

論文審査の結果の要旨

氏名 古川 俊輔

本論文は6章からなり、第1章は序論、第2章はシラ Friedel-Crafts 反応の開発、第3章は分子内シラ Friedel-Crafts 反応の応用、第4章は2次元の π 拡張シロール誘導体の合成および性質、第5章は多重分子内環化反応の概念を応用した π 拡張カルコゲノフェン誘導体の合成と性質、そして第6章は結論および今後の展望について述べている。

第1章では、典型元素を π 共役系へ導入することの機能性分子創製における有用性を述べている。含ケイ素 π 共役分子であるシロール誘導体をいくつか例示し、その有機光学材料としての有用性を述べ、その更なる π 骨格の拡張という合成化学における挑戦的課題について明示している。また、シロール骨格構築法の現状と課題を述べるとともに、新規な合成手法の必要性和有用性について説明している。シリル基を芳香環に導入する手法としてシラ Friedel-Crafts 反応を挙げ、その現状と課題、および新規なジベンゾシロール骨格構築法としての秘められた可能性について述べている。本反応を開発し、ジベンゾシロール誘導体合成へと応用することを第一の研究目標として掲げている。

第2章では、シラ Friedel-Crafts 反応開発のための基本戦略と、実際の実験検討について述べている。適切な反応試剤の選択と反応条件の最適化を行うことで、目的の分子内シラ Friedel-Crafts 反応を達成し、ジベンゾシロール誘導体の合成に成功している。本反応で採用された反応条件は、温和な条件下、良好な収率で目的物を与えることから、より達成困難とされてきた分子間反応にも適用できることも明らかにしている。

第3章では、分子内シラ Friedel-Crafts 反応の π 拡張シロール誘導体合成への応用について述べている。ヒドロシリル基を二つ有するテルフェニルを前駆体とし、本反応を適用することで、対応するラダー型シラフルオレンを合成することに成功している。また、ビス(ビフェニル)ジヒドロシランを原料とすることで、対応するスピロ型分子の合成も達成している。これらの結果は、本反応が多重分子内環化反応にも適用可能であることを示しており、更に π 骨格が拡張されたシロール誘導体の合成へと展開できる可能性を述べている。また、合成した π 拡張シロールの性質について実験および理論の両面から明らかにしており、ラダー型シラフルオレンが青色発光材料として有用である可能性を示している。

第4章では、2次元的に π 系が拡張されたシロール誘導体として“トリシラスマネン”を挙げ、その研究対象としての意義深さを述べるとともに、シラ Friedel-Crafts 反応を鍵反応として活用したトリシラスマネンの合成戦略を提案している。実際に、本反応を多重分子内環化反応として用いることで、初めてトリシラスマネンを合成することに成功している。また、ヘキサリチオトリフェニレンを鍵中間体とする、トリシラスマネンの別途合成も見出している。トリシラスマネンのX線結晶構造解析により、その構造を明らかにするとともに、従来までに合成されているスマネン類縁体との構造の比較から、導入された典型元素の構造に及ぼす影響について述べている。合成した化合物の光学的性質評価も行っており、シロール骨格に特徴的な σ^* - π^* 共役の寄与により吸収波長が長波長シフトすることを明らかにしている。一次元的に π 系が拡張されたラダー型シラフルオレンが高い蛍光量子収率を示すのに対し、トリフェニレンを母体骨格とするトリフェニレノジシロールの蛍光量子収率は比較的強く、低温でりん光発光を示すという特異な性質を見出している。これらの現象に対して、理論化学的手法を用いた考察を行ってお

り、その原因を明らかにしている。

第 5 章では、多重分子内環化反応の概念を応用した π 拡張カルコゲノフェン誘導体の合成について述べている。合成した π 拡張カルコゲノフェン誘導体の光学的・電気化学的評価および理論計算を用いた考察を行うことで、カルコゲン原子の π 共役系へ与える影響について明らかにしている。

以上のように、本研究はジベンゾシロール骨格の新規な構築法としてシラ Friedel–Crafts 反応を開発し、汎用的な合成手法として活用できる水準まで高めた点で、非常に意義深い。また、本反応を活用することで、これまで興味を持たれながらも合成が困難とされてきた二次元的 π 拡張シロールの合成も世界に先駆け達成しており、有機合成化学における貢献は極めて大きいと評価される。更に、このシラ Friedel–Crafts 反応の分子内環化反応の概念を、他の元素を有する分子群の合成へと展開することで多様性を持たせ、新規な光学材料の開発研究の裾野を開拓したことから、本研究は材料化学の面からも非常に有意義であると言える。

なお、本論文は川島隆幸・小林潤司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ものであり、論文提出者の寄与が充分であると判断する。

したがって、博士(理学)の学位を授与できるものと認める。