

氏名(本籍)	マックニース キーラ (オーストラリア)
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	博甲第6012号
学位授与年月日	平成24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 on a Novel Digermene: Synthesis, Structure and Unusual Reactivity (新規なジゲルメンに関する研究：合成、構造とその特異な反応性)

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	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

含高周期14族元素二重結合化合物は、有機化学で最も重要な化学種の一つであるアルケンの高周期類縁体であり、高周期14族元素の性質に由来する高い反応性や特異な分子構造を持つことが期待されることから、その合成に興味を持たれてきた。そして、1970年代から1990年代にかけて全ての高周期14族元素のアルケン類縁体の合成が達成された。ゲルマニウムの系については、1976年に初めての安定なゲルマニウム-ゲルマニウム二重結合化合物ジゲルメンの合成・単離が達成されて以来、環状・非環状の双方を合わせて約40種類ものジゲルメン誘導体が報告されている。環状ジゲルメンの合成法については数多くの報告例があるものの、非環状ジゲルメンについては二価化学種であるゲルミレンの二量化(A)、シクロトリゲルマンの光反応(B)、ジクロロゲルマンの還元(C)、ゲルマニウムアルキン類縁体と有機小分子の反応の(D)4種類しか報告されていない。本研究では、Cの手法に基づいた合成法により、非常に嵩高いジ-*tert*-ブチルメチルシリル基が四つ置換したゲルマニウム-ゲルマニウム二重結合化合物、テトラキス(ジ-*tert*-ブチルメチルシリル)ジゲルメンの合成を行い、その特異な分子構造と反応性を明らかにした。

第一章では、ジクロロビス(ジ-*tert*-ブチルメチルシリル)ゲルマンを二当量の KC_8 で還元することで新規なゲルマニウム-ゲルマニウム二重結合化合物、テトラキス(ジ-*tert*-ブチルメチルシリル)ジゲルメンが生成することを明らかにした。さらに、X線結晶構造解析から、このジゲルメンの二重結合が 52.8° という大きなねじれを有すること、それによってUV-Visスペクトルにおいてゲルマニウム-ゲルマニウム二重結合の $\pi-\pi^*$ 遷移に由来する吸収が618 nmという他のジゲルメンの吸収と比較して著しく長波長側に観測されること明らかにした。また、UV-Visスペクトルから、合成したジゲルメンが室温ではゲルミレンに開裂しないことを明らかにした。第二章では、テトラキス(ジ-*tert*-ブチルメチルシリル)ジゲルメンとイソシアニドやN-ヘテロサイクリックカルベン(NHC)と反応を検討し、ジゲルメンが室温ではゲルミレンに開裂しないにもかかわらず、ゲルミレン-イソシアニド、ゲルミレン-錯体またはそれを經由したと考えられる生成物を与えることを明らかにした。また、生成したゲルミレン錯体について、その特異な構造及び反応性について、実験・理論の両面から考察を行った。第三章では、テトラキス(ジ-*tert*-ブチルメチルシリル)

ジゲルメンの熱反応を検討し、シクロトリゲルメン、ゲルミルラジカル、置換基由来のヒドロシランをそれぞれ与えることを明らかにした。さらに、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン存在下でのジゲルメン熱反応についても検討し、ビス(ジ-*tert*-ブチルメチルシリル)ゲルミレン付加体が得られたことから、反応の初期段階がゲルマニウム-ゲルマニウム二重結合の開裂によるゲルミレンの生成であることを明らかにした。

審 査 の 結 果 の 要 旨

有機化学で最も重要な化学種の一つであるアルケンの骨格炭素をゲルマニウムで置き換えたジゲルメンは、ゲルマニウム元素の本質を理解する上で非常に重要な研究対象である。本研究では、非常に嵩高いジ-*tert*-ブチルメチルシリル基が四つ置換したゲルマニウム-ゲルマニウム二重結合化合物、テトラキス(ジ-*tert*-ブチルメチルシリル)ジゲルメンの合成を行い、その特異な分子構造と反応性を明らかにした。特に、嵩高いシリル基が置換したジゲルメンの二重結合が大きくねじれた構造を持ち、UV-Vis スペクトルにおいて618 nmという他のジゲルメンの吸収と比較して著しく長波長シフトした吸収を持つことを明らかにしたことは、ゲルマニウム低配位化合物の化学において重要な知見を与えた。また、テトラキス(ジ-*tert*-ブチルメチルシリル)ジゲルメンの熱反応ではその特異な反応性を明らかにしただけでなく、低収率かつ複雑な反応経路でしか合成できなかったシクロトリゲルメンの新規かつ簡便な合成法としても非常に重要な反応であることを見出したことは、合成上の問題から困難であったシクロトリゲルメンの化学を展開する上でも非常に重要な研究成果であるといえる。以上のように、これまででない嵩高いシリル置換基を有するジゲルメンの特異な性質を明らかにし、シクロトリゲルメンという非常に興味深い化合物の化学の展開につながった本研究は、独創的であり将来性も高いため高く評価できる。

平成24年2月13日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、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。