

氏 名	小林 譲			
学位の種類	博 士 （ 理 学 ）			
学位記番号	博 甲 第 7646 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 Tetrahedranes and Cyclobutadienes Linked by $\pi$ -systems: Synthesis, Structure and Properties ( $\pi$ 系置換テトラヘドランとシクロブタジエンに関する研究:合成、構造、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

テトラヘドランとシクロブタジエンはいずれも分子式  $C_4H_4$  で表され、原子価異性体の関係にある。テトラヘドランとは 4 つの炭素原子が正四面体型に結合した「超高歪み炭素  $\sigma$  結合」で形作られる分子であり、その特徴的な高歪み結合に由来する性質に興味を持たれ盛んに研究が行われてきた化合物である。またシクロブタジエンとは、炭素四員環骨格内に  $4\pi$  電子を有することから Hückel 則により反芳香族分子に分類され、その分子構造、電子物性は古くから実験・理論両面より精力的に研究が行われている。当研究室では、嵩高く電気陽性なトリメチルシリル基を置換基として用いることで、これらの化合物を安定に単離することに成功した。実際にテトラキス(トリメチルシリル)テトラヘドランは空気中で取り扱うことができるだけでなく、熱的に 300 °C まで安定である。またケイ素-リチウム交換反応を出発とした官能基変換から、テトラヘドラン上へ  $\pi$  系置換基やヘテロ官能基の導入に初めて成功し、その構造や電子状態について明らかとした。特に  $\pi$  電子系を骨格に導入したテトラヘドラン誘導体は、テトラヘドランの  $\sigma$  骨格と  $\pi$  系置換基間における相互作用( $\sigma$ - $\pi$  共役)の発現に加え、光や熱といった外部刺激により引き起こされる  $\sigma$  結合から  $\pi$  結合への分子変換反応など特有の性質を示す。一方で、シリル置換テトラヘドラン誘導体の合成法については未だリチオテトラヘドランと一般的な求電子試剤との反応のみに限定されている。そこで本研究では、テトラヘドラン誘導体の新規合成法の開拓を目的としてクロスカップリング反応および段階的なケイ素-リチウム交換反応を検討した。さらに合成した新規テトラヘドラン誘導体を鍵前駆体とすることで  $\pi$  系置換シクロブタジエン誘導体合成へと展開し、その構造、電子物性、反応性についても明らかとした。

第一章では、テトラヘドリルリチウムを用いたクロスカップリング反応を検討することで、これまで合成が困難であった  $\pi$  系を拡張した様々な誘導体の合成に成功し、その電子物性について明らかとした。反応はベンゼン中、パラジウム触媒存在下、対応するヨウ化アリールを用いると高収率で進行することを明らか

とした。第二章では、合成したアリール置換テトラヘドラン誘導体を鍵前駆体とした段階的な官能基変換からテトラヘドラン骨格上に2つの $\pi$ 電子系を導入したジアリール置換テトラヘドラン誘導体の合成に成功した。また紫外可視吸収スペクトルからテトラヘドランの高歪み炭素 $\sigma$ 骨格をスペーサーとした $\pi-\sigma-\pi$ 型の共役について明らかとした。第三章では、アリール置換テトラヘドラン誘導体の光反応から一分子中に複数のシクロブタジエン部位を有する誘導体の高収率合成に成功した。またシクロブタジエン誘導体の反応性として還元反応を検討し、対応するポリアニオン種の合成に成功した。NMR及びX線結晶構造解析から各アニオン電荷はそれぞれのシクロブタジエン環内に局在化したジアニオンジリチウム構造を有していることを明らかとした。第四章では、パラフェニレン架橋ビステトラヘドラン誘導体の光反応から中心六員環にキノジメタン構造、末端四員環にアリルラジカル構造を有するビラジカル誘導体を得られることを明らかとした。ESRスペクトル及び理論計算からビラジカル誘導体は基底一重項状態を取っていることを明らかとした。また温度可変紫外可視吸収スペクトル測定では、吸収の温度依存性が確認でき、「長方形シクロブタジエン構造」と「ビスアリルラジカル構造」間の平衡の存在を明らかとした。

## 審 査 の 要 旨

〔批評〕 テトラヘドランはその極めて特徴的な高歪み結合に由来する性質が明確に発現するため歪み炭素-炭素 $\sigma$ 結合の性質を明らかとするためには最適な研究対象である。またシクロブタジエンは有機化学における最も重要な概念の一つである反芳香族性を発現する最小の基本分子構造を有している。このような特異な性質を有するテトラヘドラン・シクロブタジエンの物性解明は、化学結合の性質や芳香属性・反芳香属性の本質的な理解において重要である。しかし実験的な研究が遅れているのは合成の困難さのためである。本研究は、クロスカップリング反応及びケイ素置換基の段階的な官能基変換を用いた $\pi$ 系置換テトラヘドラン誘導体の新規合成法を確立することに成功し、その構造や特異な電子状態について理論計算を含めた考察により明らかとした。また、 $\pi$ 系置換テトラヘドラン誘導体に対応するシクロブタジエン誘導体の良い前駆体となることを見出し、 $\pi$ 系置換シクロブタジエン誘導体の構造、電子物性、反応性について明らかとした。特にパラフェニレン基で架橋されたシクロブタジエン誘導体はビラジカルとしての構造、物性を示すことを初めて明らかとした。これらの研究成果から、これまで合成が困難であったテトラヘドラン・シクロブタジエン誘導体の高効率合成・構造解析の達成に加え、高歪み炭素 $\sigma$ 結合や $4\pi$ 反芳香属性分子の本質的な性質を明らかにした本研究は、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。