

氏名(本籍)	金 ^{きん} 城 ^{じょう} 玲 ^{れい} (沖縄県)		
学位の種類	博士(理学)		
学位記番号	博甲第4234号		
学位授与年月日	平成19年3月23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	数理物質科学研究科		
学位論文題目	Studies of Chemistry of a Stable Silicon-Silicon Triple Bond Species : Synthesis, Characterization, and Reactivity (安定なケイ素-ケイ素三重結合化学種に関する研究：合成と性質，及び反応性)		
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	鍋島達弥
副査	筑波大学教授	理学博士	木越英夫
副査	筑波大学教授	理学博士	赤阪健

論文の内容の要旨

高周期14族元素三重結合化合物は非常に高い反応性を有することから、結晶構造の解析はおろか単離さえも難しい化合物であり報告例は数例に留まっている。この中でも、ケイ素三重結合等価体に関しては構造解析さえ達成されておらず、高周期14族元素三重結合の化学は未開拓な分野であった。一方、理論計算では、電気陽性かつ立体的に嵩高いトリアルキルシリル基を置換基として用いることで、活性な三重結合部位を電子的・速度論的に安定化することができると推測されている。そこでこれまでに当研究室において、ビスダイシルメチルシリル基を用いたジシリンの合成が検討された。興味深いことに生成物はテトラシラテトラヘドランであり、これはジシリンを安定化するには置換基の嵩高さが不十分であったためと考えられた。

本研究では、ケイ素-ケイ素三重結合化学種ジシリンを安定に合成・単離し、化学的性質を解明することを目的とした。第一章では、新規立体保護基としてビスダイシルイソプロピル基を開発・合成し、これを置換基として用いることでジシリンの合成・単離および分光学的性質について明らかにした。ジシリンのケイ素NMRでは、骨格のsp混成ケイ素に帰属されるシグナルを89.9ppmに観測することができた。X線結晶構造解析の結果、ケイ素-ケイ素三重結合長は2.0622(9) Åと、これまでに知られるケイ素-ケイ素結合の中で最も短い結合である。またジシリンはトランスベント構造をしており、二つの非等価な π 結合が存在することを実験的に明らかにした。第二章では、第一章で得られたジシリンに対しシス-及びトランス-2-ブテンを反応させ、1,2-ジシラシクロブテンが得られることを明らかにした。この反応は完全に立体特異的に進行しており、理論計算の結果、ジシリンのLUMOとブテンのHOMO間の[1+2]相互作用から反応が始まり、シリレン置換シラシクロプロパンを中間体としていることがわかった。第三章では、ジシリンとフェニルアセチレンの反応を行い、フェニル基の置換部位の異なる二つの1,2-ジシラベンゼンの合成に成功した。各種NMR測定及びX線構造解析、理論計算の結果、1,2-ジシラベンゼンが芳香族化合物であることを明らかにした。第四章では、ジシリンと等量の^tBuLiとの反応により水素置換ジシレニルリチウムを合成し、その溶液中の挙動や溶媒分離イオン対としての構造、反応性について明らかにした。第五章では、

カリウムグラファイトを用いたジシリンの一電子還元反応により、ジシリンアニオンラジカル種の合成に成功した。各種スペクトル測定の結果、溶液中また固体中で対電子が中心ケイ素上を非局在化していることを明らかにした。さらに金属ナトリウムを用いたジシリンの一電子還元および二電子還元反応により、それぞれケイ素ビニルラジカル種及びジソディオジシレンの合成に成功した。

審 査 の 結 果 の 要 旨

二重結合化合物や三重結合化合物は有機化学の中でも基幹となる重要な化学種であり、古くから研究が続けられている。これらの高周期元素化合物は通常は不安定であるが、条件を整えることで安定に単離を行うことが可能である。本研究では、立体的に嵩高く電気陽性な置換基であるビスダイシルイソプロピルシリル基の速度論的・電子的効果により安定化されたケイ素-ケイ素三重結合化学種ジシリンの合成法を確立した。これにより、高周期 14 族元素アルキン類縁体の系統的な研究を行うことが可能になった。さらに反応性の観点からケイ素-ケイ素三重結合の性質についての知見を深め、ジシリンとアルケン類の反応では立体特異的な環化付加反応について、その反応機構を明らかにした。またフェニルアセチレンとの反応により 1, 2-ジシラベンゼンの構築や、^tBuLi を用いたのリチウム水素付加反応による水素置換ジシレニルリチウムの合成、アルカリ金属による一電子還元反応によりジシリンアニオンラジカル種へと展開することができた。さらに、ジシリンの二電子還元反応では、初めての安定なジソディオジシレンの合成にも成功し、ケイ素-ケイ素三重結合化学種を鍵化合物とすることで、これまで達成できなかった新規なケイ素-ケイ素二重結合化学種への展開を可能にしたことも特筆すべきことである。

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。