

学位論文の要約

題目 Synthetic Studies on Heteraazulenes Containing a Heavy Group 14 Element as a Skeletal Element

(高周期 14 族元素を骨格構成元素として含むヘテラアズレン類の合成研究)

氏名 大城 卓

第 1 章. 序論

アズレンは五員環と七員環が縮環した 10π 電子系の非ベンゼン系芳香族化合物であり、その結晶は鮮やかな青色に呈色する。またそれぞれの環が芳香族性を有する 6π 電子構造のトロピリウムイオンとシクロペンタジエニルアニオンが縮環した構造とみなすこともできることから、中性分子でありながら大きく分極しているなど、構造異性体であるナフタレンをはじめとした他のベンゼン系芳香族化合物とは大きく異なる性質を示す。その修飾方法には、電子的擾動を与える置換基の導入や、アズレン骨格を基盤とした拡張 π 共役系の構築など種々の手法があるが、申請者は、その中でもアズレンの骨格構成炭素原子をヘテロ原子に核置換する方法に着目した。核置換アズレンとして、窒素を含むアザアズレン類が広く研究され、特徴的な機能を持つことが明らかになっている。しかし、その他のヘテロ元素の導入例はリン、酸素、硫黄を含むものに限られており、炭素と同族の高周期 14 族元素の導入例はなかった。申請者は博士後期課程において、ケイ素およびゲルマニウム核置換アズレン誘導体を安定な化合物として合成・単離し、その性質を明らかにすることを目的に研究を行った。対象化合物は、その極限構造として、非常に高反応性な高周期 14 族元素-炭素間二重結合を有することから、その安定化のためにかさ高い置換基の導入が必須であると考えられ、適切な前駆体の設計および合成手法の確立が重要な課題である。

第 2 章. 1-シラ-および 1-ゲルマアズレンの合成研究

アズレンの 1 位は電子密度が最も大きく、置換基導入および核置換の影響が最も顕著であることが知られている。申請者はアズレンの 1 位をケイ素およびゲルマニウムで核置換した 1-シラ-および 1-ゲルマアズレンを標的分子としその合成研究を行った。

その基本構造である含ケイ素およびゲルマニウム五員環と七員環の縮環構造構築のために、かさ高い置換基である Bbt(1,3-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl)基をもつ 1,2-ジプロモジメタレンが溶液中の熱解離することによりプロモメタリレン等価体として機能する性質に注目した。プロモメタリレンは 1,3-ブタジエン類との反応により、形式的に[1+4]環化付加した含ケイ素およびゲルマニウム五員環化合物を形成することが知られている。基質として 1-ビニルシクロヘプタ-1,3,5-トリエンを用いたところ、目的の基本構造をもつ化合物を

金属触媒や添加剤を用いることなく定量的に合成することに成功した。またケイ素の系では、[1+2]環化付加体である三員環化合物が初期生成物であること、その[1,3]シグマトロピー転位によって含ケイ素5員環化合物が形成することを実験的に明らかにした。ハロゲン置換の高周期14族元素二価化学種とジエン類との反応機構について、計算化学により提唱されている機構を実証するとともに、単離可能な三員環中間体からの環拡大過程を検証した重要な例となった。得られた化合物から1-ゲルマアズレン前駆体への誘導化およびゲルマニウム上に種々の脱離基を導入した化合物への高効率合成、さらに、ゲルマニウムの系においては、水素化リチウムアルミニウムや*N*-ヘテロ環状カルベン触媒による興味深い炭素-炭素二重結合の移動を伴う反応を見出した。

これまでの高周期14族元素芳香族化合物の合成を参考に、強塩基による脱ハロゲン化水素化反応を用いて1-ゲルマアズレンの合成検討を種々行ったが、その発生は確認できておらず、現在調査中である。

第3章. 2-ヘテラアズレンの合成研究

申請者は、1-シラ-および1-ゲルマアズレンの位置異性体である2-シラ-および2-ゲルマアズレンについてもその合成研究を行った。

前項の合成を参考にし、かさ高いBbt基をもつ1,2-ジプロモジメタレンより発生するブロモメタリレンの形式的[1+4]環化付加反応を鍵反応とした目的の縮環化合物の合成を行い、その化合物を2-シラ-および2-ゲルマアズレン前駆体へと誘導した。塩基による脱臭化水素反応を検討した結果、目的の2-ゲルマアズレンの合成に成功した。NMRおよび紫外可視吸収スペクトルの測定の結果、溶液中において2-ゲルマアズレンは単量体として観測されるが、固体状態では二量体を含む多量体として存在していることが示唆されている。そのNMRおよび理論計算による検証によって、第4周期14族元素であるゲルマニウムが組み込まれていながらも高い芳香族性を有していることを明らかにした。得られた2-ゲルマアズレンは、ヘキサンおよびベンゼン中で橙色に呈色しており、青色のアズレンとは対照的である。この2-ゲルマアズレンは可視光領域に肩を伴った強い吸収を示したが、これは可視光の長波長領域に弱く広い振動構造を伴った吸収を持つアズレンとは顕著に異なる。この違いは、ゲルマニウムに核置換したことで、2-ゲルマアズレンのHOMOがアズレンのHOMO-1に対応する分子軌道となったことに起因し、HOMO、LUMO間の軌道の重なりが大きくなったことで吸光度の増大が生じたためと考えられる。さらに、炭素に比べてその電気陰性度が小さく、より陽性なゲルマニウムが核置換していることによって、母体アズレンの持つ特徴的な双極子モーメントは完全に打ち消されていることが明らかとなった。ケイ素類縁体に関しても検討を行ったが、ゲルマニウム前駆体合成と同様の条件下では複雑な反応混合物を与え、その合成には至っていない。