

氏名	谷川 智春
博士の専攻分野の名称	博士 (理学)
学位記号番号	博理工甲第 828 号
学位授与年月日	平成 23 年 3 月 23 日
学位授与の条件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目	Synthesis, Structures and Properties of Novel Heterasumanenes Containing Group14 and 16 Elements and their Related Compounds (14 及び 16 族元素を含む新規なヘテラスマネンとその関連化合物の合成、構造及び物性)
論文審査委員	委員長 教授 斎藤 雅一 委員 教授 石井 昭彦 委員 教授 若狭 雅信 委員 准教授 杉原 儀昭

論文の内容の要旨

1. 序論

コラヌレンを始めとする化合物はフラレーンフラグメントと呼ばれ、フラレーン全合成の鍵化合物としてもフラレーンの内側の情報を得るためのモデル化合物としても注目を集めている化合物群である。このうち、スマネンには分子内に3つのフルオレン骨格があり、この sp^3 炭素をヘテロ原子に置き換えヘテラフルオレン骨格に導くことは、 sp^2 炭素からなるほかのフラレーンフラグメントの骨格炭素をヘテロ原子に置き換えることに比べて容易である、と考えられる。一方、最近、ヘテロ原子が導入されたヘテラフルオレンが注目を集めている。例えば、窒素が導入されたカルバゾールの場合、その HOMO がフルオレンの HOMO に比べて上昇することが知られ、ケイ素が導入されたシラフルオレンの場合、その LUMO が下降することが知られており、これらの性質を活かした発光素子などの機能性分子が開発されている。また、硫黄が導入されたジベンゾチオフェンは、フルオレンとの共重合体を形成すると青色発光体となる例に代表されるように、機能性分子の構成単位として重要な役割を担っている。そこで、私は、機能性分子の構成単位として、さらにはヘテラフラレーンの部分構造として興味深い、ヘテラフルオレンを分子内に3つ有するヘテラスマネン (Chart 1) の系統的合成法の開発を目指した。このようなヘテラスマネンの合成研究は、これまでトリチアスマネン (Chart 1; X=Y=Z=S) の一例のみしか報告されていない²⁾。そこで、導入するヘテロ原子として、高周期 14 族元素を有する 9-メタラフルオレンの物性に注目してケイ素、ゲルマニウム、並びにスズを、また、これまでの研究との比較を見据えて硫黄原子を選択した。このような化合物には様々な興味のある物性が発現すると期待できるので、合成した分子の物性を探索することも目指した。



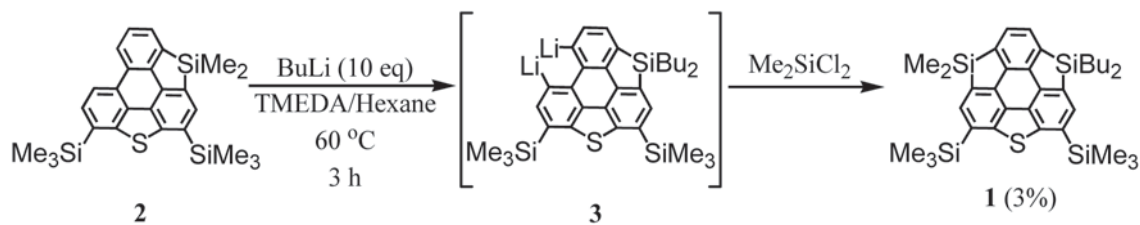
X, Y, Z =
Heteroatom
Functionalities

Chart 1

2. 合成

2-1. 硫黄と2つのケイ素を有するヘテラスマネンの合成

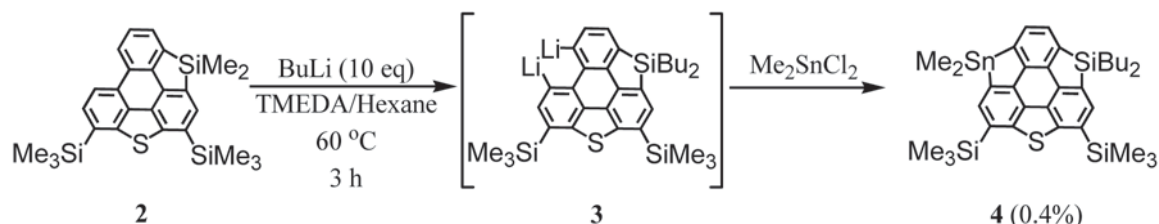
博士前期課程においてトリフェニレンの3つの湾内に硫黄と2つのケイ素が導入されたヘテラスマネン **1** の生成を質量分析スペクトルで確認した (Scheme 1)。そこで、博士後期課程の最初に、このヘテラスマネン **1** を単離し、その分子構造を X 線結晶構造解析により明らかにした。



