

氏名(本籍)	まつ 松	お 尾	つかさ 司(北海道)
学位の種類	博士(理学)		
学位記番号	博甲第2,072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1項該当		
学位論文題目	Studies on Anion Chemistry of Silyl-Substituted π -Electron System Based on 4- and 5-Membered Rings (四員環および五員環を機軸とするケイ素置換 π 電子系アニオン種に関する研究)		
主査	筑波大学教授	理学博士	関口章
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

論文の内容の要旨

π 電子系に過剰な電子を収容した π 電子系アニオン種は、その電子状態、アニオン電荷分布、対カチオンとのイオン対形成、極性溶媒による対カチオンの溶媒和、溶媒中での対カチオンの動的挙動など数多くの興味深い問題が存在する化学種である。しかし、 π 電子系アニオン種は、空気や水に対して極めて不安定であるため、その正確な構造や性質についてはほとんど解明されていない。著者は π 電子系に電子的特性効果のあるシリル基を導入した種々のケイ素置換 π 電子系化合物を合成し、それらの金属リチウムによる還元反応について検討した。第一章では、ケイ素置換シクロブタジエンを配位子とするコバルト錯体と金属リチウムとの反応により、4中心6 π 電子系のケイ素置換シクロブタジエンジアニオンをジリチウム錯体として合成し、溶媒中の構造について明らかにした。各種NMR研究から、合成したシクロブタジエンジアニオンが非ベンゼン系芳香族化合物であることを明らかにした。第二章では、ケイ素置換ジメチレンシクロブテンと金属リチウムとの反応により、6中心8 π 電子系のケイ素置換ジメチレンシクロブテンジアニオンをジリチウム錯体として合成し、結晶構造ならびに溶媒中の構造について明らかにした。構造パラメーターおよび各種NMR研究から、このジアニオン種は2つのアニオンがそれぞれ3中心4 π 電子系のアリルアニオンとなったビスアリルアニオン型の極限構造式の寄与が大きいことを明らかにした。第三章では、ケイ素置換[4]ラジアレンドリアニオンと金属リチウムとの反応により、8中心10 π 電子系のケイ素置換[4]ラジアレンドリアニオンをジリチウム錯体として合成し、結晶構造ならびに溶液中の構造について明らかにした。対称性の高い[4]ラジアレンドリ骨格に起因したジアニオン種の溶液中におけるリチウムカチオンの動的挙動について明らかにした。第四章では、ケイ素置換フルベンと金属リチウムとの反応により、6中心8 π 電子系のケイ素置換フルベンジアニオンをジリチウム錯体として合成し、結晶構造ならびに溶液中の構造について明らかにした。構造パラメーターおよび各種NMRスペクトルから、このジアニオン種は、1つのアニオンが5中心6 π 電子系のシクロペンタジエニドとなり、もう一つのアニオンが環外炭素上に分布した極限構造式の寄与が大きいことを明らかにした。第五章では、ケイ素置換トリメチレンシクロペンテンと金属リチウムとの反応により、8中心12 π 電子系のケイ素置換トリメチレンシクロペンテントラアニオンをテトラリチウム錯体として合成し、結晶構造ならびに溶液中の構造について明らかにした。このテトラアニオン種は一つのアニオンが5中心6 π 電子系のシクロペンタジエニドとなり、残りの3つのアニオンが環外炭素上に分布した極限構造式の寄与が大きいことを明らかにした。第六章では、環状シリルペンタインのマンガン錯体を用いた分子内五量

化反応により、 10π 電子系化合物ケイ素置換 [5] ラジアレンを合成した。

審 査 の 結 果 の 要 旨

従来 π 電子系アニオン種は、シクロペンタジエニドのように芳香族安定化されたごく一部の化合物のみが研究対象であった。近年、有機リチウム化合物などの空気や水に対して極めて不安定な化合物を取り扱う手法が開発され、アニオン種の研究は急速に活発化している。特に、分子内に複数のアニオンを有するジアニオン種やポリアニオン種は、その特異な電子構造から理論化学者、実験化学者の双方から関心が高まっている。しかし、一般的に多電子還元反応は、分子内におけるアニオン電荷の静電的反発のために極めて実現困難であり、ジアニオン種やポリアニオン種の正確な構造および性質を明らかにした研究例はほとんどない。炭素 π 電子系にシリル基を導入すると、分子は立体および電子的摂動を受けて母体化合物にはない特異な性質が発現する。炭素-ケイ素結合の σ^* 軌道と π^* 軌道の間には共役効果があり、 π 電子系のLUMOの準位が低下する。また、シリル基は生成した α 位のアニオンを安定化する(α 効果)。さらに、崇高いシリル基はアニオン種が高度に会合するのを防いで単量体形成を促進する役割を果たす。著者は、このようなシリル基の立体電子的効果を利用して、種々のケイ素置換 π 電子系アニオン種をリチウム錯体として安定に合成単離し、X線結晶構造解析と各種NMR研究によりその構造と性質を明らかにした。シクロペンタジエンジアニオンの芳香族性の検証、溶液中における対カチオンの動的挙動の解明、四電子還元によるテトラアニオンテトラリチウム錯体の合成は特筆すべき研究成果であり、有機化学上極めて重要なカルボアニオンの化学に貢献するとともに、有機金属化学、構造有機化学の発展に大きく寄与するものであると信じる。

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。