

氏名(本籍)	おお たき とし のき 大 滝 俊 之 (山形県)		
学位の種類	博 士 (理 学)		
学位記番号	博 甲 第 1,504 号		
学位授与年月日	平成 8 年 3 月 25 日		
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当		
審査研究科	化 学 研 究 科		
学位論文題目	STUDIES ON SYNTHESIS OF UNSTABLE MULTIPLE-BONDS AND SMALL-RING COMPOUNDS USING METALLIC DIVALENT SPECIES (金属二価活性種を用いた不安定多重結合種, 小員環化合物の合成に関する研究)		
主査	筑波大学教授	理学博士	安 藤 亘
副査	筑波大学教授	工学博士	古 川 尚 道
副査	筑波大学教授	工学博士	細 見 彰
副査	筑波大学教授	理学博士	岡 本 健 一

論 文 の 要 旨

炭素化合物における一般的な多重結合, 小員環化合物も同族のケイ素, ゲルマニウムを初めとする高周期の原子を含むことにより不安定化することが知られており, その単離例もごく限られている。一方で, 炭素とは逆に高周期元素は二価化学種(カルベン)が安定化する傾向があり, 電子的, 速度論的に安定な種々の二価活性種が合成, 単離されている。今回, 重原子を含む, 多重結合種, 小員環化合物の合成を金属カルベンを用いて検討した。

スズの二価活性種としてビス〔ビス(トリメチルシリル)メチル〕スタニレンは, 嵩高い置換基を有するチオケテンとの反応で, 新規の環骨格を持つアルキリデンチアスタニランを単離, 構造解析することができた。チアスタニランは熱的に不安定で溶液中スタニレンとチオケテンとの解離平衡にあること, またマトリックス中での光分解により中間体がチオカルボニリドであることを明らかにした。また二価活性種であるジルコノセンはチオケテンと反応し, アルキリデンチアジルコナランを単離することができた。この3員環化合物は前周期金属では初めての η^2 -チオアシル錯体を単離, 構造解析することができた。ゲルマニウム, スズの2価活性種ゲルミレン, スタニレンはジアジドシラン類との反応で, 不安定二重結合種のN-(アルドシリル)ゲルマイミン及びスタナイミンを定量的に得ることができた。さらにもう1分子のゲルミレンを作用させることで, 分子内にゲルマイミンユニットを2つ持つ分子ビス(ゲルマイミン)を与えることを見いだした。二価活性種ゲルミレンの片方の置換基がハロゲンであるクロロゲルミレンはトリシリリチウムとジクロロゲルミレン-ジオキサンコンプレックスとの反応により41%の収率で得られ, 空気中の酸素及び水に対して非常に不安定な黄色の固体である。このゲルミレンはエチレンとの反応で1,2-ジクロロ1,2-ジゲルマシクロブタンを54%の単離収率で得た。X線構造解析により, 嵩高いトリシル基はトランスに位置し, その立体反発を最小にしていることが分かった。このビスジクロロジゲルマシクロブタンはエチレンガスの存在中でMg/MgBr₂混合系による還元反応により, 空気中安定な無色の固体のビスジクロロジゲルマシクロヘキサンを69%の収率で得た。X線構造解析によればこの化合物は特異な縮合環にもかかわらず, 結合長にはそれほどの伸張は見られず, ゲルマニウム上の結合角が狭まることによりその環歪みを緩和していることが明らかとなった。

審 査 の 要 旨

本論文は従来、不安定な中間体としてのみ知られていた、不飽和多重金属結合及び3, 4員環化合物を、安定なゲルマニウム、およびスズの二価活性種を用いることにより、世界で初めて安定に合成し、その構造を明確にし、その物理的、化学的性質を明らかにしたことは、新しい有機金属化学の分野のみならず、有機化学の新しい方向を見いだすものとして、高く評価することができる。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。