

# 論文審査の結果の要旨

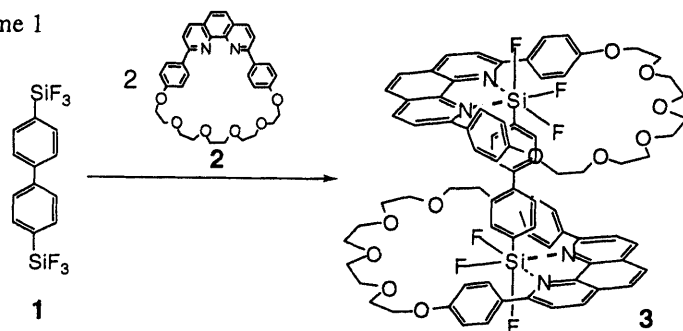
氏名 猿橋康一郎

本論文は三章からなり、第一章は序論、第二章は6配位ケイ素を活用した擬ロタキサン合成の検討、第三章は5配位ケイ素を活用した大環状化合物の合成について述べられている。

第一章では、近年めざましい進展を見せている超分子について、その基本的な定義から応用例までを、現在脚光を浴びつつあるナノテクノロジーにも関連づけて紹介するとともに、本研究で活用した高配位ケイ素を構造と反応性の面から解説し、その特性が超分子型ナノスケール分子構築に極めて有効であることを明確にしている。

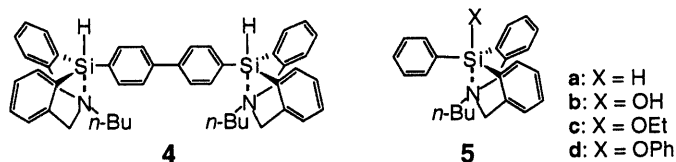
第二章では、6配位ケイ素化合物形成の際のケイ素原子と窒素原子間に生じる超原子価結合相互作用を駆動力とする、新規なロタキサン型錯体の合成について検討した結果を述べている。前半は、ロタキサンについての最近の研究例を紹介するとともに、擬 [2] ロタキサンの合成を検討し、その結果アセトニトリル溶液中でロタキサンが生成していることを示唆する結果を得ている。これをふまえて後半で軸分子を伸長させた擬 [3] ロタキサンの合成を検討している。具体的には、軸ユニットにフルオロシラン誘導体 **1**、環状配位子にフェナントロリン部位を組み込んだ環状ポリエーテル **2** を用いることにより、擬ロタキサン型錯体 **3** の合成について検討している (Scheme 1)。フルオロシラン誘導体 **1** の重クロロホルム溶液に、室温で環状配位子 **2** を2当量加えることで、反応溶液の色が速やかに黄色くなることを観察している。この反応混合物の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを測定し、**2** の大部分の芳香族プロトンの高磁場シフトを観測している。 $^{29}\text{Si}$  NMR においても、わずかながら高磁場シフトと四重線であったシグナルの幅広い一重線への変化を観測し、ケイ素の高配位化を支持する結果を得ている。また、**1** に対する **2** の濃度を0.3当量から5当量まで変化させ、**2** の当量の増加に基づく **2** のシグナルのブロードニングの緩和を観測している。一方、フルオロシラン **1** については、 $\text{SiF}_3$  基のオルト位のプロトンの化学シフトがメタ位のそれに比べて配位子 **2** の濃度に大きく依存し、**2** の当量が増加するにつれて高磁場シフトすることを明らかにしている。さらに  $^{19}\text{F}$  NMR では **2** の濃度上昇とともに、低磁場シフ

