

( 続紙 1 )

京都大学	博士 ( 理学 )	氏名	順井 裕太
論文題目	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)		
(論文内容の要旨)			
<p>共役は化学において最も基礎的かつ重要な安定化効果の一つであり、これまで数多く興味深い物性を有する共役系化合物が合成されてきた。有機分子における主要な共役系はその共役の形式により <math>\sigma</math> 共役と <math>\pi</math> 共役に大別される。よく知られる <math>\pi</math> 共役は結合面と直交する軌道同士が結合に沿った方向に相互作用する形式であり、これにより顕著な安定化や吸収の長波長シフトが生じる。また <math>\sigma</math> 共役は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しばしば見られる概念であり、その空間的に広がった軌道が結合方向へ相互作用することで <math>\pi</math> 共役と類似した効果を与えるため、典型元素化学において重要な相互作用として広く研究がなされてきた。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、高周期典型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。</p> <p>申請者は最も小さな <math>\sigma</math> 共役系分子の一つであるシクロトリシラン骨格を含む新規化合物をジアステレオ選択的かつ環サイズ選択的に合成し、その物性について評価した。その結果、溶液中・固体中ともに非対称に歪んだ特異なケイ素三員環骨格を有していることを見出した。理論計算による解析からケイ素三員環の歪みは置換基間の分子内立体反発の影響であると結論づけられた。</p> <p>また申請者は、シクロトリシランの合成においても得られているケイ素-ケイ素二重結合化合物であるジシレンに焦点を当て、そのケイ素-ケイ素二重結合の形成に関して機構的な解析を行なった。ジシレンの前駆体となるジアステレオメリックなジシランに非プロトン性の極性アリール基である <i>p</i>-メトキシフェニル基を導入したことで、極性による各ジアステレオマーの分離を可能とした。得られた1,2-ジクロロジシランの各ジアステレオマーを個別に還元し、生成するジシレンの <i>E, Z</i> 選択性を調査した。その結果、両ジアステレオマーからも同一の <i>E, Z</i> 異性体が得られたことから、還元におけるハロゲンの脱離は、段階的な機構で進行していることを明らかにした。</p> <p>申請者は <math>\pi</math> 共役系分子に高周期典型元素を導入する試みの一つとして、一般的には反芳香族ポルフィリノイドとして知られるノルコロールのフェニル置換リン錯体の合成を、テンプレート合成により達成した。内部空孔へのリン原子の導入により、ピロール部位が全てアミン型となる <math>18\pi</math> 共役系の寄与が大きくなり、芳香族性を発現することを見出した。ごく最近独立に研究されていた忍久保らのメトキシ置換リン錯体でも芳香族性の発現が報告されていることから、芳香族性はリン上の置換基に依らないノルコロール-リン錯体の本質的な性質であると考えられる。また、光学的物性においては芳香族ポルフィリノイドに特徴的な Soret 帯と Q 帯が観測されたが、忍久保らのメトキシ置換リン錯体と異なり、長波長側の Q 帯が最も強い吸収帯で全体的に長波長シフトした特異な吸収スペクトルを与えることを見出した。</p>			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

共役系に高周期典型元素を組み込む取り組みは、機能性分子の合成において広く活用されている共役系分子に新規な物性をもたらす手法として注目を集めている。これら含高周期典型元素化合物においては、組み込む場合の結合様式によってそれぞれ特有の物性が発現すると期待される。例えば多重結合の構成原子として組み込んだ低配位状態では、第2周期の元素間の結合と比べてエネルギー準位の高いHOMO及び低いLUMOを有し、HOMO-LUMOギャップは著しく小さくなる。一方高配位状態の典型元素錯体においては超原子価の結合によって遷移金属錯体に似通った配座を取りうるが、その結合は共有結合性が大きく、遷移金属錯体とは異なる特異な物性の発現が期待される。申請者は高周期典型元素を共役系に組み込む観点から、各種含ケイ素化合物及びリン化合物の合成を行なった。

申請者は、最小の $\sigma$ 共役系化合物として知られるシクロトリシラン骨格を有する新規化合物のジアステレオ・環サイズ選択的な合成を達成した。オリゴシランの還元的合成においては、しばしばジアステレオ選択性や環サイズ選択性が発現しないが、今回のシクロトリシラン合成で見られた *trans* 選択性は *E* 型ジシレンが準安定に存在することが影響していると考えられる。また単離されたシクロトリシランは非対称なケイ素三員環骨格を有した興味深い化合物であることを見出した。

また申請者は、シクロトリシランの合成においても得られているケイ素-ケイ素二重結合化合物のジシレンに着目し、1,2-ジハロジシランの還元におけるケイ素-ケイ素二重結合の形成機構について解析を行なった。ジシレンの合成法として最も一般的な手法であるジハロシランの還元は、数多くのジシレンがこの手法により合成されているにも関わらず、その反応機構については未解明である。そこでジシレンの合成法かつジハロシランの還元機構の素反応とみなせる1,2-ジハロジシランの還元を、ジアステレオメリックなジシランについて行い、その *E*, *Z* 選択性から反応機構についての実験的な知見を見出した。実験の結果、還元に伴うハロゲンの脱離は段階的な機構で進行していることが示唆されている。この結果はこれまで広く利用されていながらも未解明であった反応機構を明らかとする端緒となる発見である。

さらに申請者は、 $\pi$ 共役に高周期典型元素が与える影響を調査するため、ポルフィリノイドに対してリン原子を組み込んだ、新規なノルコロール-リン錯体の合成に取り組み、その物性について評価した。その結果、合成されたノルコロール-リン錯体はリン原子が形式的に5価となる  $18\pi$  共役系の寄与により、芳香族性が発現することを見出した。既報の例と理論計算によって、芳香族性はリン上の置換基に依存しないリン錯体の本質的な性質であることを見出した。また、Q帯が最も強く鋭い吸収帯となる特異な光学物性を示した。この結果はノルコロールのリン錯体の物性についてより普遍的に捉える観点から、重要な知見であるといえる。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