

Title	ボラジン誘導体と関連化合物についての研究
Author(s)	長澤, 弘一郎
Citation	大阪大学, 1966, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29364
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

【 14 】

氏名・(本籍)	長 澤 弘 一 郎
	<small>なが さわ こう いち ろう</small>
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 1027 号
学位授与の日付	昭 和 41 年 10 月 3 日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	ボラジン誘導体と関連化合物についての研究
論文審査委員	(主査) 教授 大河原六郎
	(副査)
	教授 小森 三郎 教授 三川 礼 教授 松田 住雄
	教授 堤 繁 教授 戸倉仁一郎 教授 新良宏一郎
	教授 吉川 彰一 教授 阿河 利男 教授 桜井 洸
	教授 守谷 一郎 教授 大竹 伝雄

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は加水分解を受けにくいボラジン誘導体を合成し、ボラジン誘導体の利用面での障害をとり除くことを目的とした研究であって、緒論、本文5章および結論とからなっている。

緒論においては、本研究の意義についてのべている。

すなわち ^{10}B が熱中性子を吸収する大きな能力があるので、この際生ずる高エネルギーを腫瘍治療に利用することが考えられている。この目的に使用する化合物は、ホウ素含量に富み腫瘍に集中しやすいことが必要である。ボラジン誘導体はホウ素含量に富んでいるが、耐加水分解性が悪いという欠点がある。この欠点をとり除くことはボラジン誘導体の利用上、もっとも重要であると指摘している。

第1章では、置換基の電子効果によってボラジン誘導体の耐加水分解性が向上するか否かを検討する目的で種々のビニルボラジン誘導体を合成し、それらの構造を推定し、さらにパラ位に種々の置換基をもつアリルボラジン誘導体を合成して水に対する安定性をしらべている。その結果 B-トリビニルボラジン誘導体については B-トリエチニルボラジン誘導体の接触還元からは、シス体が、グリニヤール反応によってはトランス体がえられることがわかった。シス体では、ボラジン環の窒素についた置換基の立体障害のために分子は平面構造をとりえず、窒素の置換基が水素の場合のみ共役効果が認められた。またトランス体では UV スペクトルよりかなり大きい共役効果が認められた。ここで合成された7種のビニルボラジン誘導体はすべて加水分解に対して不安定であった。またパラ位に置換基をもつアリルボラジン誘導体は、ボラジン環に対する立体効果を変えないで、パラ位の置換基の電子効果だけを考察するのに都合がよいので12種の化合物を合成したが、いずれも水に対して不安定でこの様な方法による電子効果では耐加水分解性を向上せしむることはできないと結論している。

第2章は大きな立体効果をもつ置換基をホウ素上に導入したボラジン誘導体、すなわち B-トリ-2,6-キシリル-, B-トリメチル-N-トリメチルボラジンはアセトン-水混合溶媒中で安定に存在

し、酸、アルカリを添加しても全く加水分解せず、アセチル化、ブロム化等の諸反応を、ボラジン環をそのままに行なうことができる。このような大きな安定性はアリル基のオルト位メチル基の立体効果によるものと考えている。

第3章および第4章は、第2章でえた重要な結論すなわちオルト位の立体効果について、さらにくわしい知見をうるため、2-アミノピリジン誘導体と三塩化ホウ素との反応をとりあげている。三塩化ホウ素と2-アミノピリジンとを反応させグリニヤール反応を行なうと、分子式 $B_3R_6N_3Py_3$ で示される新化合物がえられる。この化合物の NMR, UV スペクトルなどより、その構造を推定し、 $B \leftarrow N$ (ピリジン環中の) なる配位結合の存在を認めている。この化合物は加水分解に対して比較的安定であり、酸を加えると急速に分解するがアルカリを添加しても分解しないという特長をもっているが、その理由はこの配位結合の存在によるものと推定し、これを合成的にも実証している。

第5章は、19種のホウ素化合物について $B-H$ 伸縮振動とスピ結合定数との間にかなりよい直線関係のあることを指摘し、 $B-H$ 伸縮振動の波数が軌道の S 性にほとんど直線的に比例することを指摘している。

結論では上記の結果が総括されている。

論文の審査結果の要旨

以上のように本研究では、加水分解されにくいボラジン誘導体の合成を目的とし、まず B -トリピニルボラジン誘導体、パラ位に置換基をもつアリルボラジン誘導体の多数を合成し、UV, IR, NMR 等を用いて、それらの構造を推定し、置換基の電子効果が耐加水分解性にどのように影響するかを検討したが、これらの効果は、ほとんど耐加水分解性に影響しないことがわかった。そこで B -トリス-2,6-キシリル-, B -トリメチル- N -トリメチルボラジンを合成したが、これらの化合物は耐加水分解性が非常によいことがわかった。このような耐加水分解性のよい理由はアリル基のオルト位にあるメチル基の立体効果によるものと考えられる。

ボラジン誘導体は、ホウ素含量が大きく、熱中性子による腫瘍治療に使用するのには好都合の化合物であるが、耐加水分解性の大きなものが全く知られていなかった。本論文では耐加水分解性の大きいボラジン誘導体を合成することに成功している。これはボラジン誘導体の利用に対して新しい面を開く可能性を示したものである。さらに本論文はボラジン誘導体の化学に貢献する多くの基礎的データを与えている。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。