

## 論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 ( 理 学 )	氏名	森迫 祥吾
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 ①・② 項該当		
論文題目			
Syntheses and Applications of Sterically Hindered $sp^3$ Bases (立体障害のある $sp^3$ 塩基の合成と応用)			
論文審査担当者			
主 査	教 授	山本 陽介 (学術室)	
審査委員	教 授	安倍 学	
審査委員	教 授	灰野 岳晴	
審査委員	教 授	水田 勉	
審査委員	助 教	SHANG RONG	
〔論文審査の要旨〕			
<p>2,2,6,6-tetramethylpiperidine (TMP(H)) は、2,6 位の 4 つの Me 基に起因する大きな立体障害、ならびに窒素の <math>sp^3</math> 混成に帰する高い塩基性を有する有機塩基であり、その入手容易性も相まって有機化学、有機金属化学において広く用いられている。加えて、TMPH は frustrated Lewis pairs の Lewis 塩基としても有用であるが、<math>SbF_5</math> などの強力な Lewis 酸とは錯形成してしまうなどの問題点もある。また、TMP よりも嵩高いアミド配位子を有するメタルアミドは少なく、反応性に関する知見も乏しい。これら問題点は、2,6 位を嵩高いアルキル基で置換した新規ピペリジン類縁体を開発することで解決されると森迫君は考え、新しい立体障害のある <math>sp^3</math> 塩基の合成とその応用研究に取り組んだ。</p>			
<p><b>2,6 位にアルキル基を有する新規ピペリジンの合成</b></p> <p>まず、嵩高さと適度な堅固さを兼ね備えたシクロヘキシル基を 2,6 位に有する 2,6-biscyclohexylpiperidine (CPC(H)) ならびにその <math>N</math>-メチル化体 (CPC(Me)) の合成を行った。より嵩高く堅固なアダマンチル基を導入した類縁体の合成にも成功した。</p>			
<p><b>新規ピペリジンを用いたベンゼン環の C-H 結合の選択的メタル化</b></p> <p>新規に合成した CPC をアミド配位子として用い、亜鉛アート錯体化することで、3-Bromo <i>tert</i>-butylbenzoate の 6 位選択的メタル化反応に成功した (6 位, 収率 77%; 2 位 収率 22%)。同条件下、TMP を用いた場合では選択性は観測されなかった (6 位, 収率 49%; 2 位 収率 46%) ため、新規開発した CPC の有効性を示すことができた。</p>			
<p><b>低酸化状態のホウ素化学種の合成とその反応性の検討</b></p> <p>ホウ素原子上に嵩高い <math>\pi</math>-電子供与性アミノ基を導入することにより、ホウ素の電子欠損性を補完し、低酸化状態ホウ素の速度論的な安定化を図ることができると考え、嵩高いアミノ基を置換基とする TMP-<math>BCl_2</math> および CPC-<math>BCl_2</math> を合成し、それらの二電子還元反応の検討を行った。TMP または CPC からの生成物にはいくつかの違いがあったが、両方から</p>			

得られた紫色結晶、 $(\text{TMP-B})_3$  あるいは  $(\text{CPC-B})_3$  が特に興味深い性質を示すことが明らかになった。 $(\text{TMP-B})_3$  の方がより多量に取れることがわかったので、その後は、 $(\text{TMP-B})_3$  を用いて、研究を行った。

$(\text{TMP-B})_3$  の X 線構造解析の結果、中心ホウ素は平面三角形、末端ホウ素は直線構造をしており、その隣接するホウ素原子間に二重結合性が観測された。これは三つ以上のホウ素原子が多重結合で連結した初の鎖状化合物であり、またカルベンの 13 族類縁体であるポリレン(ホウ素上に一つの置換基と孤立電子対を有する化合物)が三量化した化合物と見なすこともできる、特異な化合物であった。そこで、阪大院基礎工の中野先生との共同研究を行い、三つのホウ素原子上に非局在化した 3 中心 2 電子の  $\pi$  結合が B-B 間に多重結合性を誘起していることを明らかとした。また興味深いことに、 $(\text{TMP-B})_3$  の末端ホウ素原子、中心ホウ素原子がそれぞれ、電子受容性、電子供与性であることが示唆された。

この特異な分子、電子構造をもつ  $(\text{TMP-B})_3$  の性質をさらに解明すべく、種々の求核剤、求電子剤との反応検討を行った。求核剤である  $t\text{BuNC}$  との反応では、非常に強固な C-N 三重結合を室温にて完全に切断し、4 員環生成物を与えることが分かった。アルデヒドとの反応では、1,2-ジボリル化が速やかに進行し、空気に安定な 5 員環生成物が得られた。また、求電子剤である貨幣金属塩化物錯体や  $\text{MeOTf}$  とも反応し、塩素化体、メチル化体が得られ、 $(\text{TMP-B})_3$  が両親媒性ホウ素化合物であることを実験的に明らかとした。現在、 $(\text{TMP-B})_3$  および生成物のさらなる性質解明に加え、 $\text{CPC-BCl}_2$  の還元による配位子フリーなジボレンの合成検討にも取り組んでいる。

以上、森迫君は、ホウ素原子間に多重結合性を有する新規ホウ素化合物  $(\text{TMP-B})_3$  の単離、構造解析に成功し、理論計算から三つのホウ素原子上に 2 電子が非局在化していることを明らかとした。加えて、特異な電子構造を有する  $(\text{TMP-B})_3$  が、求核剤および求電子剤と反応する両親媒性化合物であることも明らかとした。また、 $(\text{TMP-B})_3$  はポリレンの三量化により生成していると考えられるため、より嵩高い CPC などのアミノ基を用いることで目的のジアミノジボレン(ポリレン二量体)が単離できるのではないかと推測される。これらの成果は、典型元素化学の分野で話題になっており、今後の展開にも非常に期待される結果となった。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士(理学)の学位を授与される十分な資格があるものと認める。

公表論文

- (1) Synthesis of a Sterically Demanding Dispiropiperidine and Its Application in Monoamidodialkyl Zincate Complexes, S. Morisako, R. Shang, Y. Yamamoto, *Inorganic Chemistry*, **2016**, *55(20)*, 10767–10773.
- (2) Triaminotriborane(3): A Homocatenated Boron Chain Connected by B–B Multiple Bonds, S. Morisako, R. Shang, Y. Yamamoto, H. Matsui, M. Nakano, *Angewandte Chemie International Edition*, **2017**, *56(48)*, 15234–15240. (Selected as a Very Important Paper and a frontispiece).