

(続紙 1)

京都大学	博士 (理学)	氏名	大城 卓
論文題目	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)		

(論文内容の要旨)

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、鮮やかな青色に呈色し、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芳香族化合物とは異なる性質を示す。その機能化を目的とした修飾方法には、電子的摂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が、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、高周期14族元素である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、その性質解明を目的に研究を行った。

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。かさ高い立体保護基をもつ1,2-ジブロモジメタレンが熱解離によりブロモメタリレン等価体として機能する性質およびそのジエン類との形式的[1+4]-環化付加反応に注目し、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、目的の環構造をもつ化合物が定量的に得られた。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[1+4]-環化付加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、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の置換基の高効率変換反応、前例の無い炭素-炭素二重結合の移動を伴う反応を見出した。

また申請者は、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。上記と同様に、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環骨格の構築を行い、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。得られた2-ゲルマアズレンは、青色のアズレンとは対照的に溶液中で橙色に呈色していた。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た。その理論計算による検証もあわせて、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。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。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

芳香族化合物の骨格炭素原子の高周期14族元素への核置換は広く研究され、その電子構造に対する特徴的な核置換効果が明らかにされてきている。しかし、導入が達成された中性芳香環はベンゼン系骨格に限られており、非ベンゼン系骨格への導入例はなかった。非ベンゼン系芳香族化合物は、ベンゼン系芳香族化合物とはその物性が大きく異なることが知られている。申請者は、非ベンゼン系芳香族化合物に対する高周期14族元素核置換効果を検証するとともに、その機能の拡張を目的として、ケイ素およびゲルマニウムで核置換したアズレン誘導体合成・単離およびその性質解明を行った。

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-ゲルマアズレンの合成研究では、標的分子の発生は確認できていないものの、その前駆体合成の過程で、種々の新規な知見を得た。具体的には、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において、ハロゲン置換のケイ素二価化学種とジエン類との[1+4]-環化付加の反応が、三員環中間体からの[1,3]-シグマトロピー転位による環拡大により進行することを初めて実験的に明らかにすることに成功し、計算化学により提唱されている機構が正しいことを実証した。また、ゲルマニウム上の置換基の高効率変換反応、*N*-ヘテロ環状カルベン触媒または水素化リチウムアルミニウムによる炭素-炭素二重結合の移動を伴う新規反応を見出した。

また申請者は、高周期元素の置換位置の異なる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い、そのうち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することを明らかにした。そのNMRおよび理論計算による検証によって、第4周期であるゲルマニウムが組み込まれていながらも母体のアズレンと同等の芳香族性を有していることを明らかにした。また得られた2-ゲルマアズレンは、溶液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った。ゲルマニウムに核置換したことで、HOMOおよびHOMO-1の軌道がアズレンとは入れ替わり、結果HOMO、LUMO間の軌道の重なりが大きくなったことで吸光度が増大し、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性質を示した。さらに、炭素に比べて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を理論計算によって明らかにした。

これら一連の結果は、核置換アズレンの化学の進展のみならず、高周期14族元素核置換の効果を広く理解する上で重要な知見を与えるものと言える。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4年1月18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