

氏名(本籍)	い が ら し ま さ や す 五十嵐 正 安 (東京都)		
学位の種類	博 士 (理 学)		
学位記番号	博 甲 第 4909 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	Studies on Chemistry of 2π Aromatic Systems Containing Silicon Atoms: Synthesis, Characterization and Reactivity (含ケイ素 2π 電子系芳香族化合物の合成, 構造及び反応性に関する研究)		
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	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 族元素であるケイ素, ゲルマニウム, スズは炭素と同族元素であるにもかかわらず, 多くの相違点が存在し, これらを理解することが典型元素化学の中核をなすと言っても過言ではない。特に, 高周期 14 族元素不飽和結合化学種及び高周期 14 族元素芳香族化合物は炭素とは異なりその二重結合が反応活性である事から, 分子構造及び性質に興味を持たれてきた研究分野である。本研究では, ケイ素ジアニオン種を鍵反応剤として, シクロプロペンの高周期類縁体の合成・構造解析を行うと共に, それらを前駆体としたシクロプロペニリウムイオンの高周期類縁体の合成・構造解析を行い, 「芳香族性」を軸とした高周期元素と炭素の性質を解明することを目的とした。さらに, ケイ素ジアニオン種を前駆体として, 高周期元素不飽和結合化学種及び高周期元素ビスシクロ [1.1.0] ブタンの合成に成功した。

第一章では, 骨格原子が全てケイ素原子からなる高周期 14 族元素不飽和三員環化合物の合成を行い, さらにその三員環化合物を前駆体とし, 骨格原子が全てケイ素からなる高周期 14 族元素 2π 電子系芳香族化合物を合成し, 炭素と同様に芳香族化合物である事を明らかにした。第二章では, 骨格原子がケイ素と炭素からなる混合型の不飽和三員環化合物の合成を行い, さらにその三員環化合物を前駆体とし, 骨格原子がケイ素と炭素からなる混合型の高周期 14 族元素 2π 電子系芳香族化合物を合成し, 炭素とケイ素原子が芳香族性に及ぼす影響を明らかにした。第三章では, 第二章で合成したケイ素・炭素混合型の不飽和三員環化合物の熱反応について検討し, 環内の飽和なケイ素上の置換基が均等解裂し溶媒であるトルエンと連鎖的に反応する事で新規なケイ素・炭素混合型の不飽和三員環化合物が得られる事を見いだした。第四章では第二章で新規に合成したケイ素ジアニオン種を鍵反応剤としたケイ素=ゲルマニウム二重結合化合物の合成に成功した。鎖状のケイ素=ゲルマニウム二重結合化合物としては初めて構造解析に成功し, その興味深い結合様式について明らかにした。第五章ではケイ素ジアニオン種を鍵反応剤とした新規なケイ素=炭素二重結合化合物の合成法の開発に成功した。また, この反応により初めて合成に成功したハロゲン置換基ケイ素=炭素二重結合化合物においてハロゲン上の非共有電子対がケイ素=炭素二重結合と共役している事を明ら

かにした。六章では、第一章で用いたケイ素ジアニオン種を鍵反応剤とした高周期元素ビシクロ [1.1.0] ブタンの合成法の開発に成功し、その分子構造を明らかにした。

審 査 の 結 果 の 要 旨

芳香族化合物の骨格炭素原子を同族の高周期元素で置き換えた含高周期 14 族元素芳香族化合物は、有機化学において最も基本的な概念の一つである芳香族性の解明において鍵となる化学種であり、最近注目される研究対象である。本研究では、ケイ素ジアニオン種を鍵反応剤として、シクロプロベニリウムイオンの高周期類縁体の合成、性質の解明を行うことで、典型元素における「芳香族性」の概念の拡張を行った。特に、骨格原子がすべて高周期元素からなるシクロトリシレニリウムイオンの合成、構造解析に成功した事は「芳香族性」の本質を理解する上で非常に重要な知見を与えた。また、骨格原子が高周期元素と炭素の混合型類縁体の化学へ展開し、系統的な研究を行うことで「高周期元素 2π 電子系芳香族化合物」の化学を確立したことも特筆すべきことである。本研究により、高周期元素シクロプロベニリウムイオンにおいても炭素と同様に芳香族性を有することを見出し、さらに、ケイ素原子と炭素原子が芳香族性に対し構造的、電子的に及ぼす影響を初めて明らかにすることに成功した。高周期元素と炭素の芳香族性を実験的かつ系統的に比較する本研究は先駆的であると判断できる。さらに新規なケイ素ジアニオン種を合成し、それを鍵反応剤とする事で種々の高周期二重結合化合物及び高歪み環状化合物へと展開する本研究は、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。