Scheme 1

2-2. 3つの異なったヘテロ原子が導入されたヘテラスマネンの合成

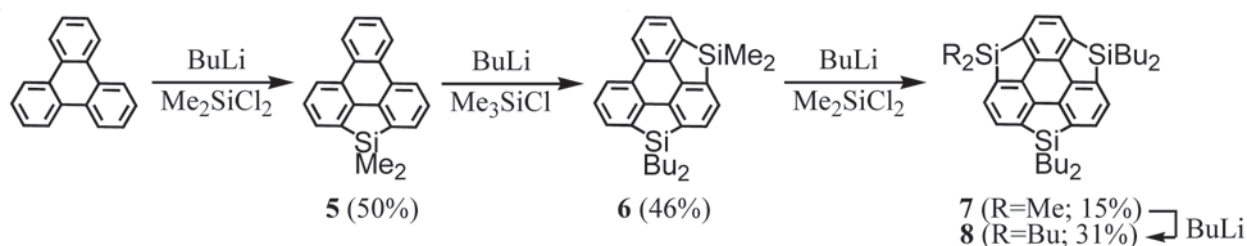
次に 2-1. の手法を応用し、ヘテラスマネンの例を増やすべく、トリフェニレンの3つの湾にすべて異なるヘテロ原子官能基を導入することを目指した。ヘキサン中、シロロトリフェニレノチオフェン **2** に TMEDA 存在下で 10 当量のブチルリチウムを作用させたところ、ジメチルシリレン部分のメチル基がブチル基に変換されたジリチオ体 **3** が発生した。この反応溶液にジクロロジメチルスタナンを作用させたところ、トリフェニレンの湾がケイ素、硫黄、スズの3つの異なるヘテロ原子で架橋された新規なヘテラスマネン **4** が得られた (収率 0.4%) (Scheme 2)。化合物 **4** の構造を NMR 及び質量分析により決定した。



Scheme 2

2-3. 3つとも同じヘテロ原子が導入されたヘテラスマネンの合成

硫黄原子の入ったヘテラスマネン **1**、**4** の合成には、保護基としてトリメチルシリル基の導入が必要であり、紫外可視吸収スペクトルや発光スペクトル、X 線結晶構造解析より、このトリメチルシリル基の構造や物性に与える影響が大きいことがわかった。従って、ヘテラスマネンの本質を見るためには、このトリメチルシリル基がないヘテラスマネンの合成が必要であると考えた。ヘキサン中、トリフェニレンに TMEDA と触媒量のシアン化銅存在下、4 当量のブチルリチウムを作用させ、続いてジクロロジメチルシランを作用させたところ、トリフェニレノシロール **5** が得られた (収率 50%)。次に、得られたトリフェニレノシロール **5** に 6 当量のブチルリチウムと TMEDA を作用させ、6 当量のクロロトリメチルシラン



Scheme 3

を加えたところ、トリフェニレノジシロール **6** が得られた (収率 46%)。さらに得られたトリフェニレノジシロール **6** に 10 当量のブチルリチウムと TMEDA を作用させ、触媒量のシアン化銅存在下、10 当量のジクロロジメチルシランを作用させたところ、トリシラスマネン **7** が得られた (収率 15%) (Scheme 3)。さらに、トリシラスマネン **7** に 10 当量のブチルリチウムを作用させたところ、ヘキサブチル体 **8** が得られた (収率 31%) (Scheme 3)。

さらに、同様な手法を用い、導入するヘテロ原子としてゲルマニウム及びスズの導入も検討し、トリゲルマスマネン **9**、トリフェニレノジスタノール **10** の合成に成功した (Chart 2)。

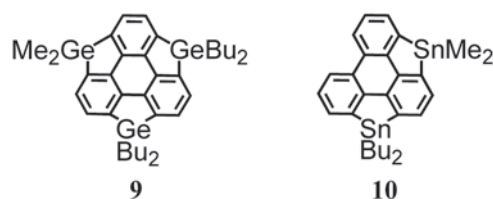


Chart 2

3. 物性探索

3-1. ヘテラスマネン **1** の結晶中における CH- π 相互作用

ヘテラスマネン **1** の X 線結晶構造解析を行ったところ、ごくわずかではあるが π 骨格が平面からずれていることがわかった。しかし、理論計算を用い、このヘテラスマネン **1** の構造最適化を行ったところ、平面構造が算出された。そこで、このわずかな違いがどのような影響によるものかを調べるため、結晶中のパッキング構造に注目したところ、トリメチルシリル基が隣の分子のベンゼン環の上に位置していることがわかった。この理由を明らかにすべく、弱い相互作用を見積もることができる M05-2X と呼ばれる計算法を用い、結晶構造を基に二分子のヘテラスマネンの構造最適化を行ったところ、トリメチルシリル基とベンゼン環の CH- π 相互作用のため、平面構造よりも湾曲した構造の方が安定であるということを明らかにした。

