

氏名	なが ほらの よし 長 洞 記 嘉
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学位記番号	論 理 博 第 1498 号
学位授与の日付	平 成 20 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	Studies on the Construction of Novel π -Conjugated Materials Utilizing Unique Properties of Diphosphene Compounds (ジホスフェン化合物の特性を活かした新規 π 共役物質の構築に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 時 任 宣 博 教 授 林 民 生 教 授 大 須 賀 篤 弘

論 文 内 容 の 要 旨

速度論的安定化の手法を用いた初めての安定なジホスフェンの合成以来、高周期15族元素間二重結合化合物（ジニクテンと総称）の化学が注目を集めており、ジホスフェン類に加え、ホスファアルセン、ジアルセンおよびホスファスチベン類が安定な化学種として合成・単離されている。既に申請者の所属する研究室では、有効な立体保護基である2,4,6-トリス [ビス (トリメチルシリル) メチル] フェニル基 (以下 Tbt 基と省略) および2,6-ビス [ビス (トリメチルシリル) メチル]-4-[トリス (トリメチルシリル) メチル] フェニル基 (以下 Bbt 基と省略) を用いることで、種々の安定な高周期15族元素間二重結合化合物の合成に成功し、それらの特異な構造や性質について報告している。この様に、基礎的な研究は十分に行われているものの、その特性を活かした機能・物性化学を指向した研究は非常に少なく今後の重要な課題である。申請者は、高周期15族元素間二重結合化合物の特性を活かした新規な酸化還元系を構築するために、Tbt および Bbt 基により安定化されたフェロセニルジホスフェンおよびビス (ジホスフェニル) フェロセン類の合成および性質の解明を行った。

まず、フェロセニルジホスフェンの合成とその性質の解明を検討した。フェロセニルジクロロホスフィンに対し、Tbt 基を有するリチウムホスフィドを反応させ、引き続き、塩基を作用させたところ、フェロセニルジホスフェンが高収率で得られた。この化合物は182℃の融点を有する安定な紫色結晶であった。フェロセニルジホスフェンの重ベンゼン中における³¹P NMRでは、低磁場領域に (E)-ジホスフェンに特徴的なシグナルが観測され、その結合定数はこれまでに報告された (E)-ジアリールジホスフェン類の値より幾分か小さいものであった。この結果は、溶液中において分極した共鳴構造の寄与の存在を示唆している。一方、結晶構造解析の結果、フェロセニルジホスフェンのリン-リン結合長はこれまでに報告されたリン-リン二重結合長の範囲内にあることが明らかになった。さらに、紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、特徴的な3つの吸収極大が観測され、この結果は理論計算からも支持された。以上より、適切な立体保護基を導入することでジホスフェン部位と他の電子系を組み合わせた新規化合物の合成および単離が可能になることが見出された。

次に、フェロセニルジホスフェンと同様の合成経路により、Tbt および Bbt 基を立体保護基として有するビス (ジホスフェニル) フェロセン類を合成することにも成功した。これらはいずれも安定な紫色の結晶性物質であった。単結晶 X線結晶構造解析の結果、ビス (ジホスフェニル) フェロセン類のリン-リン結合長はこれまでに報告されたリン-リン二重結合長の範囲内にあることが判った。ビス (ジホスフェニル) フェロセン類の電気化学的挙動を評価したところ、分子内の二つのジホスフェン部位に由来する段階的な二つの可逆な還元波が観測された。これは、フェロセン部位を介した二つのジホスフェン部位間の相互作用の存在を示唆する結果と考えられる。さらに、Bbt 基を有するビス (ジホスフェニル) フェロセンと6族金属カルボニル錯体との配位子交換反応について検討を行った。各種スペクトル解析の結果、この反応で生成した新規な錯体の二つのジホスフェン部位はともに η 配座であり、フェロセン側のリン原子が6族金属に二座配位していることが判った。以上の結果、速度論的安定化の手法を用いることで新規な d- π 電子系化合物の合成に初めて成功した。さらにこれらの一連の新規化合物の反応性を明らかにした。

