウ素置換ジホスフェンを 1 電子還元して発生させたラジカルアニオンの単離および構造解析を行っており、 π 受容性ホウ素置換基のもたらす安定化効果によりジホスフェンラジカルアニオンの初めての単離例となったことを、ESR スペクトルや理論計算を併用することで明らかとしている。

第 4 章では、ホウ素置換ジホスフェンを Li で還元して生成するジアニオン種およびその DMAP 付加体の性質についてまとめている。特に後者の化合物においては π 受容性ホウ素置換基の効果に由来してリン及びホウ素原子間に二重結合性が発現することにより、分子内電荷移動吸収を示すことを吸収スペクトルおよび理論計算を併用することで明らかとしている。

第 5 章は本論文の総括及び今後の展望に関して述べている。

以上のように、本論文ではホウ素置換ジホスフェンの誘導体群におけるホウ素置換基の効果を含括的に解明することに成功している。

論文審査の結果の要旨

1. 論文の主題

Synthesis and property of diboryldiphosphene

(ジボリルジホスフェンの性質)

2. 当該研究分野における位置付け

有機化学において広く理解されている置換基効果の中で、ホウ素置換基は主にそのLewis酸性および電気陽性な性質から、 σ 供与性および π 受容性を示すことが、含ホウ素化合物の光電子物性の研究により最近明らかにされてきている。しかし典型元素化学におけるホウ素置換基の効果は全くの未解明であった。本研究では特徴的な構造や反応性を示す低配位典型元素化合物であるジホスフェンに対してホウ素置換基を導入し、これを誘導化した際に得られる生成物の特性に対してホウ素置換基の σ 供与性および π 受容性が与える影響を明らかにすることで、典型元素化合物の求核付加反応や酸化還元反応におけるホウ素置換基の位置付けを示し、有機典型元素化学に対して重要な知見を付け加えた。

3. 論文の構成

本論文はジボリルジホスフェンの合成を核として、その誘導体群の構造やスペクトルの性質におけるホウ素置換基の効果を経系統的に解明した研究成果をまとめたものであり、全5章から構成されている。

第1章 序論

第2章 ジボリルジホスフェンの合成とその *n*-BuLi 付加体の熱的安定性

第3章 ジボリルジホスフェンラジカルアニオンの性質

第4章 ジボリルジホスフェンジアニオンの分子内電荷移動

第5章 総括と展望

4. 論文の独自性・成果

本研究において最も重要な独自概念は「典型元素化学におけるホウ素置換基の効果」を明らかにした点であり、典型元素化学の長い歴史においても全く明らかにならなかった考え方である。本論文では低配位型典型元素化合物であるジホスフェンが低いLUMOを持つことを利用して、求核種の付加体形成、1電子還元体であるラジカルアニオン、2電子還元体であるジアニオンの形成を行い、これらのジホスフェン誘導体においてホウ素置換基の効果を体系的に明らかにしている。本論文の成果は以下の3点である。

(1) ジボリルジホスフェンの紫外可視吸収スペクトルにより、ホウ素置換基の σ 供与性

/

(中央大学論文審査報告書)

を明らかとした。また、ジボリルジホスフェンの *n*-BuLi 付加体が対応する炭素置換ジホスフェンの *n*-BuLi 付加体と比較して顕著な熱安定性を示し、これがホウ素置換基の π 受容性に起因することを明らかとした。

(2) ジボリルジホスフェンラジカルアニオンにおける不対電子が、2 つのリン原子および 2 つのホウ素原子の合計 4 つの原子に渡って非局在化していることを X 線結晶構造解析、ESR スペクトル、紫外可視吸収スペクトル、理論計算により明らかにすると共に、これがホウ素置換基の π 受容性に起因することを明らかとした。

(3) ジボリルジホスフェンジアニオンにおいては P-P 結合が単結合へと伸長すると同時に、P-B 結合がホウ素置換基の π 受容性により二重結合性を持つことで、ブタジエン型の π 結合(B=P-P=B 結合)を形成し、これが分子内電荷移動吸収を誘起することを明らかとした。

5. 論文の課題

ジホスフェン誘導体の特性においてホウ素の置換基効果を明らかとしたが、本研究で用いたジアミノボリル基はホウ素置換基の中では比較的ルイス酸性が低いものに分類されるため、その置換基効果は必ずしも大きいものではなかった。そのため、今後はホウ素置換基のルイス酸性の向上を目指した分子デザインとして、ホウ素上に結合した窒素原子を炭素原子に変更したホウ素置換基を利用するため、これを使うことのできる求核的ボリルアニオンの新規創製が望まれていると言える。

6. 論文の評価

上述したように、本論文では低配位型典型元素化合物であるジホスフェンに対してホウ素置換基を導入し、その誘導体化および得られる生成物の特性の解明を通して、ホウ素置換基が典型元素化合物の物性に与える影響を明らかとしてきた。これらの成果は当該分野における学術的な貢献度が極めて高いものと判断し、本論文が博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 29 年 2 月 14 日に論文の内容とそれに関連した事項に関する諮問を行った結果、合格と認めた。