

論文の内容の要旨

芳香族、あるいはそれと対になる反芳香族という概念は、従来は炭素を中心に窒素・酸素など限られた元素から構成された化合物の化学から発展したが、近年では炭素と同族でより重い元素、すなわちケイ素・スズ等を用いた「重い芳香族」の合成研究も盛んである。しかし、不安定系である「重い反芳香族」の合成は困難を伴う。また、従来の芳香族・反芳香族の議論では、 π 電子をもつユニットが環状に連なる構造が前提とされてきた。しかし現在では、環系に組み込まれた重い元素が σ 結合しか持たなくても、比較的低いエネルギー準位にある σ^* 軌道を利用すれば、超共役による拡張 π 電子系を構成できるとされている。本研究では、重い 14 族元素の導入によって超共役的に σ^* 軌道の準位が下がる効果と、アニオン性分子において π 軌道準位が上る効果を組み合わせて重いアニオン性反芳香族分子を創製し、元素化学的観点から芳香族・反芳香族の概念を拡張することを目指した。

第 1 章は序論で、重い芳香族・反芳香族の研究状況を概観しつつ本論文の目的を述べた。

第 2 章では、7 員環内にスズ原子 1 つと 3 つの C=C 結合を含むスタンネピンに着目し、それを還元してスズ原子上に孤立電子対のあるアニオン性分子に導けば、 8π 反芳香族性分子になるという仮説をたて、その合成を検討した結果を報告している。実際に新規物質であるスタンネピニルモノアニオンを合成単離して構造決定を行ったが、残念ながらこの分子は環が折れ曲がった形状の非芳香族分子で、反芳香族性とはならなかった。

第 3 章では、7 員環内にケイ素原子 1 つと 3 つの C=C 二重結合を含むシレピンにターゲットを変え、ジベンゾシレピンを還元して系全体に負電荷を持たせる戦略を採った。そして、実際にジフェニルジベンゾシレピンをリチウムで還元するとジベンゾシレピニルジアニオンが合成でき、その分子構造の決定に成功するとともに、その結果に基づいて理論化学的に反芳香族性を立証した。同時に、 $^1\text{H NMR}$ スペクトルの常磁性環電流効果により実験的にも反芳香族性を確認し、実験と理論の両面から新規反芳香族分子の特性を論じた。

第 4 章では、ケイ素上の置換基をメチル基に変え、適量の酸素の存在下で還元反応を行うと、ジベンゾシレピニルジアニオン 3 つが集合した三角柱状構造の中にリチウム酸化物クラスタが封入された特異な化合物が合成できることを述べている。そして実際に、その $^7\text{Li NMR}$ において、アニオン性反芳香族性分子に囲まれた Li イオンが常磁性環電流による顕著な低磁場シフトを示すことを確認した。

第 5 章では、ジベンゾシレピニルジアニオンをケイ素-ケイ素結合で 2 つ連結した化合物の合成と、反芳香族性の分子軌道が重なり合った結果として逆に芳香族性が現れる三次元芳香族性の観測について議論した。

第 6 章では、本博士論文の総括および今後の展望について述べている。

以上、本論文ではジベンゾシレピニルアニオン等を基本構造とする新規物質を合成し、それらがアニオン性と超共役の相乗効果によって反芳香族性を示すことを実験と理論の両面から立証した。これらは有機化学および元素化学の分野に大きく貢献するものである。

論文審査の結果の要旨

1. 論文の主題

Synthesis of antiaromatic compounds utilizing hyperconjugation and anionic charges

超共役と負電荷を利用した反芳香族化合物の合成

2. 当該研究分野における位置付け

芳香族および反芳香族の概念は有機化学における重要概念であり、有機化学のみならず理論化学、元素化学、有機金属化学などにおいてもその理解と概念の拡張が検討されてきた。本論文では、対象の環系に組み込まれた重い元素の σ^* 軌道が比較的低いエネルギー準位にあることと、アニオン性分子において π 軌道のエネルギー準位が高いことを組み合わせるといふ新しいアプローチを採用することによって、重いアニオン性反芳香族分子を創製することを目指した。その結果、ジベンゾシレピニルジアニオンの反芳香族性の立証、や、ジベンゾシレピニルジアニオン 3 量体に包接されたリチウム酸化物クラスターの合成と反芳香族性などの顕著な成果を挙げた。これらは芳香族・反芳香族の概念を拡張するもので、有機合成化学および有機元素化学の分野に大きく貢献するものである。

3. 論文の構成

論文は、以下の 6 章で構成されている。

第 1 章 序論

第 2 章 スタンネピニルモノアニオン、ジアニオンの合成と反芳香族性

第 3 章 負電荷を利用した超共役的反芳香族化合物の合成

第 4 章 NMR を用いたジベンゾシレピニルジアニオンの超共役的反芳香族性の実験的評価

第 5 章 平行に連結したジベンゾシレピニルジアニオンにおける反芳香族性の減少

第 6 章 結論と展望

4. 論文の独自性・成果

本論文はアニオン性と超共役を組み合わせることにより反芳香族性分子を創製することを通して芳香族・反芳香族の概念を拡張することを目指す研究であり、成果は次の 4 点に要約できる。

(1) 新規な反芳香族性分子としてジベンゾシレピニルジアニオンを分子設計して実際にそれを合成単離し、また理論化学および実験化学的にその反芳香族性を立証した。またそれにより、本論文で採用した反芳香族化合物の合成指針の有用性を確認した。

(2) 酸化リチウムクラスターを包接したジベンゾシレピニルジアニオンの 3 量体とい

う特異な構造を発見し、 ^7Li NMR による反芳香族性の実験的観測に成功して、反芳香族性の実験的証明にユニークな方法を提供した。

(3) ジベンゾシレピニルジアニオンを連結した分子について反芳香族性が弱まる現象を確認し、それが3次元芳香族性として理解できることを理論化学的に示した。

(4) スタンネピニルモノアニオンを新規に合成し、その非芳香族的な構造的特徴、反応性などを明らかにした。

これらにより反芳香族性分子を合成するための新たな戦略を提供できたことで、元素化学的観点から芳香族・反芳香族の化学を大きく拡張できたものと考えられる。

5. 論文の課題

ケイ素を含むシレピンの系においては予想した反芳香族性分子を合成して各種の知見を収集することができた。一方で、スズを含むスタンネピンの系では反芳香族分子とはならない結果であった。今回の合成戦略の有用性を向上するためには、さらにさまざまな高周期元素を利用できる汎用的な手法へと展開することが望ましい。

6. 論文の評価

本論文では、ケイ素を中心とした高周期元素の利用とアニオン性の組み合わせにより、重いアニオン性反芳香族化合物の合成に成功し、また同時に DFT 計算を用いた理論化学的手法と、NMR 測定による分光学的・実験的手法の両方によってその反芳香族性を立証することに成功した。従来は困難なことが多い反芳香族化合物を比較的短工程で合成するとともに、従来知見の少ない反芳香族化合物に関する詳細な情報が得られたことは、本論文の特筆すべき点といえる。これらの成果は幅広い有機化学、理論化学、元素化学、有機金属化学などの分野に影響を与えるものであり、学術的貢献度が極めて高いと判断し、本論文が博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、2023年1月25日に論文内容とそれに関連した事項について公聴会および最終試験を実施して試問を行った結果、合格と認めた。