

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                             |     |         |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|---------|
| 京都大学                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 博 士 (理 学)                                                                                                                                                                                   | 氏 名 | 坂 上 訓 康 |
| 論文題目                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | Studies on the Construction of Novel d- $\pi$ Conjugated Systems Reflecting Unique Properties of Low-Coordinated Heavier Group 15 Elements<br>(低配位 15 族元素の特性を反映した新規な d- $\pi$ 共役系の構築に関する研究) |     |         |
| (論文内容の要旨)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                             |     |         |
| <p>2 つの遷移金属原子(M)を有機 <math>\pi</math> 電子共役スペーサーで架橋した d-<math>\pi</math> 電子共役系化合物は、機能性分子材料等の観点から注目されている。このような d-<math>\pi</math> 電子共役系化合物は、混合原子価化合物のモデル分子として重要であるのみならず、特異な機能発現が期待されている化合物群である。近年、2 つのフェロセンを炭素や窒素で架橋した <math>\text{Ph}(\text{Fc})\text{C}=\text{C}(\text{Fc})\text{Ph}</math> や <math>\text{FcN}=\text{NFc}</math> などが多数報告され、安定な多段階の酸化還元系であることが明らかにされたが、これまでの研究で用いられる <math>\pi</math> スペーサーは第 2 周期元素により構成されたもののみであり、遷移金属の d 電子レベルと第 2 周期元素 <math>\pi</math> 電子系との軌道レベルが大幅に異なることから、d-<math>\pi</math> 軌道間の相互作用はそれほど効果的ではなく、新規物性発現という観点からは分子設計に限界がある。一方、第 3 周期以降の高周期元素間二重結合化合物の <math>\pi</math> 結合は、第 2 周期元素の系よりも高い <math>\pi</math>、低い <math>\pi^*</math> レベルであり、遷移金属の d 軌道レベルに近い軌道レベルを持つ。このような高周期典型元素間多重結合化合物は、一般に非常に反応活性であり単離困難とされてきたが、近年では、適切な立体保護基を導入することで安定な化学種としての単離が可能になった。以上の観点から、二つのフェロセンユニットを高周期 14 族元素間二重結合で架橋したビス(フェロセニル)ジシレンおよびジゲルメンが合成・単離され、それらの性質が注目を集めている。一方、2 つのフェロセンを 15 族元素間二重結合で架橋した d-<math>\pi</math> 電子共役系を考えると、3 価二配位の 15 族元素は二重結合形成、フェロセニル基導入に加えて立体保護基導入ができず、二重結合部位の立体保護ができない。それゆえこれまでに 15 族元素 <math>\pi</math> 電子系で架橋された d-<math>\pi</math> 電子系化合物は報告例が無い。本研究では、一連の高周期 15 族元素間二重結合を架橋 <math>\pi</math> スペーサーとする新規な d-<math>\pi</math> 電子共役系を構築することを目的とし、フェロセニル部位の Cp 環上に置換基を修飾した新規なかさ高いフェロセニルユニットの設計・合成と、それを活用した一連の 1,2-ビス(フェロセニル)ジニクテンの合成・単離を検討した。これらビス(フェロセニル)ジニクテンの分子構造、物性、電気化学的特性を系統的に解明した。</p> <p>まず、Cp 環の 2 位と 5 位に 3,5-ジメチルフェニル基を修飾した新規なかさ高いフェロセンユニット(<math>\text{Fc}^*\text{I}</math>)を合成し、これを用いて目的の 1,2-ビス(フェロセニル)ジホスフェンを紫色の結晶として合成・単離することに成功した。サイクリックボルタンメトリー(CV)の測定では、還元側では 1 電子の可逆な酸化還元波が見られ(<math>E_{1/2} = -2.03 \text{ V}</math>)、対応するジアゼン化合物 <math>\text{FcN}=\text{NFc}</math> (<math>E_{1/2} = -2.32 \text{ V}</math>)より低い還元電位であった。一方、酸化側では、<math>+0.69, +1.03, +1.75 \text{ V}</math> に 1 電子、3 段階の酸化波が見られ、1 段階目の酸化波は可逆であり、その半端電位は <math>E_{1/2} = +0.55 \text{ V}</math> であった。初めの 2 段階の酸化波は二ヶ所の <math>\text{Fe}(\text{II})</math> から <math>\text{Fe}(\text{III})</math> への酸化であり、2 つのフェロセンの酸化波の差は <math>0.34 \text{ V}</math> であり、<math>\text{FcN}=\text{NFc}</math> (<math>0.21 \text{ V}</math>)よりも大きな値を示したことから、<math>\text{P}=\text{P}</math> は 2 つのフェロセンユニットを効果的に架橋する <math>\pi</math> スペーサーとして機能することが示唆された。</p> <p>更に、よりかさ高い 3,5-ジ(<i>t</i>-ブチル)フェニル基を導入した新規なフェロセニルユニット(<math>\text{Fc}^*</math>)を開発し、対応する 1,2-ビス(フェロセニル)ジスチベンおよびジビスムテンの合成・単離にも成功した。UV/Vis 測定の結果、両者とも <math>600 \text{ nm}</math> 付近に d-<math>\pi^*</math> 遷移に対応する吸収が見られた。また、CV 測定の結果から、還元側では <math>-1.27, -1.50 \text{ V}</math> にそれぞれ可逆な酸化還元波が見られ、<math>\text{Sb}=\text{Sb}</math> は LUMO が最も低く電子受容能に優れていることがわかった。酸化側では、いずれの場合にも 3 段階の可逆な酸化還元波が観測され、(<math>E_{1/2} = 0.28, 0.70, 1.00 \text{ V}(\text{Sb}=\text{Sb}), E_{1/2} = 0.09, 0.57, 0.82 \text{ V}(\text{Bi}=\text{Bi})</math>)、フェロセン部位に加え、<math>\text{E}=\text{E}</math> 二重結合部位も可逆に酸化されることがわかった。この酸化電位から <math>\text{Bi}=\text{Bi}</math> の系は最も酸化されやすく、電子供与体として機能する可能性を見出した。以上の様に、一連の新規な 1,2-ビス(フェロセニル)ジニクテンの合成に成功し、系統的な比較を行った結果、高周期 15 族元素間二重結合は効果的な <math>\pi</math> スペーサーとして機能し、それぞれの元素特性に応じた性質を持つことがわかった。</p> |                                                                                                                                                                                             |     |         |