3-2. 新規なヘテロトリフェニレンの紫外可視吸収スペクトル及び発光スペクトル

トリフェニレンの湾内にケイ素官能基を 1 つ、2 つ、3 つもつ化合物が揃ったので、これらの紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、ケイ素官能基が増えるごとに、わずかではあるが吸収が長波長シフトしていることがわかった。また、発光スペクトルにおいても同様に、ケイ素官能基が増えるにつれ、長波長シフトしていることがわかった。ゲルマニウムの系においても、ケイ素の系と同様の傾向が観測された。

論文の審査結果の要旨

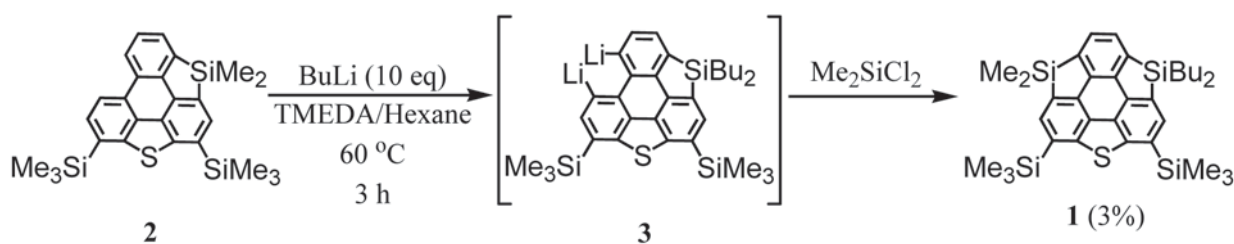
ごく最近合成された新しいタイプのフラレンフラグメントであるスマネンには分子内に3つのフルオレン骨格があり、この sp^3 炭素をヘテロ原子に置き換えヘテラフルオレン骨格に導くことは、 sp^2 炭素からなるコラヌレンに代表されるほかのフラレンフラグメントの骨格炭素をヘテロ原子に置き換えることに比べて容易である、と考えられる。

一方、最近、ヘテロ原子が導入されたヘテラフルオレンが注目を集めている。例えば、窒素が導入されたカルバゾールの場合、その HOMO がフルオレンの HOMO に比べて上昇することが知られ、ケイ素が導入されたシラフルオレンの場合、その LUMO が下降することが知られており、これらの性質を活かした発光素子などの機能性分子が開発されている。また、硫黄が導入されたジベンゾチオフェンは、フルオレンとの共重合体を形成すると青色発光体となる例に代表されるように、機能性分子の構成単位として重要な役割を担っている。

そこで発表者は、機能性分子の構成単位として、さらにはヘテラフラレンの部分構造として興味深い、ヘテラフルオレンを分子内に3つ有するヘテラスマネンの系統的合成法の開発を目指した。このようなヘテラスマネンの合成研究は、これまでトリチアスマネン一例のみしか報告されていない。そこで、導入するヘテロ原子として、高周期 14 族元素を有する 9-メタラフルオレンの物性に注目してケイ素、ゲルマニウム、並びにスズを、また、これまでの研究との比較を見据えて硫黄原子を選択した。このような化合物には様々な興味のある物性が発現すると期待できるので、合成した分子の物性を探索することも目指した。

1. 新しいヘテラスマネンの合成と結晶中での CH- π 相互作用による分子構造の歪み

発表者が博士前期課程に合成したヘテラスマネン **1** の分子構造を明らかにしたところ、結晶中ではわずかに歪んだ構造であることがわかった。理論計算により、この歪みが分子間の CH- π 相互作用によるものであることを明らかにした。

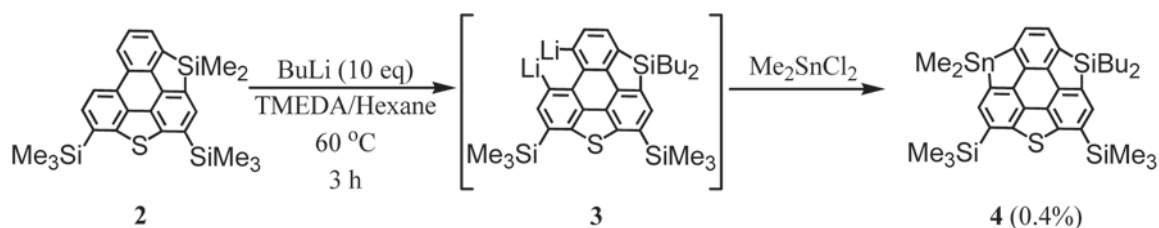


この成果は国際学術誌である *Tetrahedron Letters* に掲載され、発表者は、この成果を報告した日本化学会第 90 春季年会に於いて学生講演賞を受賞した。さらに、埼玉大学学生表彰を受けた。