本研究により、これまで基礎化学的な面からの研究対象として注目されてきたジニクテン類の化学を、新規物性・機能の開拓の面からの研究対象として展開する上で非常に重要な知見を得た。

論文審査の結果の要旨

速度論的安定化の手法を用いた初めての安定なジホスフェンの合成以来、高周期15族元素間二重結合の化学が注目を集めており、ジホスフェン類に加えホスファールセン、ジアルセンおよびホスファスチベン類が安定な化学種として合成・単離され、種々の安定な高周期15族元素間二重結合化合物（ジニクテン類と総称）の合成も達成され、それらの特異な構造や性質が報告されている。しかしながら、ジニクテン類に関する基礎的な研究成果はかなり蓄積されつつあるものの、その特性を活かした機能・物性化学を指向した研究は非常に少ない。申請者は本研究において、高周期15族元素間二重結合化合物の特性を活かした新規な酸化還元系の構築を目的とし、速度論的に安定化されたフェロセニルジホスフェンおよびビス（ジホスフェニル）フェロセン類の合成を行い、それらの特異な構造および性質の解明を行った。

まず、フェロセニルジホスフェンの合成とその性質の解明を検討した。フェロセニルジクロロホスフィンに対し、Tbt基を有するリチウムホスフィドを反応させ、引き続き塩基との反応を行うことで、フェロセニルジホスフェンを182℃の融点を有する安定な紫色結晶として高収率で得た。フェロセニルジホスフェンの重ベンゼン中における³¹P NMRでは、低磁場領域に(E)-ジホスフェンに特徴的なシグナルを観測し、その結合定数がこれまでに報告された(E)-ジアリールジホスフェン類の値より幾分か小さいことを明らかにした。この結果は、溶液中において分極した共鳴構造の寄与の存在を示唆している。一方、X線結晶構造解析ではフェロセニルジホスフェンのリン-リン結合長がこれまでに報告されたリン-リン二重結合長の範囲内にあることを、また紫外可視吸収スペクトル測定ではこの系に特徴的な3つの吸収極大を観測した。これらの結果は理論計算からも支持された。以上より、適切な立体保護基を導入することでジホスフェン部位と他の電子系を組み合わせた新規化合物の合成および単離が可能であることを実証した。

次に、フェロセニルジホスフェンと同様の合成経路を用い、TbtおよびBbt基を立体保護基とするビス（ジホスフェニル）フェロセン類を安定な紫色の結晶性物質として合成・単離することにも成功し、単結晶X線結晶構造解析によりビス（ジホスフェニル）フェロセン類のリン-リン結合長もまたこれまでに報告されたリン-リン二重結合長の範囲内にあることを明らかにした。さらに、ビス（ジホスフェニル）フェロセン類の電気化学的挙動の評価研究を行い、分子内の二つのジホスフェン部位に由来する段階的な二つの可逆な還元波の観測に成功した。これは、フェロセン部位を介した二つのジホスフェン部位間の相互作用の存在を示唆する結果と考えられ、非常に重要な知見である。さらに、Bbt基を有するビス（ジホスフェニル）フェロセンと6族金属カルボニル錯体との配位子交換反応について検討を行った。各種スペクトル解析の結果、この反応で生成した新規な錯体はジホスフェン部位がZ配座であり、フェロセン側の二つのリン原子が6族金属に二座配位していることを解明した。以上の結果、速度論的安定化の手法を用いることで新規なd-π電子系化合物の合成に初めて成功した。さらに、これらの一連の新規化合物の特異な反応性についても詳細に検討を加えた。

本研究の成果は、これまで基礎化学的な面からの研究対象として注目されてきたジニクテン類の化学を、新規物性・機能の開拓の面からの研究対象として展開する上で非常に重要である。

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、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。