

氏 名	辻 勇 人
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2053 号
学位授与の日付	平成 13 年 3 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	Syntheses and Photophysical Properties of Oligosilanes Conformationally Constrained by Methylene Tethers (メチレン鎖より立体配座を制御されたオリゴシランの合成と光物性)
論文調査委員	(主 査) 教 授 玉 尾 皓 平 教 授 小 松 紘 一 教 授 檜 山 爲 次 郎

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は σ 共役化合物であるポリシランの光物性の立体配座依存性を実験的に検証することを目的として、双環構造を有するジシランを構成単位に用いて立体配座が制御されたオリゴシランを合成し、構造と光物性の相関について詳細な解析をおこなった結果をまとめたものである。本論文は6章から成っている。

第1章は導入部として、現在までにおこなわれたポリシランまたはオリゴシランの σ 共役に関する研究の概要と未解決点が述べられており、本論文で述べられる研究の位置づけをなすものである。

第2章では、これまで制御が困難であった *ortho* や *anti* 配座をはじめとする、立体配座が制御された5種類のテトラシランと、3種類のヘキサシランの合成、およびそれらのUV吸収などの諸物性について述べており、 σ 共役の立体配座依存性を実験的に検証している。X線結晶構造解析により構造決定がなされた化合物のUV吸収スペクトルを観測し、構造と吸収の相関関係についての検討をおこなった。特に *ortho* 体についてはほぼ等しい強度の2つの吸収極大を観測し、*anti* 体については長波長領域に強い吸収極大を観測した。これらは理論計算の正しさを強く支持する重要な結果である。また、ヘキサシランのUV吸収スペクトルも測定し、アンチ配座の増加による吸収極大の長波長シフトと強度の増大を確認している。また第2章では同時に、炭素求核種によるケイ素原子上への置換反応におけるシアン化物の添加効果についても言及している。

第3章では、第2章で合成された立体配座が制御されたテトラシランの電子遷移スペクトルを測定している。室温および77KにおけるUV吸収スペクトル、77Kにおける発光スペクトル以外に、偏光を用いた測定により隠れた遷移または禁制遷移の検出を試みた。MCDでは興味深い現象を観測した。強いUV吸収をもつ *anti* 体はMCDを示さないのに対して、二面角が小さい *ortho* 体はUV吸収に相当するMCDを示し、また *syn* 体では対称性が異なる遷移は逆符号のMCDを示した。LDを測定し、遷移の対称性を議論している。以上の測定により、室温でのUV吸収スペクトルでは観測されなかった新たな遷移も確認し、理論で予測されたテトラシランの電子遷移の多くを実験的に観測している。

第4章では立体配座が固定された3種類 (*SAS*, *AAS*, *AEA*) のヘキサシランの電子遷移スペクトルを測定している。室温、77KにおけるUV吸収、発光、MCDおよびLDスペクトルを観測し、ヘキサシランの電子遷移を実験的に検証した。

第5章ではこれら立体配座を制御されたオリゴシランの構成単位であるジシランの反応性についての検討をおこなった。ケイ素上にフェニル基を有し、オリゴメチレン鎖による双環構造をもつジシランとリチウムと反応において、ペンタメチレン鎖を有するジシランからは、1,2-ジフェニル-1,1,2,2-テトラメチルジシランなどの通常のジシランと同様にケイ素—ケイ素結合が切断されて発生したケイ素アニオンが主に生成するが、テトラメチレン鎖を有するジシランからはフェニル基が脱離しジシラニルアニオンが生成するという特異性を見いだした。

第6章では3つのオリゴメチレン鎖を有するジシラン、すなわち1,(n+1)-ジシラ [n.n.n] プロペランの電子遷移および光電子スペクトルについて検討している。ジシラプロペラン類のUV吸収極大は通常のジシランよりも低波数(長波長)

シフトする。MCD スペクトルから、この吸収は縮重した空軌道への遷移によるものであると考えられ、これはヘキサメチルジシランなどにみられる遷移と同一である。光電子スペクトルの結果から、UV 吸収極大の低波数シフトは HOMO の不安定化によるものであり、それは環ひずみが原因であると考察している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、代表的な σ 共役化合物であるポリシランのケイ素主鎖の構造と光物性との相関を実験的に検証することを目的とし、立体配座が制御されたオリゴシランの合成および構造決定と、それらの光物性について論じたものである。オリゴシランの立体配座を制御するにあたり、ペンタメチレン鎖を有するジシランを構成単位としている。主な成果は次の通りである。

1. 立体配座が *syn* および *anti* に固定された 2 種類のテトラシラン化合物を、立体特異的反応により大スケールで選択的に合成するルートを確立した。またそれらテトラシランの立体配座を X 線結晶構造解析により明らかにした。
2. クロロシランのメチル化において、シアン化物を添加することにより収率が向上するとともに、用いるシアン化物により置換反応における立体選択性が大きく変化することを発見した。
3. 立体配座が制御されたテトラシランの UV 吸収や MCDなどを測定することにより、光物性がケイ素主鎖の立体配座に大きく依存することを実験的に検証した。また、Michl らの理論計算による予測がこの結果と合致することを確認した。
4. 立体配座が制御されたヘキサシランの UV 吸収を測定することにより、*anti* 配座の追加が σ 共役の伸延に寄与することを明確に示した。
5. ケイ素上にフェニル基を有する双環性ジシランとリチウムの反応により、通常のジシランでみられる、ケイ素—ケイ素結合の切断によるケイ素アニオンの生成ではなく、ケイ素—フェニル結合の切断によるジシラニルアニオンが発生することを見いだした。
6. 三環性ジシランである、ジシラプロペラン類の電子スペクトルおよび光電子スペクトルを測定し、環歪みと電子状態の関係を明らかにした。

以上、本論文ではこれまで明確ではなかったケイ素主鎖の立体配座と光物性との相関関係を実験的に明らかにしている。その成果は、今後の含ケイ素ポリマーひいては σ 共役系化合物の構築のための基本的指針を与えるものであり、学術上、実際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13年2月19日、論文内容とそれに関連した事項について試問をおこなった結果、合格と認めた。