

|         |   |      |       |  |
|---------|---|------|-------|--|
| 氏名（本籍地） | 野澤 竹志   |      |       |  |
| 学位の種類   | 博士（理学）  |      |       |  |
| 学位記番号   | 博甲第   | 7226 | 号     |  |
| 学位授与年月日 | 平成27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 the Chemistry of Si-centered Biradical and Related Compounds: Synthesis, Structure, and Properties<br>(ケイ素ビラジカル種及び関連化合物に関する研究: 合成、構造、及び物性) |      |       |  |
| 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 | 木越 英夫 |  |
| 副査      | 筑波大学教授  | 理学博士 | 市川 淳士 |  |

## 論 文 の 要 旨

炭素原子上に不対電子を持つ炭素ラジカル種は有機化学における重要な反応中間体であり、古くから反応性や構造に関する研究が行われてきた。また、ラジカルは不対電子に起因するスピンを持つことから、複数のラジカル中心を単一分子上に集積させた分子の基底多重度やスピン間相互作用に関する研究も精力的に行われている。一方、炭素ラジカルの高周期類縁体であるケイ素ラジカルについても、古くから EPR スペクトル等の分光学的手法によりその構造や性質について精力的に研究されてきた。また、2001年当研究室において初めての単離可能なシリルラジカルであるスピン非局在型のシクロテトラシラシレニルラジカルの合成に成功し、翌2002年にはスピン局在型のシリルラジカルの合成にも成功している。それ以来、様々なモノシリルラジカル種の合成、単離が達成されており、最近10年でモノシリルラジカルの構造化学的性質に関する知見が蓄積されてきた。一方、単一分子に複数のケイ素ラジカル中心を組み込んだ化学種については観測例すらなく、複数のシリルラジカル間の相互作用に関する知見は皆無であった。本研究では複数のシリルラジカル中心を  $\pi$  及び  $\sigma$  共役系分子で連結した化合物の合成及びスピン多重度等の電子状態の解明を目的とした。

第一章では、*p*-及び *m*-フェニレン基で二つのケイ素ラジカル中心を連結した *p*-及び *m*-ジシラキノジメタンの合成及び電子状態について検討した。*p*-ジシラキノジメタンは対応する *p*-ビス(プロモシリル)ベンゼンを THF 中二当量の  $KC_8$  で還元的脱臭素化することで、合成、単離することに成功した。一方、メタ体は対応するジヨード体を同様の条件下で還元することで合成、単離に成功した。さらに X 線結晶構造解析や NMR スペクトルや EPR スペクトルといった分光学的手法を用いることで、パラ体がビラジカル性を併せ持つ基底一重項ジシラキノジメタン構造を持つ一方、メ

タ体が基底三重項のビス（シリルラジカル）であることを明らかにした。続いて、*m*-フェニレン架橋ビス（シリルラジカル）が高スピンの三重項状態を基底に持つことから、更なるスピン多重度の増大を目的とし、第二章では、ベンゼン環の1,3,5-位にケイ素ラジカル中心を集積したトリス（シリルラジカル）の合成を検討した。対応する、トリヨードシランをTHF中三当量のKC<sub>8</sub>で還元的脱ヨウ素化することで、目的のトリス（シリルラジカル）を合成、単離しX線結晶構造解析によりその構造を決定するとともに、EPRスペクトルにより、基底四重項状態を持つことを明らかにした。第三章では、 $\pi$ 共役系のベンゼン環に代わり $\sigma$ 共役を発現することが知られているオリゴシラン鎖で二つのケイ素ラジカル中心を連結した場合のスピン間相互作用を明らかにすることを目的とし、対応するジプロモシランの還元反応によりジシラン鎖架橋ビス（シリルラジカル）を合成、単離した。EPRスペクトルによりこのビス（シリルラジカル）が基底三重項状態を持つことを明らかにした。さらに、今回合成したジシラン鎖架橋ビス（シリルラジカル）が中央のSi-Si結合解裂を伴って二分子のジシレンとの解離平衡状態にあるという興味深い性質を見出した。

## 審 査 の 要 旨

〔批評〕 近年、高周期 14 族元素をラジカル中心に持ついくつかのモノラジカル種の X 線結晶構造解析が達成され、その構造学的知見が蓄積されつつある。しかし、単離が達成された化学種はモノラジカル種に限られており、複数の高周期 14 族元素ラジカル中心間の相互作用に関する知見は得られていなかった。今回、分子内に複数のラジカル中心を持つオリゴシリルラジカルを初めて合成・構造解析し、その基底多重度を明らかにしたことは、高周期元素ラジカルの化学において重要な知見を与える研究成果であり高く評価できる。本研究により、*p*-キノジメタンの三配位炭素中心を高周期元素のケイ素に置き換えた *p*-ジシラキノジメタンが基底一重項分子でありながら、炭素の系よりも高いビラジカル性を有するという比較元素論的に興味深い結果が得られた。その一方で、ベンゼン環のメタ位で二つのシリルラジカルを連結することで高スピン化学種が得られることを明らかにしたことは、従来第二周期元素をベースに行われていた高スピン分子の化学に新たな知見を与え、関連分野における今後の発展に大きく貢献すると期待され、高く評価できる。さらにラジカル中心の連結子として $\sigma$ 共役系のジシラン鎖を用いたビラジカル種を初めて合成し、基底三重項状態をとることを明らかにしたが、これは従来  $\pi$  共役系をスペーサーとして研究が行われているオリゴラジカル種の化学に新たな知見を与える成果であり高く評価できる。

〔最終試験結果〕 平成 27 年 2 月 12 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。

〔結論〕 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。