

氏名	あき やま せい じ 秋 山 誠 治
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 1973 号
学位授与の日付	平 成 12 年 5 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 物 質 エ ネ ル ギ ー 化 学 専 攻
学位論文題目	The Properties Control Based on the Coordination Number of Main Group Elements (典型元素の配位数に基づく物性制御)
論文調査委員	(主 査) 教 授 玉 尾 皓 平 教 授 小 松 紘 一 教 授 吉 田 潤 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、パイ共役電子系の物性修飾の方法論として、典型元素の配位数に基づく物性制御という新しい概念を導入し、パイ共役置換基をもつ種々の新規有機典型元素化合物の創成と機能発現について論じたものである。具体的には、オリゴ(フェロセニルシラン)および13族—15族元素を含むトリアントリル置換典型元素化合物を新たに設計、合成し、典型元素の配位数と物性との相関について詳細に検討している。本論文は7章から構成されている。

第1章では、KF/[2.2.2]cryptandをフッ素化剤に用いた高配位シリカート類の簡便な新規合成法の開発に成功している。この手法は、従来法では合成困難であったトリオルガノシリカートも潮解性の少ない固体として安定に単離できるなどの利点をもつ。この手法の開発により、以下に述べる高配位シリカート類の物性研究が可能となった。

第2章では、オリゴ(フェロセニルシラン)を用いて、ケイ素原子の高配位化による電気化学特性の制御について述べている。種々のオリゴ(フェロセニルシラン)および相当するシリカートの酸化還元電位の比較から、ケイ素原子の高配位化により、フェロセニル基の酸化電位が低下すること、およびフェロセニル基間の相互作用が摂動をうけることを明らかにしている。これらの結果は、ケイ素の配位数変化に伴う構造的および電子的摂動により、電気化学特性の制御が可能であることを示している。

第3章では、14族トリアントリル置換典型元素化合物であるトリアントリルシラン類の合成とその諸物性について検討している。ジアントリルジフルオロシランを鍵化合物に用いた合成ルートにより、四塩化ケイ素から出発して3段階でトリアントリルフルオロシランを合成し、さらに、種々の求核剤との反応により一連のトリアントリルシラン誘導体へと誘導している。これらの化合物が、3つのアントリル基間の through-space 相互作用により、アントラセンに比べて20nm以上長波長に吸収をもつことや蛍光の量子収率が約10分の1に低下するなどの特異な光物性を示すことを明らかにしている。

第4章では、トリアントリルフルオロシランからトリアントリルジフルオロシリカートへの配位数変化に伴う構造および光物性変化について述べている。トリアントリルフルオロシランとフッ化物イオンの反応により対応するシリカートを高収率で得ている。両者のX線結晶構造の比較から、四配位四面体構造から五配位三方両錘型構造への変化に伴いアントリル基間の距離が増大することを明らかにしている。さらに、それぞれの紫外可視吸収および蛍光スペクトルの比較から、ケイ素原子の高配位化により吸収極大波長が約10nmの短波長シフトすること、さらには蛍光の量子収率が約20倍も増加することを見出している。この変化は他のアニオン種との反応では見られず、トリアントリルフルオロシランはフッ化物イオンの選択的蛍光センサーとして機能するといえる。

第5章では、13族類縁体であるトリアントリルボランを基本骨格とする種々の含ホウ素パイ電子系化合物の合成とその諸物性について検討している。アリール金属化合物とBF₃OEt₂との段階的な反応により一連のトリアントリルボラン誘導体の合成に成功している。さらに、これらの化合物が、ホウ素の空のp軌道を介したパイ共役の拡張により紫外可視吸収スペクトルにおける長波長吸収や低い還元電位などの特異な物性を示すことを明らかにしている。

第6章では、第5章で合成したトリアントリルボランからトリアントリルフルオロボレートへの変化に伴う光物性変化について述べている。トリアントリルボランはフッ化物イオンと反応し、対応するフルオロボレートを形成する。トリアントリルボランの特徴的な長波長領域の吸収は、フルオロボレートになることにより完全に消失し、アントラセン由来の新たな吸収が短波長領域に現れることを見出ししている。この変化は橙色から無色への変化として視覚的に確認が可能でありまた、塩化物イオンやフッ化物イオン等の他のアニオン種を用いた場合にはまったく変化を示さないことから、トリアントリルボランの場合には、フッ化物イオンに対する選択的な変色センサーとして機能することを明らかにしている。

第7章では、15族類縁体であるトリアントリルリン化合物の配位数—物性相関について述べている。既知化合物であるトリアントリルホスフィンから、相当するメチルホスホニウム塩、ホスフィンオキサイド、およびジフルオロホスホランへと誘導し、それらの構造および光物性について詳細に比較検討している。その結果、トリアントリルリン化合物の場合には、アントラセン部位の蛍光特性がリン原子の配位数に大きく依存し、リン上の非共有電子対の有無とアントリル基間の配向により2段階に制御可能であることを明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、 π 共役電子系の修飾の方法論として、典型元素の配位数に基づく物性制御という新しい概念を導入し、 π 共役置換基をもつ種々の新規有機典型元素化合物の創製と機能発現について論じたものである。具体的には、オリゴ（フェロセニルシラン）および13族—15族元素を含むトリアントリル置換典型元素化合物を新たに設計、合成し、典型元素の配位数と物性との相関について詳細に検討している。主な成果は次の通りである。

1. フッ化カリウム/クリプタンドをフッ素化剤として用いた高配位シリカート類の簡便な新規合成法の開発に成功した。
2. オリゴ（フェロセニルシラン）を用いて、ケイ素の配位数変化に伴う構造的および電子的摂動によりその電気化学特性の制御が可能であることを示した。
3. 14族トリアントリル置換典型元素化合物であるトリアントリルシラン類を合成し、ケイ素原子の高配位化に伴う構造変化により、蛍光強度が大幅に増大することを見いだした。
4. 13族類縁体であるトリアントリルボランを基本骨格とする種々の含ホウ素 π 電子系化合物を合成し、ホウ素の空のp軌道を介した π 共役の特異性を明らかにした。さらに、それらが、フッ化物イオンの取り込みにより顕著な紫外可視吸収特性の変化を示し、視覚的に認識可能なフッ化物イオンの変色センサーとして機能することを示した。
5. 15族類縁体であるトリアントリルリン化合物の光物性について検討し、リン原子の配位数に大きく依存した蛍光特性を示すことを見いだした。

以上、要するに、本論文では、ホウ素、ケイ素、リンを含む種々の有機典型元素化合物を用いて、それぞれの元素に特異な物性修飾・制御の様式を明らかにしている。その成果は、今後の機能性有機典型元素化合物の構築のための指針として、学術上、応用上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成12年3月21日、論文内容とそれに関連した試問を行った結果、合格と認めた。