

学位論文の要約

題目 Synthesis and Properties of Zwitterionic Compounds
 Utilizing an Introducing Unit of a Boranuidyl Group
 (ボラヌイジル基導入ユニットを活用した双性イオン化学種の合成と性質)

氏名 岩井 健人

序論

近年、イオン性置換基導入により分子に新規な機能を付与するといった研究が注目を集めている。イオン性置換基の置換基効果として、その電荷に起因するクーロン効果や、対イオンとの配位性相互作用、およびエントロピー的に有利な双性イオン種の発生を鍵とする反応性の発現などが挙げられる。また、これらのイオン性置換基は配位子に対して導入される例が多く、主な研究対象は双性イオン型の遷移金属錯体の合成や触媒的利用であった。そこで申請者は、有機化合物や典型元素化合物を研究対象とし、イオン性置換基導入による物性や反応性の変化について研究を行なうことにした。使用するイオン性置換基は、反応活性な中性種もしくはカチオン種への導入を見すえ、化学的に安定なトリアリールボラヌイジル基を選定した。以下、各章の詳細を述べる。

1. ボラヌイジル基導入ユニットの開発と新奇な会合形成の発見

イオン性置換基の導入による新規機能の開発が注目を集めている一方で、その導入方法についてはあまり研究が行われていない。申請者は、初めにボラヌイジル基の導入ユニットとして *p*-プロモフェニル[トリス(ペンタフルオロフェニル)]ボラート **1** を合成した。ボラート **1** は結晶性の高い固体として得られ、一般的に結晶性に乏しいテトラアリールボラート類とは対照的な性質を示した。その結晶性の高さの要因を明らかにすべく、単結晶 X 線構造解析を行なったところ、対カチオンであるアルカリ金属イオンに対し二分子のブロモフェニル基がサンドイッチ型に配位した錯体を形成していることが明らかになった。これはアルカリ金属テトラアリールボラート錯体において、新規な配位様式である。ボラート **1** は、アルキルリチウム試薬を用いたリチウム-臭素交換反応により対応するジアニオン性のアリールリチウム試薬に変換可能であり、ヒドロシランやケトン類などの求電子剤に対する求核置換・付加反応が効率よく進行し対応するボラート誘導体を得られることを明らかにした。さらに、得られたボラート誘導体においても

ハーフサンドイッチ型の錯体の形成が確認されたことから、**1**の部分構造に由来する錯体形成能が化学変換後の生成物においても同様に発現することが明らかになった。

2. 双性イオン型色素類の合成と分光学的特製の評価

トリアリールメチリウム塩やアクリジニウム塩は色素や蛍光材料として広く利用されている。申請者は、ボラヌイジル基導入ユニット **1** を用いて、双性イオン型トリアリールメチリウム塩 **2** およびアクリジニウム塩 **3** を合成し、ボラヌイジル基の導入により分光学的物性にどのような変化を及ぼすかについて検討を行った。その結果、どちらの化合物においても、溶媒の極性が低くなるにつれ吸収波長が赤方偏移するという双性イオンに特徴的なソルバトクロミズムを示した。さらに、トリアリールメチリウム塩 **2** は外部刺激に応答した固体状態における色調の変化を、アクリジニウム塩 **3** は固体誘起発光を示すなどの機能が発現することを明らかにした。また、アクリジニウム塩 **3** の単結晶 X 線構造解析を行ったところ、その集積構造がイオン性相互作用により制御されていることが示唆された。これらの結果から、ボラヌイジル基導入により、新規な光化学特性および結晶中での集積構造の制御が可能になることを明らかにした。

3. ボラヌイジル基が置換したケイ素化学種の合成と反応性の検討

本章では、より高周期元素であるケイ素化学種に対してボラヌイジル基を導入し、ケイ素活性種の合成と反応性の検討を行なった。ボラヌイジル基を有するクロロシラン **4** に *N*-ヘテロ環状カルベン(NHC)を作用させると置換反応が効率よく進行し、イミダゾリオシラン **5** が生成することを明らかにした。この反応は、中性のクロロシラン類では見られない反応性であり、双性イオン形成が駆動力になっていることが示唆された。また、**5** に対し強塩基を作用させるとイミダゾリオ基の移動反応が進行し、アニオン性 NHC **6** が生成することを明らかにした。**6** の対カチオンは、結晶状態において、**1** の部分構造に特徴的な多座配位に加え NHC 部位からも配位を受けていることが明らかになった。これら一連の反応を他のシラン類に適応できれば、アニオン性 NHC の新たな合成手法の開発につながると考えられる。