

|         |  |      |      |
|---------|--|------|------|
| 氏名(本籍)  | 井上茂義(福島県)  |      |      |
| 学位の種類   | 博士(理学)   |      |      |
| 学位記番号   | 博甲第4568号   |      |      |
| 学位授与年月日 | 平成20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   | 数理物質科学研究科  |      |      |
| 学位論文題目  | Studies on Oxidation and Reduction of Tetrasilidisilene<br>(テトラシリルジシレンの酸化還元反応に関する研究) |      |      |
| 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 | 鍋島達弥 |
| 副査      | 筑波大学教授   | 理学博士 | 赤阪健  |
| 副査      | 筑波大学教授   | 理学博士 | 市川淳士 |

### 論文の内容の要旨

アルケンのケイ素類縁体であるケイ素-ケイ素二重結合化合物ジシレンは、極めて高い反応性を有し、多くの有機小分子と反応し、また自己縮合反応も容易に進行するため、安定な化合物として合成・単離することは困難とされてきた。しかし、嵩高い置換基による速度論的安定化により、1981年にWestらがテトラメチルジシレンを安定に合成・単離して以来、ケイ素二重結合化合物の化学は急速に発展してきた。

ケイ素-ケイ素二重結合が極めて活性であることは、炭素-炭素二重結合に比べて $\pi$ 軌道(HOMO)の準位が著しく高く、 $\pi^*$ 軌道(LUMO)の準位が著しく低いこと、求電子的にも求核的にも反応性が高いことを反映している。本研究では極めて嵩高い $t\text{Bu}_2\text{MeSi}$ 基を置換基とする新規なテトラシリル置換ジシレンの化学的酸化・還元を鍵反応とする、種々のケイ素多重化合物への変換とそれらの構造、反応性について検討した。

第一章では本研究の鍵化合物として $t\text{Bu}_2\text{MeSi}$ 基を置換基とするテトラシリルジシレンを対応するジプロモシランの還元的縮合反応により合成した。また、 $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{TPFPB}^-$ 及び $t\text{BuLi}$ を用いたジシレンの一電子酸化還元反応を検討し、対応するジシレンカチオンラジカル及びジシレンアニオンラジカルの合成、単離に成功した。X線結晶構造解析やBSRスペクトルから、カチオンラジカルは陽電荷及び不対電子が骨格ケイ素上に非局在化したツイスト型構造であり、アニオンラジカルは一方の $\text{sp}^2$ ケイ素に陰電荷が、もう一方の $\text{sp}^2$ ケイ素上に不対電子が局在化した直交型であることを明らかにした。第二章では、ジシレンと金属ナフタレニドの反応を行い、置換基の脱離を伴って生じたと考えられる $\text{sp}^2$ 型シリルアニオン種(ジシレニド)の合成、単離に成功した。第三章では、ジシレンと金属ナフタレニドの反応を行い、クラウンエーテルを二当量及び四当量添加することにより、金属置換シリルラジカル及びシリレンアニオンラジカルの合成、単離に成功した。また、金属置換シリルラジカルとシリレンアニオンラジカルはESRスペクトル測定から溶媒の極性に依りて相互変換が可能であることを明らかにした。第四章では、ジシレンと過剰量のアルカリ金属との反応により骨格のケイ素-ケイ素結合が解裂した1,1-ジメタロシランの合成を見出し、その構造について明らかにした。第五章では、第二章で合成したジシレニドと種々の求電子剤との反応により対応する置換ジシレン

の合成に成功した。特にジシレニドとカテコールポリルクロリドとの反応からホウ素置換ジシレンの合成に成功しX線結晶構造解析によってその構造を決定した。第六章では、ジシレニドとケトン及びアルデヒドとの反応から sila-Peterson 型反応中間体を經由したシリルアニオン置換シレンの合成に成功し、その構造についてX線構造解析により明らかにした。また、酸塩化物及びビニルブロミド誘導体との反応では、電子環状型反応中間体であるアシル及びビニル置換ジシレンを経た環状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、立体的に非常に高く電気陽性な置換基であるジーターシャリーブチルメチルシリル基を導入したテトラシリルジシレンの合成し、その化学的酸化還元挙動について明らかにした。これにより、高周期14族元素アルケン類縁体のカチオンラジカル及びアニオンラジカルの系統的な研究を行うことが可能になった。さらに種々の還元剤との反応性の観点からジシレンの還元挙動についての知見を深め、ジシレンと金属ナフタレニドとの反応による二電子還元反応では、ジシレンジアニオン種が生成し、その反応条件によってジシレニド、金属置換シリルラジカル及びシリレンアニオンラジカルの合成を可能にし、その反応機構を明らかにした。またアルカリ金属との反応による四電子還元反応では、1,1-ジメタロシランの合成にも成功し、過剰還元により骨格のケイ素-ケイ素結合が解裂することを明らかにした。また、ジシレニドを用いた反応性についても検討を行い官能基が置換したジシレンやシレンの新規合成法を確立した。ジシレニド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含ケイ素二重結合化学種への展開を可能にしたことは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。