2. 3つの異なったヘテロ原子が導入されたヘテラスマネンの合成

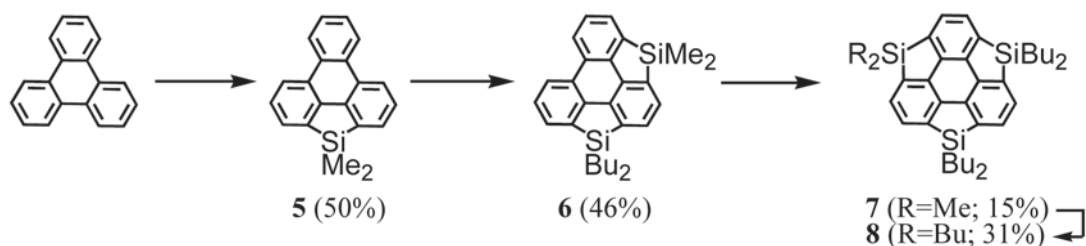
次にこの手法を応用し、ヘテラスマネンの例を増やすべく、トリフェニレンの3つの湾にすべて異なるヘテロ原子官能基を導入することを目指した。

ヘキサン中、シロロトリフェニレンチオフェン **2** に TMEDA 存在下で 10 当量のブチルリチウムを作用させて生じたジメチルシリレン部分のメチル基がブチル基に変換されたジリチオ体 **3** の反応溶液にジクロロジメチルスタンナンを作用させたところ、トリフェニレンの湾がケイ素、硫黄、スズの3つの異なるヘテロ原子で架橋された新規なヘテラスマネン **4** が得られた(収率 0.4%)。化合物 **4** の構造を NMR 及び質量分析により決定した。



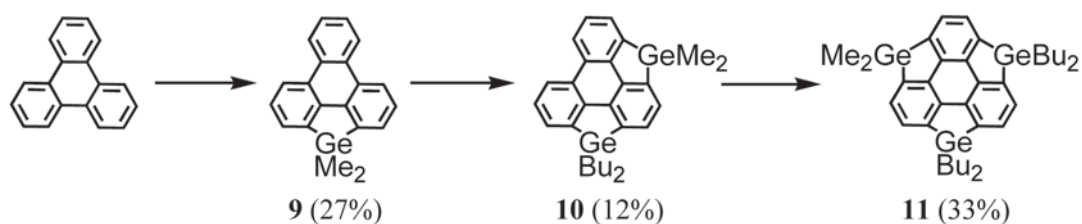
3. *exo* 炭素上に置換基を持たないヘテラスマネンの合成と物性の探索

ヘテラスマネン骨格の本質を知るために、*exo* 炭素上に置換基を持たないヘテラスマネンの合成を目指した。ヘキサン中、トリフェニレンに TMEDA と触媒量のシアン化銅存在下、4 当量のブチルリチウムを作用させ、続いてジクロロジメチルシランを作用させたところ、トリフェニレノシロール **5** が得られた (収率 50%)。次に、得られたトリフェニレノシロール **5** に 6 当量のブチルリチウムと TMEDA を作用させ、6 当量のクロロトリメチルシランを加えたところ、トリフェニレノジシロール **6** が得られた (収率 46%)。さらに得られたトリフェニレノジシロール **6** に 10 当量のブチルリチウムと TMEDA を作用させ、触媒量のシアン化銅存在下、10 当量のジクロロジメチルシランを作用させたところ、トリシラスマネン **7** が得られた (収率 15%) (Scheme 4)。さらに、トリシラスマネン **7** に 10 当量のブチルリチウムを作用させたところ、ヘキサブチル体 **8** が得られた (収率 31%)。



この成果は、発表者が筆頭著者となった論文として国際学術雑誌である *Organic and Biomolecular Chemistry* に掲載された。

さらに、同様な手法を用い、導入するヘテロ原子としてゲルマニウムの導入も検討したところ、トリフェニレノゲルモール **9**、トリフェニレノジゲルモール **10** 及びトリゲルマスマネン **11** の合成に成功した。



得られたヘテラスマネンの紫外・可視吸収スペクトル及び蛍光スペクトルを測定し、ヘテロ原子の数が変わるとにどのような変化があるのかを系統的に明らかにした。

一連の成果は、ここで述べたように既に国内外で高く評価されていることから、本学位論文は博士 (理学) の学位を授与するのに相応の論文と判断し、審査の結果を合格とした。