

論文の要約

報告番号	甲 第 1056 号	氏名	藤田 雅大
学位論文題目	Investigation on σ -Orbital Interactions between Adjacent Heteroatoms in Polyselanylbenzenes as Platforms (多置換セラニルベンゼンをプラットフォームとした近接するヘテロ原子間における σ 軌道相互作用の解明)		
<p>有機化合物における電子の非局在化は、化学結合の形成や芳香族性と言った基本概念に直結する重要な振る舞いである。一般に、π結合が連結されることで発現するπ非局在系は広く議論されている。それに対し、σ対称性軌道の電子の非局在系としては、ナフタレンなどのアセン類をプラットフォームとする奇数電子結合の研究が代表的であるが、このような研究はいずれも直線的な原子間相互作用の研究にとどまっている。そこで本研究では、σ対称性軌道相互作用に関する新たな学理の構築を目指し、典型元素を環状に6つ配置した六置換ベンゼンをプラットフォームとして選定した。この化合物において、6つの典型元素の軌道がすべて相互作用すると、環状のσ対称性の軌道が形成される。このようなσ対称性の軌道に収まる電子が非局在化すれば、π電子系と同様に、芳香族性・反芳香族性といった性質を発現すると考えられる。本研究では、ヘキサキス(フェニルセラニル)ベンゼン (1)を鍵前駆体として設定し、環状のσ対称性軌道相互作用がもたらす特性の解明を目指した。</p> <p>まず、化合物1の二電子酸化反応を行い対応するジカチオン2を合成することに成功した。ジカチオン2は、6つのセレン原子上に10個の電子を有し、従来のHückel ($4n+2$) 則が適用されるならば、σ芳香族性を発現することが期待される。ジカチオン2のX線構造解析、固体^{13}C NMR及び理論計算により、この化合物がσ-芳香族性を有することを明らかにすることができた。</p> <p>次に、化合物1に有機リチウム試薬を作用させ、次いで典型元素試薬を作用させると、様々な典型元素置換基が置換した多置換セラニルベンゼン3が得られた。すなわち、化合物1のフェニルセラニル基が擬ハロゲンとして振る舞うことを見出すことができた。今回見出した合成手法は、多置換セラニルベンゼンをプラットフォームとした、あらゆるσ非局在電子系の構築を可能にする重要な反応であると考えられる。</p> <p>今回独自に見出した合成手法を用い、ホウ素置換基が導入した四置換セラニルベンゼン4を合成することに成功した。この化合物4は、2つのホウ素原子と4つのセレン原子上に計8個の電子を有し、従来のHückel $4n$則が適用されるならば、σ反芳香族性が発現することが期待される。この化合物のX線構造解析により、ホウ素原子が隣り合う二つのセレン原子から配位を受けた5配位状態を有していることが明らかとなった。また、化合物4は溶液中でも5配位状態を維持していることが^{11}B NMRにより明らかになった。さらに、理論計算により、6つの典型元素間に非局在化した分子軌道が存在することがわかり、また4のNICS値はベンゼンのNICS値よりも大きいことから、4がσ反芳香族性を有することが示唆された。</p> <p>典型元素置換基が多置換セラニルベンゼンに及ぼす影響を調べるため、化合物3の性質を調査した。化合物3の^{77}Se NMR、CV測定及び理論計算により、典型元素置換基の導入で化合物の特性を制御できることを見出すことができた。</p> <p>続いて、化合物1の1つのフェニルセラニル基がカチオン性シリル基に置換した化合物6の合成に成功した。この化合物6もまた、σ芳香族性を発現すると期待したが、理論計算ではσ芳香族性を発現しないことが示唆された。化合物6は高い反応性を有するLewis酸としても興味が抱かれたため、Lewis酸性の解明を行った。化合物6とトリフェニルホスフィンオキド (Ph_3PO)との反応後の^{31}P NMRでは、Ph_3POの化学シフト値より約22 ppm低磁場シフトしたシグナルが観測された。このことから、化合物6のLewis酸性は既知のシリリウムカチオンよりも弱いことが判明した。</p> <p>以上、本研究では、多置換セラニルベンゼンをプラットフォームとして、環状σ対称性軌道相互作用の解明をすることができた。</p>			