



Title	Studies on Reduction of Early Transition Metal Chlorides and Deoxygenation of Nitroarenes by Bis(neopentylglycolato)diboron
Author(s)	細谷, 広務
Citation	大阪大学, 2023, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/92993
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (細 谷 広 務)	
論文題名	Studies on Reduction of Early Transition Metal Chlorides and Deoxygenation of Nitroarenes by Bis(neopentylglycolato)diboron (ビス (ネオペンチルグリコラト) ジボロンによる前周期遷移金属塩化物の還元および芳香族ニトロ化合物の脱酸素化反応に関する研究)
論文内容の要旨	
本博士論文は、テトラアルコキシジボロンによる前周期遷移金属塩化物の一電子還元反応、ならびに芳香族ニトロ化合物の脱酸素化反応に関する研究成果についてまとめたものである。 有機典型元素化合物は有機合成反応や錯体合成反応に古くから用いられてきた反応剤であり、今日に至るまで様々な化合物の合成と反応性に関する研究が継続して行われている。中でもホウ素－ホウ素単結合を含む有機ホウ素化合物であるテトラアルコキシジボロンは空気中でも安定に取り扱うことが可能な反応剤として有用であり、遷移金属触媒の存在下、新たな有機ホウ素化合物の合成に用いられてきた。最近では、テトラアルコキシジボロンの新規活性化法として、一方のホウ素原子の空のp軌道にルイス塩基が相互作用して生成するルイス酸－塩基対である sp^2-sp^3ジボロン化合物を用いて、そのホウ素－ホウ素単結合の切断を経て進行する新たな分子変換反応に関する研究が注目されている。本学位申請者はテトラアルコキシジボロンが sp^2-sp^3ジボロンとなった後に電子供与性に優れる点やホウ素－ホウ素単結合の切断を経てホウ素ラジカルやホウ素アニオンを与える素反応に着目した。第一章では、General Introductionとして、テトラアルコキシジボロンとルイス塩基との組み合わせにより生じる sp^2-sp^3ジボロン化合物が示す多様な反応性に関して、一電子還元能、有機ラジカルとの反応、不飽和炭化水素との反応、特にルイス塩基としてピリジン誘導体を用いた場合に生成するホウ素ラジカルやホウ素アニオンが促進する反応、に分類し、実際の反応例を交えて概観している。 第二章では、テトラアルコキシジボロンの一つであるビス (ネオペンチルグリコラト) ジボロン (B_2nep_2) による前周期遷移金属塩化物の一電子還元反応の研究成果をまとめている。前周期遷移金属塩化物である $NbCl_5$ や $MoCl_5$ と B_2nep_2 の反応を行ったところ、一電子還元反応が進行して、それぞれ一分子の B_2nep_2 が配位した $MCl_4(B_2nep_2)$ ($M = Nb, Mo$) を与えることを見出した。また、還元反応の過程をDFT計算により考察することにより、B_2nep_2 が配位して7配位の錯体を与えた後に、別の B_2nep_2 が中心金属から塩化物イオンを引き抜いて生じるアニオン性の sp^2-sp^3ジボロンが一電子還元剤として作用し、還元反応が進行することを明らかとした。 第三章では、B_2nep_2 と 4,4'-ビピリジンの組み合わせから成る反応系を用いることで芳香族ニトロ化合物の脱酸素還元反応が遷移金属触媒を用いることなく進行することを見出し、その研究成果をまとめている。芳香族ニトロ化合物に対して、触媒量の4,4'-ビピリジンが B_2nep_2 と反応することで、4,4'-ビピリジンが配位して sp^2-sp^3ジボロン中間体を与えた後に4,4'-ビピリジンの窒素上がホウ素化されたジヒドロビピリジン化合物が生成し、ニトロ基の脱酸素化反応の還元剤として作用することを明らかとした。	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (細 谷 広 務)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教 授	草 本 哲 郎
	副 査	教 授	新 谷 亮
	副 査	教 授	久 木 一 朗
	副 査	特 任 教 授	真 島 和 志 (大阪大学大学院薬学研究科)
	副 査	准 教 授	劔 隼 人

論文審査の結果の要旨

本博士論文において、細谷広務君は、ジボロン化合物を用いる金属錯体の還元反応とニトロ化合物の脱酸素化還元反応を達成し、その研究成果についてまとめている。

ホウ素－ホウ素結合を有する有機ホウ素化合物であるジボロンは取り扱いが容易かつ安定であり、その適切な活性化により様々な物質変換に利用することが可能である。特に、一つのホウ素中心にルイス塩基を作用させて sp^3 混成とし、金属錯体や有機化合物との反応に応用する研究は、近年注目を集める典型元素化合物を反応試剤とする物質変換の発展において、非常に重要な研究対象である。このような背景において、第一章では、ホウ素化合物の基本的特徴とルイス塩基やアニオンを用いてジボロンを活性化することによる還元的分子変換やホウ素－炭素結合形成反応に関して、ジボロンの活性化手法や活性種として作用するホウ素化学種ごとに分類してまとめ、多数の反応例を引用しジボロンを用いる物質変換を俯瞰することで、本学位論文の研究背景を分かり易くまとめている。

第二章では、ジボロンと五塩化ニオブ・モリブデンの反応により、金属中心の一電子還元反応が進行することを見出し、反応過程をDFT計算により解明した結果がまとめられている。ジボロンを一電子還元剤として用いる研究例は多数報告されている一方、反応活性な sp^2 - sp^3 ジボロンへ変換するためのルイス塩基等の添加剤が必須とされてきた。本研究は、ジボロンが金属中心に配位することで生じる高配位数の金属錯体から塩化物イオンが解離し、そのホウ素上に移動することで、反応系中で自発的に生じる sp^2 - sp^3 ジボロンを一電子還元剤として用いる点に特徴がある。また、ジボロンが他のルイス酸中心に配位することでホウ素のルイス酸性が向上し、通常は進行しない塩化物イオンとの sp^2 - sp^3 ジボロン形成が起こることで一電子還元反応へと至る本知見は、従来にはないルイス酸を活用するジボロン活性化法として高く評価できる。

第三章では、ジボロンと4,4'-ビピリジンを組み合わせた反応系による、中性条件でのニトロ化合物の脱酸素化還元反応について述べている。従来の酸や水素ガス、塩基を用いるニトロ化合物の脱酸素化還元反応と比較して本研究結果では官能基許容性に優れており、様々なアニリン誘導体が高収率で得られている。また、本反応ではジボロンと4,4'-ビピリジンから生成するボリル化ビピリジニリデンが反応活性種であることを明らかにし、反応活性種に含まれる3配位のホウ素中心に対し、電子豊富なニトロ基の酸素原子が他の官能基に優先して相互作用するため官能基選択性に優れるとする着眼点は、ホウ素の高い酸素親和性を巧みに活かした反応試剤の開発であり、選択的な官能基変換のための反応試剤の設計指針を与える内容である。

上記の内容は、当該分野においてさらなる発展が見込まれる新しい研究展開として学術的に高く評価されており、有機典型元素化学および有機合成化学の分野の発展に貢献する成果である。

以上より、博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。