Scheme 1



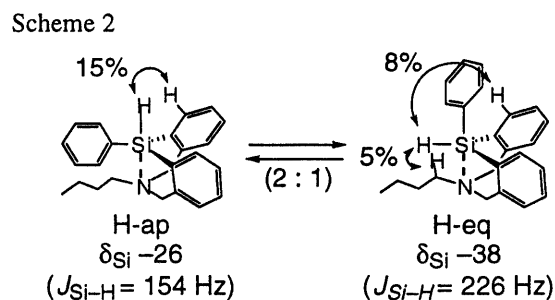
トとブロードニングを観測している。これらの現象は、擬ロタキサン型錯体 **3** の生成と合致している。系中に水が存在する場合の副生成物ではないことも確認しており、NMR のタイムスケールでは速い解離平衡が存在するものの、擬ロタキサン型錯体 **3** の生成が示唆される結果を得ている。

第三章では、5 配位ケイ素化合物の超原子価結合を活用したナノスケール大環状化合物を合成し、その構造を明らかにするとともに生成機構の解明についても



詳細に検討を行なっている。本研究で用いた高配位ケイ素は、分子内 N→Si 配位を有する 5 配位ケイ素化合物 **4** である。一般に、5 配位ケイ素化合物は三方両錐構造を有し、その軸方向の結合 (アピカル結合) は通常の共有結合よりも弱い 3 中心 4 電子結合となり、条件によっては結合の可逆的形成が可能である。また、**4** のケイ素原子におけるアピカル結合とエクアトリアル結合との間の角度は 90° に近い値に規定されると考えられ、スクエア型分子の構築に適している。**4** を用いた大環状化合物の合成を行うにあたり、まずモノシラン **5** (X = H, OR) の構造および反応性について検討し、窒素原子の分子内配位によって Si-X アピカル結合が効果的に活性化されていることを実験的に検証している。ヒドロシラン **5a** は、各種 VT NMR および NOE 実験より溶液中では水素原子がアピカルに位置する配座 (H-ap) とエクアトリアルに位置する配座 (H-eq) があり、前者が優勢であることを明らかにしている (Scheme 2)。

ヒドロシラン **5a** の X 線結晶構造解析の結果、結晶中で Si 原子は 5 配位状態をとり、Si-N の原子間距離は 2.516(2) Å と van der Waals 半径の和 3.65 Å よりも 1 Å 以上短いことを見い出している。また、水素原子がアピカルに位置していることも明らかにし、水素原子がアピカルに位置しているモノヒドロシランとしての初めての例を示している。このことは、溶液中において水素原子がアピカルに位置する配座が優勢に観測された結果と合致しており、芳香環の間の立体反発によるものと推定している。ヒドロシラン **4** の X 線構造解析においても、ほぼ同様の結果を得ている。次に、ヒドロシラン **5a** と水、エタノールおよびフェノールとの反応では、対応する置換生成物 **5b-d** を得、**5a** の Si-H 結合の開裂のしやすさを明らかにしている。さらに **5c** および **5d** に、それぞれフェノールおよびエタノールを過剰量添加することで、定量的な交換反応が起こることを見い出している。このような現象は、分子内配位のない Ph<sub>3</sub>SiH では観測されないことから、**5** において窒素原子の分子内配位によって Si-H 結合および Si-O 結合が効果的に活性化されていることを示す結果を得ている。

