

氏名	大森 悠		
学位の種類	博士（理学）		
学位記番号	博甲第 7643 号		
学位授与年月日	平成 28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 Functionalized Cyclic Silicon Compounds Based on an Unsaturated Silicon Three-membered Ring Cyclotrisilene: Synthesis, Structure and Properties (ケイ素不飽和三員環シクロトリシレンを前駆体とした官能性環状ケイ素化合物に関する研究: 合成、構造および性質)		
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 要 旨

炭素—炭素多重結合は、天然化合物にも含まれる普遍的な結合であるのとは対照的に、ケイ素—ケイ素二重結合化合物「ジシレン」やケイ素—ケイ素三重結合化合物「ジシリル」は高い反応性を持つため、嵩高い置換基を用いた速度論的安定化により 1980 年代以降に合成、単離された化合物群である。中でも小員環骨格内に π 電子を有するケイ素不飽和小員環は、歪んだ構造に由来する特異な物性に興味を持たれている。しかし、ケイ素不飽和小員環はケイ素 3p 軌道に由来するエネルギー準位の高い HOMO、低い LUMO に加え、大きな歪みエネルギーを持つため、その合成例は限られている。一方、当研究室では 1999 年にシクロプロペンのケイ素類縁体、シクロトリシレンの合成を達成し、シクロトリシレンがケイ素高歪み縮環分子や含ケイ素芳香族化合物、ホモ芳香族化合物など、特異な含ケイ素不飽和小員環の良い前駆体であることを明らかにしている。いずれも高度に歪んだ三員環骨格と活性な Si=Si 二重結合を併せ持つシクロトリシレンを用いて初めて達成された化学種である。以上の背景を踏まえ、本研究では高歪み Si=Si 二重結合の反応性の解明と、新規官能性環状ケイ素化学種の合成を目指して、シクロトリシレンと酸素及び窒素不飽和結合を含んだ小分子との反応を検討した。さらに、得られた新規官能性環状ケイ素化合物について、各種分光学的解析、X 線結晶構造解析、理論計算を用いてその特異な構造、性質及び生成機構について考察を行った。

第一章ではシクロトリシレンとイソシアニドの[1 + 2]環化付加反応について検討し、イソシアニド上置換基がアリール基の場合でのみ環化付加体の熱異性化が進行することを見出した。また熱異性体において、Si=Si 二重結合と C=N 二重結合が共役可能な配座にも関わらず、共役が分子に及ぼす影響が非常

に小さいことを明らかにした。第二章ではシクロトリシレンとイソシアニド及び一酸化炭素[1 + 2]環化付加体とメタノールの付加反応を検討し、Si=C二重結合炭素にキシリルアミノ基及びヒドロキシ基が置換した環状シラエナミン、シラエノール誘導体が得られることを見出した。また、両者の比較から窒素孤立電子対とSi=C二重結合の共役が、酸素孤立電子対による共役よりも分子に大きく影響していることを見出した。第三章ではシクロトリシレンとアジド類との反応を検討し、アザトリシラビシクロ[1.1.0]ブタン誘導体およびアミド置換シクロトリシレンが得られることを明らかにした。特にアミド置換シクロトリシレンは炭化水素溶媒中、金属原子と窒素原子が結合した接触イオン対として存在する一方、配位性溶媒存在下では溶媒分離し、その構造がピラミッド化したケイ素とSi=N二重結合を介して電子が非局在化した*bent*-アリルアニオン構造であることを見出した。

審 査 の 要 旨

〔批評〕 有機化合物の炭素原子を高周期同族元素であるケイ素で置き換えたケイ素類縁体は、ケイ素の 3s, 3p 軌道に由来する特異な性質を有するため、基礎および応用の両面から重要な研究対象である。近年では嵩高い置換基を用いた速度論的安定化により、種々のケイ素不飽和化学種が合成され、その興味深い構造・性質が明らかにされている。一方、高度に歪んだケイ素不飽和結合や、その骨格内にヘテロ原子を導入した化学種についての知見は限られている。高歪みケイ素不飽和化学種は、歪み骨格に由来する特異なσ結合、π結合を有するため、その本質の解明は不飽和ケイ素を基軸とした新たな現象に繋がる重要な課題である。本研究では、ケイ素不飽和三員環シクロトリシレンとイソシアニド、一酸化炭素、アジドとの反応を検討し、イミノ基、アミノ基、ヒドロキシ基など有機化学における典型的な官能基を導入した新規ケイ素不飽和化学種の合成、単離を達成した。そして、得られた新規ケイ素不飽和化合物の構造を X 線結晶構造解析によって決定するとともに、その性質や生成機構を理論計算も含めた考察によって明らかにした。これらの研究成果から、高度に歪んだ Si-Siσ結合やπ結合の本質的な性質を明らかにしたことに加えて、これまで合成困難であった種々の官能性ケイ素不飽和化学種の合成・構造解析を達成した本研究は、独創的であり高く評価できる。

〔最終試験結果〕 平成 28 年 2 月 10 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。