

氏名(本籍)	やす だ ひろ ゆき 安 田 浩 之 (岐 阜 県)		
学位の種類	博 士 (理 学)		
学位記番号	博 甲 第 4913 号		
学位授与年月日	平成 21 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	数理解物質科学研究科		
学位論文題目	<b>Studies on the Chemistry of Unsaturated and Highly Strained Small Ring Systems Containing Heavier Group 14 Elements: Synthesis, Structure and Reactivity</b> (含高周期 14 族元素高歪み不飽和小員環化合物に関する研究：合成，構造，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	理学博士	木 越 英 夫
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

ケイ素，ゲルマニウムに代表される高周期 14 族元素は炭素と同族元素であるものの，炭素には達成できない性質を示すため幅広い分野で研究されている。特に，高周期 14 族元素不飽和三員環化合物は歪んだ環骨格内に反応活性な二重結合を有する為，特異な構造・性質を示すことが明らかにされてきている。本研究では，高周期 14 族元素不飽和三員環化合物を鍵反応剤として，高周期元素特有の多種多様な化学的変換により新たな環状化合物の構築を目的とした。また，高周期元素の「芳香族性」を解明するため，高周期元素シクロペンタジエニルアニオンの合成に成功すると共に，その安定性を検証する中で炭素には見られない物性を示すことも明らかにした。さらにこのアニオン種を遷移金属錯体の配位子として展開させることで，新規遷移金属錯体の合成に成功した。炭素系配位子との比較を行い，配位子としての高周期元素の構造的・電気的性質についても明らかにした。

第一章では，骨格が全てゲルマニウム，及びケイ素・ゲルマニウム混在型の高周期 14 族元素不飽和三員環化合物の合成を行うと共に，ジクロロメタンによる高周期元素特有の環拡大反応が進行することを見出した。第二章では，骨格に高周期 14 族元素を 3 つ有するピシクロ [1.1.0] ブタンの合成を行い，橋頭位ケイ素-ケイ素結合が短縮化した short-bond isomer であることを明らかにした。第三章では，含高周期 14 族元素ピシクロ [1.1.0] ブタンの熱反応により新規なアルキル置換不飽和三員環化合物へと異性化することを見出し，中間体としてシリルメチル基が  $sp^2$  ケイ素上に置換した不飽和三員環化合物が発生していることを実験的に明らかにした。第四章では，1, 2, 3-トリシラピシクロ [1.1.0] ブタンの熱異性化における中間体を捕捉することで新規五員環化合物 1, 2, 3-トリシラシクロペンタ-1, 4-ジエンが生成することを明らかにした。第五章では，第四章で合成した高周期シクロペンタジエンを前駆体として，リチウム 1, 2, 3-トリシラシクロペンタジエニドの合成を行い，各種分光学的測定から負電荷が非局在化した  $6\pi$  電子芳香族化合物であることを明らかにした。また対カチオンであるリチウムの効果について検証を行い，リチウムフリーな環状ジ

シレニドが生成することを見出した。特にアニオンが収容された軌道の  $s$  性が増加することで五員環の内角が減少し、環状ジシレニドが安定構造として得られたことを明らかにした。第六章では、第五章で合成したリチウム 1, 2, 3- トリシラシクロペンタジエニドを前駆体として、高周期シクロペンタジエニルアニオンを配位子としたサンドイッチ型テニウム錯体及びハーフサンドイッチ型ロジウム錯体の合成を行った。またそれぞれの錯体について対応する炭素シクロペンタジエニル錯体と比較することで、高周期元素シクロペンタジエニル配位子が炭素シクロペンタジエニル配位子よりも強い電子供与性を有することを見出した。

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

高周期 14 族元素不飽和三員環化合物は特異な性質を有することから、近年注目されている研究対象である。本研究では高周期 14 族元素不飽和三員環化合物を鍵反応剤として、新規四員環化合物、高周期ビシクロ [1.1.0] ブタン、アルキル置換不飽和三員環化合物、高周期シクロペンタジエンの合成を行うことで高周期不飽和小員環化合物の性質の理解を行った。特にジクロロメタンによる不飽和三員環化合物の環拡大は炭素系には見られない高周期元素特有の反応であり非常に興味深い。また高周期ビシクロ [1.1.0] ブタンの合成及びその異性化の機構の解明は高周期不飽和環状化合物の本質を知る上で重要である。さらに  $6\pi$  電子系芳香族化合物である高周期シクロペンタジエニルアニオンの合成、構造、電気的性質の解明と対カチオンであるリチウムの効果の検証により合成した環状ジシレニドは典型元素における「芳香族性」について新たな知見を与えた。高周期元素シクロペンタジエニル遷移金属錯体の合成にも成功し、高周期元素シクロペンタジエニル配位子が炭素シクロペンタジエニル配位子よりも強い電子供与性を有することを見出した。高周期 14 族元素の化学において、このような多種多様な化学的変換による化学種の創成は例がなく、本研究は独創的であり高く評価できる。

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。