

| | |
|---------|---|
| 氏名(本籍) | 田中裕明(静岡県) |
| 学位の種類 | 博士(理学) |
| 学位記番号 | 博甲第6010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 the Chemistry of a Silicon Containing Allene and Related Compounds: Synthesis, Structure and Properties (含ケイ素アレン及び関連化合物に関する研究：合成、構造及び性質) |

| | | | |
|----|--------|------|------|
| 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 | 市川淳士 |

論文の内容の要旨

含高周期14族元素化合物は炭素化合物にはない性質を示すため、材料科学をはじめとする幅広い分野で研究されている。近年、高周期14族元素多重結合化合物の化学はめざましい発展を遂げている一方、二重結合を集積したアレンの高周期元素類縁体(メタラアレン)の合成例は少なくメタラアレンの化学は未開拓であるため、これまでにない骨格元素の組み合わせや置換基を持つ新規のメタラアレンは非常に興味深い研究対象である。本研究では新規のメタラアレンを合成するとともに、炭素化合物と高周期14族元素化合物における性質の類似性や相違点を見出す系統的な研究を目的とした。さらに、シリル置換シリレン-NHC錯体(NHC = N-ヘテロ環カルベン)、1,2-ジシラアリルリチウムや1,2-ジヒドロシリレンの構造や性質についても検討した。

第一章では、ケイ素ジアニオン種であるジリチオシランとジクロロシリレン-NHC錯体の反応から、4つのシリル基で置換された三つのケイ素原子からなるトリシラアレンの合成に成功した。テトラシリルトリシラアレンの最適化構造はわずかに折れ曲がっていると推定され、NPA電荷分布計算及びメタノールによる付加反応における生成物解析の結果、 $(\text{Bu}_2\text{MeSi})_2\text{Si}^\delta = \text{Si}^{\delta+} = \text{Si}^\delta (\text{SiMe/Bu}_2)_2$ のように分極していることを明らかにした。第二章では、ジリチオシランとジクロロゲルミレン-NHC錯体の反応から、シリル基で置換されたシリレン-NHC錯体の合成に成功した。さらにそのシリレン-NHC錯体の一電子酸化反応から、対応するラジカルカチオン種の合成・単離に成功した。X線結晶構造解析の結果、電子移動に伴って三配位ケイ素まわりのジオメトリーがピラミッド構造(シリレン-NHC錯体)から完全平面構造(ラジカルカチオン種)に大きく変化していることを明らかにした。第三章では、ビニルリチウムのケイ素類縁体であるジシレニルリチウムと嵩高いアルデヒドのシラーピーターソン型の反応から、 η^3 -1,2-ジシラアリルリチウムの合成・構造解析に成功した。1,2-ジシラアリルリチウムは溶媒の配位能によってリチウムの配位形式が変化し、 η^3 -構造と η^1 -構造の相互変換が可能であることをNMRスペクトル及び理論計算から明らかにした。第四章では、嵩高いトリアルキルシリル基をケイ素上に導入した水素置換シリレンの合成を検討した。嵩高いシリル基と二つの水素原子をケイ素上に持つシリルジアゾメタンの光反応によって、ケイ素からカルベン炭素上への選択

的な水素転位が進行し、安定な 1,2-ジヒドロシレンを合成することに成功した。

審査の結果の要旨

これまでに合成例が無い有機ケイ素化合物を合成し、炭素及びその他の高周期 14 属元素化合物との性質を比較・検討する系統的研究は、基礎化学だけでなく炭素に代わる新規の物質探索という元素戦略的な立場からも重要な研究である。本研究では、ケイ素ジアニオン種を鍵反応剤としてシリル置換トリシラアレンの合成し、炭素アレンのような直線構造ではなくわずかに折れ曲がった構造を持つことや炭素アレンと同様な分極状態であることなど、ケイ素と炭素の比較元素論的にも重要な知見を与えた。また、NHC による配位安定化に着目して、これまで合成が困難だった電気陽性なシリル置換シリレン-NHC 錯体の合成に成功した。さらに、そのシリレン-NHC 錯体の一電子酸化反応からシリレン-NHC 錯体のラジカルカチオン種が合成・単離にも成功し、X 線結晶構造解析によってその分子構造を明らかにしたことは特筆すべきことである。さらに sp^2 型ケイ素アニオン種と嵩高いアルデヒドのシラーピーターソン型の反応から 1,2-ジシラアリルリチウムを合成し、溶媒の配位能によってリチウムの配位形式が $\eta^3\text{-}\pi$ -アリル構造と η^1 -アリル構造の間で相互変換が可能であることを明らかにしており、炭素とケイ素が混在した化学種特有の性質を見出している点は先駆的である。また、ケイ素多重結合化合物はそれら自身での多量化反応が容易に進行する化学種であり、安定な化合物として合成・単離するためには嵩高い置換基の導入による速度論的安定化が必要不可欠である。そのため、立体的に最も小さい水素を置換基とするケイ素二重結合化合物の合成例はほとんど無かったが、非常に嵩高いトリアルキルシリル基を導入したシリルジアゾメタン誘導体の光反応から水素置換シリレンを合成し、これまで明らかにされていなかったケイ素-炭素二重結合が関与した NMR におけるカップリング定数などの物性を明らかにした本研究は、チャレンジング且つ独創的であり高く評価できる。

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。