

氏 名	金 仁 志
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	論 工 博 第 3390 号
学位授与の日付	平 成 10 年 11 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	Functionalized Siloles and Their Application to Polysiloles (官能性シロール及びポリシロールに関する研究)

(主査)

論文調査委員 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

新しいシグマーパイ電子系化合物の開発は、導電性材料、非線形光学材料、および有機EL材料などの有機機能性材料としての応用の可能性からこれまで多大なる関心を集めてきた。この分野の更なる発展には、概念的に新しい基本構造骨格の導入が不可欠である。本論文は、シロール（シラシクロペンタジエン）環を新しい構成単位として含む一連の新規シグマーパイ共役電子系の開発についての実験的および理論的研究の結果をまとめたものである。本論文は、序論および本論6章より構成されている。

序論では、シロールの特性についてふれ、本研究の背景、目的、および内容について概説している。

第1章では、ケイ素上に官能基をもつ1,1-二官能性シロールの効率的合成法の開発に成功している。すなわち、ジェチニルシランの分子内還元的環化反応によって得られる1,1-ジアミノシロールを鍵化合物に用いた官能基変換反応により、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲンなどの一連の官能基をもつシロールの合成を達成した。これは、1,1-二官能性シロールの初めての一般的合成法である。

第2章では、本論文の標的化合物の一つであるポリ（1,1-シロール）のモデル化合物であるオリゴ（1,1-シロール）の合成に取り組んでいる。第1章で得られた1,1-ジクロロシロールおよび1-モノクロロシロールを原料として用いることにより、二量体から四量体までのオリゴマーの合成を達成した。また、その結晶構造および光学特性についても考察している。

第3章では、さらに検討をすすめ、ポリ（1,1-シロール）の合成を達成している。1,1-ジクロロシロールのリチウムを用いたWurtz型カップリング反応により、分子量7,000ほどのポリマーを得ることに成功した。その同定は、¹Hおよび¹³C NMR, 固体²⁹Si NMR, およびIRスペクトルにより注意深くなされている。上記反応の際に環状六量体が副生成物として得られ、その特異な結晶構造についても明らかにされている。また、これらのポリマーおよび環状六量体の光学特性についても、オリゴマーとの比較という観点から検討がなされており、ケイ素鎖が長くなるに従い、その吸収および発光波長は長波長シフトすることが明らかとなった。さらに、ポリ（1,1-シロール）の特異な化学特性の一つとして、リチウムによる還元的分解反応の例も示されている。

第4章では、一連の1,1-二官能性シロールを合成し、その官能基の電子構造に及ぼす置換基効果について検討している。紫外可視吸収スペクトルにおいて、シロールの吸収極大はケイ素上の置換基の電子吸引力が増すほど、僅かではあるが長波長シフトする。理論計算を用いた検討により、ケイ素上の置換基はシロールの π 電子構造に大きく影響を与えることが明らかとなった。それは主に置換基の誘起効果によるものと考えられている。

第5章では、1,4-ジハロブタジエンの新しいone-pot合成法の開発と得られたジハロゲン化物からのシロールへの変換反応が述べられている。チタナシクロペンタジエンを中間体とする本手法により、1,4-ジハロブタジエンの容易な合成を可能にするとともに、従来法では困難であった2,3-無置換および2,3-縮環型1,4-ジハロブタジエンの合成も達

成している。また、本章で得られたシロール誘導体のいくつかは、第6章で述べられている2,5-二官能性シロール合成の原料となる有用なものである。

第6章では、ハロゲン化脱シリル化反応による2,5-ジハロシロールの合成とそれからのシロールニ量体ビシロールへの変換反応について述べられている。本論文のもう一つの標的化合物であるポリ(2,5-シロール)の合成には、3,4位に立体的に小さい置換基をもつ2,5-ジハロシロールの合成が必須である。第5章で得られた2,5-ジシリルシロールのハロゲン化脱シリル化反応により、3,4-ジアルキル-2,5-ジハロシロールの初めての合成が達成された。また、得られた2,5-ジハロシロールを用いて、ポリ(2,5-シロール)のモデル化合物であるピシロールの合成がなされ、その構造および光学特性についても考察がなされている。

論文審査の結果の要旨

有機機能性材料として重要なシグマーパイ共役電子系化合物の開発には、新しい基本構造骨格の導入が不可欠である、本論文は、シロール(シラシクロペンタジエン)環のケイ素上および2,5位に官能基をもつ一連の官能性シロールの合成法の開発と得られた官能性シロールを用いた含シロール新規シグマーパイ電子系の開発についての実験的および理論的研究の結果を纏めたものであり、得られた主な成果は以下の通りである。

1. ケイ素上に種々の官能基をもつ1,1-二官能性シロールの効率的な一般的合成法の開発に成功した。
2. ポリ(1,1-シロール)のモデル化合物であるオリゴ(1,1-シロール)の合成に成功し、その結晶構造および光学特性を明らかにした。
3. ジクロロシロールのWurtz型重縮合反応により、ポリ(1,1-シロール)およびシロール環状六量体を得ることに成功した。その特異な結晶構造および光学特性について明らかにするとともに、ポリ(1,1-シロール)の特異な化学特性も明らかにした。
4. 一連の1,1-二官能性シロールを合成し、官能基の光学特性および電子構造に及ぼす置換基効果を実験的および理論的に明らかにした。
5. チタナシクロペンタジエンを経由した1,4-ジハロブタジエンの新規合成法の開発に成功し、得られたジハロブタジエンからのシロール誘導体への変換反応を示した。
6. 2,5-ジシリルシロールのハロゲン化脱シリル化反応により、3,4-ジアルキル-2,5-ジハロシロールの初めての合成に成功し、また、得られた2,5-ジハロシロールを用いて、ポリ(2,5-シロール)のモデル化合物であるピシロールの合成を達成した。

以上、要するに、本論文は、これまで困難であった官能性シロールの一般的合成法を確立するとともに、種々の含シロールシグマーパイ電子系の合成とその特異な物性を明らかにしたものであり、今後の有機機能性材料の分子設計の指針となるいくつかの知見を含んでいる。その成果は、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10年10月26日、論文内容とそれに関する事項についての諮問をおこなった結果、合格と認めた。