

学位論文の要約

題目 Studies on the Effects of the Introduction of Heavy Group 14 and 15 Elements on Conjugated Systems

(高周期 14 および 15 族元素の導入における共役系に対する影響の研究)

氏名 順井 裕太

第一章. 序論

共役系は化学において最も基礎的かつ重要な化合物の安定化効果のひとつであり、これまで多くの共役に伴う興味深い物性が報告されてきた。共役系はその共役の形式により σ 共役と π 共役に大別される。よく知られる π -共役は p 軌道などの結合と直交する軌道同士が π 方向に相互作用する形式であり、これにより安定化や HOMO-LUMO ギャップの減少が生じる。またポリシランに代表される高周期元素間の結合においては σ 共役が発現し、その空間的に広がった軌道が σ 方向に相互作用することで π 共役と類似した効果を与える。リンをはじめとした高周期元素はその大きく広がった軌道による影響の他にも、オクテット則に従わない超原子価状態をとりやすい性質があり、その特殊な結合状態は共役系に直接的ないしは間接的に影響を与えることが期待される。以上の観点から、申請者は博士後期課程において、高周期元素の中でも特にケイ素とリンの 2 つに着目し、これらの元素の導入によって共役系に大きな影響を与えることを指向した研究を行なった。

第二章. 非対称な Si_3 骨格を有するシクロトリシランのジアステレオ選択的合成

シクロトリシランは最も小さな環状ポリシランであり、その高い骨格の歪みやシリレン等価体としての反応性に興味を持たれ、研究されてきた化合物である。ポリシランの最も一般的で主要な合成法であるハロシランの還元的合成では、その重合度やジアステレオ選択制は置換基の選択に大きく依存し、選択的に単一のポリシランを合成するのは難しい。今回申請者は立体保護による安定性の確保とカラム精製に十分な副生成物間での極性の差を生むことを期待し、2,4,6-トリイソプロピルフェニル (Tip) 基と p -メトキシフェニル (Anis) 基を用いることにした。その結果、ジエチルエーテル中、対応するジプロモシランの還元により、*trans* 型のシクロトリシランが単一のジアステレオマーとして単離されることを見出した。また、このシクロトリシランのケイ素三員環は結晶中、溶液中ともに非対称に歪んだ特異な構造を有していることを明らかにした。シクロトリシランの骨格歪みは固体、

溶液、計算による気相中の最適化構造全てで見られることから分子間のパッキングに依らないことが明らかとなった。理論計算によりこの歪みは主に Tip 基の *o*-イソプロピル基と Anis 基のベンゼン環部分の間の分子内での立体的要因に由来することが示唆された。

第三章. ジアステレオ的に分離可能な1,2-ジクロロジシランの還元によるジシレン形成の機 構的解明

上記の合成手法において、溶媒を THF に変えてジブロモシランの還元を行うと、シクロトリシランの他に極めて不安定な化合物が得られることが分かった。捕捉反応と以下に述べる別途合成でのスペクトル解析により、この不安定化学種は対応するジシレンであることを明らかにした。このジシレンは 1,2-ジクロロジシランの還元においても合成可能であると考えられ、1,2-ジクロロジシランのジアステレオマーをそれぞれ単離できれば、それらの還元生成物の *E,Z*-選択性を調査することで、1,2-ジハロジシランの還元によるジシレン合成における反応機構を解明する実験事実が得られると期待される。そこで申請者は 1,2-ジクロロジシランの各ジアステレオマーをそれぞれ単一のジアステレオ生成物として単離し、それぞれについて個別に還元を行なった。その結果、いずれのジアステレオマーからも同一の *E,Z*-異性体を得られたことから、ハロゲンの脱離が協奏的な機構ではなく、置換基の入れ替わりを伴う段階的な機構で進行していることを実験的に明らかにした。また、理論計算によって得られた反転障壁から、置換基の入れ替わりは一電子還元が進行した後のジシランラジカル種において進行していることが示唆された。

第四章. フェニル置換ノルコロール-リン錯体の合成と物性解明

リンはオクテッド則に従った 3 価 3 配位の他にも、5 価 5 配位の高配位状態もとりうるため、ポルフィリノイド内部空孔にリン原子を導入することで、ピロール部位のイミン型構造をアミン型へと変化させ、間接的に π 共役系に大きな影響を与えることが期待される。申請者はジピリンを出発原料とした鑄型合成によりノルコロール-リン錯体を合成し、その物性を評価した。ごく最近忍久保らによって報告されたメトキシ置換のノルコロール-リン錯体と同様、今回のリン錯体は明確な芳香族性を示すことが明らかとなった。この結果から、ノルコロール-リン錯体の芳香族性の発現は、リン上の酸素による大きな電子的摂動に依るものではなく、リンの導入による本質的な磁氣的物性であることが明らかとなった。また、光学的物性においては芳香族性ポルフィリノイドに特徴的な Soret 帯と Q 帯に明確に分かれた吸収が観測された。フェニル置換のリン錯体として特徴的な性質は、Q 帯の方が Soret 帯よりも吸収強度が大きいことであり、これはリン上のフェニル基とメチル基の *o*-メチル基の間の回転障害により対称性が低下したことによる影響であることが示唆される。