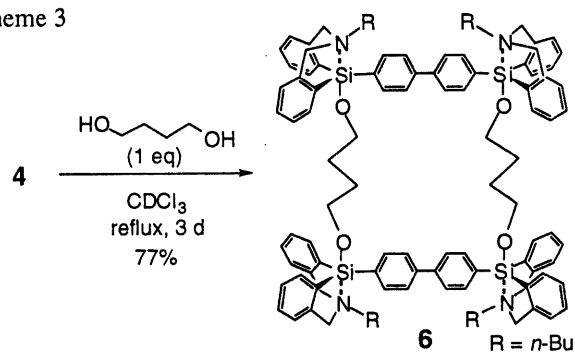


このことは、溶液中において水素原子がアピカルに位置する配座が優勢に観測された結果と合致しており、芳香環の間の立体反発によるものと推定している。ヒドロシラン **4** の X 線構造解析においても、ほぼ同様の結果を得ている。次に、ヒドロシラン **5a** と水、エタノールおよびフェノールとの反応では、対応する置換生成物 **5b-d** を得、**5a** の Si-H 結合の開裂のしやすさを明らかにしている。さらに **5c** および **5d** に、それぞれフェノールおよびエタノールを過剰量添加することで、定量的な交換反応が起こることを見い出している。このような現象は、分子内配位のない Ph<sub>3</sub>SiH では観測されないことから、**5** において窒素原子の分子内配位によって Si-H 結合および Si-O 結合が効果的に活性化されていることを示す結果を得ている。

次に、5 配位ケイ素を 2 個含む化合物 **4** と種々のジオールおよびトリオールを反応させ

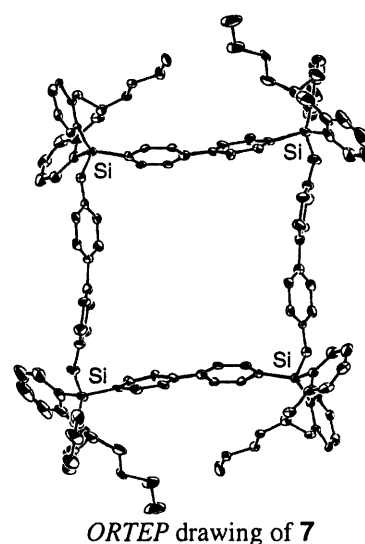
ることにより、新規なナノスケール大環状化合物の合成を検討している。**4** と1当量の1,4-ブタンジオールを重クロロホルム中で3日間加熱還流し、単離収率77%でスクエア型分子**6**を得ている (Scheme 3)。また<sup>1</sup>H NMRおよびGPCによる反応追跡の結果、**6**が生成する際には速度支配によって一旦ポリマーが形成された後に、ポリマーが閉環分解を繰り返すことで、熱力学支配によって**6**に収束していることを明らかにしている。ジオールとしてビフェニル-4,4'-ジオールを用いた場合にも、ポリマーの生成とともに、対応するスクエア型分子**7**を約30%の収率で得ている。**7**の単結晶について、X線構造解析を行ない、Siまわりはやや歪んだTBP構造をとっていること、11 Å×12 Åの内部空孔を有するほぼ長方形型の分子であることを明らかにしている。また、**4**に対して2/3当量の1,3,5-ベンゼントリオールを反応させ、三次元構造をもつプリズム型の分子を得ている。一方、**4**に対して1当量のベンゼントリオールを反応させた場合には、スクエア型分子を主生成物として得ている。さらに、スクエア型分子**6**にビフェニル-4,4'-ジオールを添加することによるスクエア型分子**7**の生成から、スペーサー部位の交換反応も可能であることを明らかにしている。このように、高配位ケイ素化合物の特性を活用することにより、中性の原料2種を混合し加熱するだけで、ナノメートルサイズの大環状化合物を簡便かつ高収率で合成することに成功している。この系では、スペーサー部分の原料としての含ヒドロキシ化合物を種々かえることにより、さまざまな形状の分子が構築可能である。また、生成したスクエア型分子は速度論的な安定性を有するにもかかわらず生成過程は熱力学的支配によるという新しい範疇のものであることを示している。

Scheme 3



以上、高配位ケイ素化合物の超原子価結合の特性を活用することにより、新規な駆動力を用いたロタキサン型錯体およびナノメートルサイズの大環状分子の合成に成功している。

なお、本論文の第二章と第三章については川島隆幸教授・後藤 敬講師との共同研究であるが、論文提出者が主体となって、実験および解析を行ったのもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。



ORTEP drawing of **7**

したがって、博士（理学）の学位を授与できると認める。

したがって、博士（理学）の学位を授与できると認める。

したがって、博士（理学）の学位を授与できると認める。