

(続紙 1)

京都大学	博士 (理 学)	氏名	岩井 健人
論文題目	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)		
(論文内容の要旨)			
<p>近年、イオン性置換基の置換基効果を利用した分子の機能性発現に関する研究が盛んに行われている。イオン性置換基に期待される主な置換基効果として、置換基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およびその触媒的利用であった。これらの背景から申請者は、有機化合物や典型元素化合物を研究対象とし、イオン性置換基の導入による新規物性や反応性の開発を目的に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、化学的に安定なフッ素置換トリアリールボラヌイジル基を選定した。</p> <p>イオン性置換基による機能性分子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、新規なボラヌイジル基の導入ユニットとしてブロモフェニル[トリス(ペンタフルオロフェニル)]ボラート1を合成した。単結晶X線構造解析の結果、1が結晶状態においてサンドイッチ型の錯体を形成していることを明らかにした。また、1は実際に合成ユニットとして利用でき、リチウム-臭素交換反応によるアリールリチウム試薬の発生を経由した、ベンゾフェノンとの反応により、付加生成物である<i>p</i>-ボラヌイジルトリフェニルメタノール2の合成が可能である。さらに、2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の形成能が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。</p> <p>続いて申請者は、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3およびアクリジニウム塩4を合成し、その構造および分光学的特性の検証を行った。その結果、いずれの化合物も、溶媒の極性が低下するにつれ吸収帯が赤色シフトするという、双性イオン型色素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3は外部環境に応じた固体状態における色調の変化を、アクリジニウム塩4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。</p> <p>さらに申請者は、ボラヌイジル基を有するケイ素化学種の合成と反応性の検討を行なった。ボラヌイジル基を導入にしたクロロシラン5に<i>N</i>-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6が生成することを明らかにした。通常、中性のクロロシラン類とNHCとの反応では単に五配位シリカートを与えることが知られており、5の置換反応は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、6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 7が生成することを明らかにした。単結晶X線構造解析の結果、7の対カチオンは本ボラヌイジル部位に特徴的な配位様式に加えNHCからも配位を受けた、多座配位型の錯体を形成していることが明らかになった。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

イオン性置換基導入による機能性分子の開拓は、近年注目を集めている研究トピックである。これまで、イオン性置換基の電荷や対イオンとの相互作用を利用した、高機能な化合物が数多く報告されている。申請者はアニオン性置換基であるフッ素置換トリアリールボラヌイジル基に着目し、ボラヌイジル基の導入により有機化合物や典型元素化合物の新規機能の開発を行った。

ブロモフェニル[トリス(ペンタフルオロフェニル)]ボラート1から調整されるジアニオン性アリールリチウム種の活用により、ケトンやクロシランなどの求電子剤へ効率よくボラヌイジル基が導入できることを示した。アリールリチウム試薬の汎用性を鑑みれば、その合成化学的な利用価値は高いと考えられる。また、ボラート1が結晶状態において多点配位型のサンドイッチ錯体を形成することを発見した。このサンドイッチ構造ではボラート1のフルオロ基やフェニレン部位の弱い配位性相互作用が巧みに利用されており、これらの知見はボラート類の分子設計の指針として役立つと考えられる。また、このサンドイッチ型の錯体形成能は化学変換後の生成物においても発現することが確認されており、イオン対の配向性が制御可能であるという観点からも1は有用性の高い合成ユニットであるといえる。

ボラヌイジル基導入ユニット1を活用し、双性イオン型トリアリールメチリウム塩3とアクリジニウム塩4の合成しその構造や物性の評価を行なった。3と4は、いずれも双性イオン型の色素特有のソルバトクロミズムを発現した。また、3の単結晶X線構造解析の結果から、ボラヌイジル基が置換したベンゼン環上でのキノジメタン型の結合交替が確認された。これらの結果は、ボラヌイジル基の電子供与性を顕著に表しており、配位飽和なボラヌイジル基の電子的な置換基効果の理解に繋がる知見である。また、3や4がそれぞれ固体状態における色調の変化や固体誘起発光などの性質を発現することを報告した。これら固体状態における光化学的な特性の変化は、ボラヌイジル基導入により分子の集積構造が変化したことが鍵になっていると考えられ、ボラヌイジル基の置換基効果として、電子状態の変化のみならず集積構造の制御が可能であることを示している。

さらに申請者はボラヌイジル基を有するケイ素低配位化学種の合成を試みた。その過程において、ボラヌイジル基を有するクロシラン5にNHCを作用させることにより、無機塩の脱離を伴う求核置換反応が進行し双性イオン型のイミダゾリオシランが生成することを見出した。この反応では、対カチオンの相互作用およびエントロピー的に有利な双性イオン種が生成するといった要因が駆動力となっていると考えられ、ボラヌイジル基導入により発現した反応性であると結論づけることができる。また、本置換反応により得られたイミダゾリオシラン6に強塩基を作用させることで、分子内でのイミダゾリオ基の移動反応が進行し、多座配位型の配位場を有するアニオン性NHC7へ変換できることを示した。これら5から7に至る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、近年のアニオン性NHCの注目度を鑑みれば、その合成化学的な価値は高いと考えられる。

よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和3年1月19日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 年 月 日以降