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

2つの遷移金属原子(M)を有機 $\pi$ 電子共役スペーサーで架橋したd- $\pi$ 電子共役系化合物(M-( $\pi$ -共役系)-M)は、機能性分子材料等の観点から注目されているのみならず、混合原子価化合物の単純なモデル分子と見なすことができ、 $\pi$ スペーサーの機能を直接評価することができるだけでなく、その $\pi$ スペーサーのHOMO-LUMOギャップを反映した特異な機能発現が期待される。しかし、これまでの研究で用いられている $\pi$ 電子共役系は第2周期元素のもののみであり、新規物性発現を指向した新物質創製の観点からは分子設計に限界がある。一方、第3周期以降の高周期元素間二重結合化合物は、第2周期元素の系よりも $\pi$ - $\pi^*$ のエネルギーギャップが小さく、遷移金属の軌道レベルに近いフロンティア軌道レベルを持つことから、高周期典型元素特有の性質を活かした新奇な物性発現が期待される。

申請者は、一連の高周期15族元素間二重結合を架橋 $\pi$ スペーサーとする新規なd- $\pi$ 電子共役系を構築することを目的とし、Cp環上に置換基を修飾した新規なかさ高いフェロセンユニットの設計・合成と、それを活用した一連の安定な1,2-ビス(フェロセニル)ジニクテン類縁体の合成・単離を検討した。また、単離に成功した安定なビス(フェロセニル)ジニクテンの分子構造、物性、電気化学的特性を系統的に解明し、含高周期元素 $\pi$ 電子系に関する新たな知見を見出した。

まず、Cp環の2位と5位に3,5-ジメチルフェニル基を修飾した新規なかさ高いフェロセンユニット(Fc')を合成し、これを用いて目的の1,2-ビス(フェロセニル)ジホスフェンを紫色の結晶として合成・単離することに成功した。サイクリックボルタメトリー(CV)の測定により、還元側では対応するジアゼン化合物(FcN=NFc)より正にシフトした1電子の可逆な酸化還元波を観測した。また酸化側では、1電子、3段階の酸化波(1段階目の酸化波は可逆)を観測した。初めの2段階の酸化波は二ヶ所のFe(II)からFe(III)への酸化であり、3段階目はP=P部位に由来する酸化波であること、2つのフェロセンの酸化波の差( $\Delta E$ )は0.34 Vであり、FcN=NFc(0.21 V)よりも大きな値を示したことから、P=Pは2つのフェロセンユニットを効果的に架橋する $\pi$ スペーサーとして機能することを実証した。

更に、よりかさ高い3,5-ジ(*t*-ブチル)フェニル基をCp環上に修飾した新規なフェロセニルユニット(Fc\*)を合成し、よりかさ高い1,2-ビス(フェロセニル)ジホスフェンを合成した。さらに高周期15族元素であるアンチモン、ビスマス系へと研究対象を拡張、対応する1,2-ビス(フェロセニル)ジスチベンおよびジビスムテンの合成・単離にも成功し、同じフェロセニルユニットを持つリン、アンチモン、ビスマスの一連のビス(フェロセニル)ジニクテン類の合成・単離と系統的な性質の比較を行った。ジスチベン、ジビスムテンはCV測定において、還元側では-1.27, -1.50 Vにそれぞれ可逆な酸化還元波を観測し、Sb=Sbの系が最も電子受容能に優れていることを明らかにした。酸化側では、いずれの場合にも3段階の可逆な酸化還元波を観測し、( $E_{1/2}$  = 0.28, 0.70, 1.00 V(Sb=Sb),  $E_{1/2}$  = 0.09, 0.57, 0.82 V(Bi=Bi))、フェロセン部位に加え、E=E二重結合部位も可逆に酸化されることを実証した。また、この酸化波からBi=Biは最も酸化されやすく、電子供与体として機能する可能性を見出した。以上の様に、新規な1,2-ビス(フェロセニル)ジニクテン類の合成に成功し、系統的な比較を行った結果、高周期15族元素間二重結合は効果的な $\pi$ スペーサーとして機能し、それぞれの元素特性に応じた興味深い性質を持つことを明らかにした。

以上の結果から、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、平成25年1月15日に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。

要旨公開可能日： 年 月 日以降