



Title	ボレピン骨格を構成要素とする二環性共役ホウ素化合物に関する研究
Author(s)	宮武, 滝太
Citation	大阪大学, 1999, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/41275
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	宮 武 滝 太
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 4 7 8 3 号
学 位 授 与 年 月 日	平成11年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第2項該当
学 位 論 文 名	ボレピン骨格を構成要素とする二環性共役ホウ素化合物に関する研究
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 中 筋 一 弘
	(副査) 教 授 小 田 雅 司 教 授 植 田 育 男

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は三章により構成される。

1. 序論

ホウ素はカルボカチオンと等電子となることから電子受容性を示す。本研究ではドナーとしてピロール、アクセプターとしてボレピンを用いて分極した共役系分子を合成し、その物性検討から得られた知見を元に、含ホウ素共役系化合物において新規物性を付与する際の指針を導くことを目的としている。ピロールがボレピンに対し3,4位で縮環した6-メチル-3-フェニルボレピノ [4,5-c] ピロール (1N)、および2,3位で縮環した7-メチル-3-フェニルボレピノ [4,5-b] ピロール (2N) を素材として研究を行なった。

2. ピロール縮環ボレピン

2.1では、1N、2Nの合成について述べる。ピロールが縮環したボレピンの合成を行う際、適切な原料物質が入手不可能であり、合成方法を開発する必要があった。ピロール環の持つ高い電子供与性のため、いずれの化合物の場合もチオフェン系と比べ合成・精製するのが困難であった。

2.2では、NMRに基づいた構造の比較検討を行なった。1H NMRでは、1N、2Nどちらの場合もホウ素を通した共役が成立し、反磁性環電流の存在を示唆する結果が得られた。2Nではそれぞれの環の共役特性が残り、1Nの場合は周辺共役の性質を示している。骨格構成原子についての検討では、比較化合物に比べて5員環部分が低磁場側、7員環部分が高磁場側で共鳴しており、これらの分子は7員環部分が負となる分極構造をとることが分かった。

2.3では分子軌道計算に基づいた構造の検討を行なった。NMRに基づく検討結果は abinitio 法を用いた分子軌道計算の結果と良く一致している。芳香族性の指標である NICS 値は2,3位縮環では両方の環、3,4位縮環では5員環部分のみで大きな負の値となり、芳香族性を示す。さらに共鳴構造を用いて解析を行ない、2,3位縮環の方が7員環部分の共役特性を維持すること、またホウ素が高磁場側で共鳴すること等の興味ある結果が説明できた。

2.4では紫外可視及び蛍光スペクトルの考察を行なった。いずれの化合物の紫外可視スペクトルも溶媒によるシフトはほとんど見られない。一方蛍光スペクトルの極大値は溶媒の極性の増大につれて長波長側にシフトする。3,4位縮環の場合にはその傾向が大きく、2,3位縮環の場合は小さかった。溶媒効果について Lippert-Mataga の式により解析を行ない、電子的基底状態に比べて励起状態での双極子モーメントが大きいことを示す結果が得られた。

2.5ではその他の物性について検討を行なった。いずれの化合物もアミンとの錯体を形成し、紫外可視スペクトルの長波長部の吸収帯が消滅する。錯形成の平衡定数は化合物間で大きな差があり、チオフェンよりもピロール、3,4位縮環よりも2,3位縮環の方がアミンと錯形成をしにくいことがわかった。また酢酸による脱ホウ素反応はピロールよりもチオフェン、3,4位縮環よりも2,3位縮環の方が遅いことが分かった。

3. ピロール縮環ボレピンからの展開

3.1ではホウ素上にハロゲンを有する化合物を合成し、NMRを用いて検討を行なった。この化合物ではハロゲンの種類によって安定性に大きな差があり、またフェニル基を持つ1Nに比べてホウ素のルイス酸性が高いことが分かった。

3.2では1Nのメチル基の代りに窒素上にトリイソプロピルシリル基を有する化合物を合成し、構造について検討した。さらにフッ素化剤の作用により窒素上に負電荷を発生させ、NMRにより分子間ホウ素-窒素結合の有無について検討を行なった。

3.3ではホウ素-窒素結合を持つ3-(1-ピロリル)-3-ベンゾボレピンを合成し、NMRによる解析を行なった。その結果、この化合物ではピロール部分からボレピン部分への電子供与は無い、あっても極めて小さいことが分かった。

論文審査の結果の要旨

ホウ素はカルボカチオンと等電子構造であり、電子受容性を示す。本研究ではドナーとして五員環のヘテロール、アクセプターとして七員環のボレピンを用いて、分極した二環性含ホウ素共役系分子を設計・合成し、その物性の検討から含ホウ素共役系化合物の基本的な電子構造の特徴を明らかにし、新規の物性を付与する際の指針を導出した。具体的には、ピロール、チオフェン、及びベンゼン環が縮環したボレピンを合成し、比較検討を行なった。その結果、1) ボレピンが共役系を通し電子受容性基として有効に働く、2) 縮環形式によってホウ素共役系の電子状態や電子受容性などの性質が大きく異なる、3) 基底状態に比べ励起状態において共役系と強く相互作用することを明らかにした。以上のように、本研究は二環性含ホウ素共役系の芳香族性、分極構造の寄与、分子の基底状態と励起状態での性質の違いを初めて明らかにしたものであり、博士(理学)の学位論文として十分価値あるものと認める。