

氏 名（本籍）	まつ の ただ ひろ 松 野 忠 宏（埼 玉 県）
学 位 の 種 類	博 士（理 学）
学 位 記 番 号	博 甲 第 3390 号
学位授与年月日	平成 16 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	化学研究科
学 位 論 文 題 目	<b>Studies on Chemistry of Unsaturated Small Ring Systems Consisting of Silicon Atoms</b> (ケイ素不飽和小員環化合物の化学に関する研究)

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	西 尾 建 彦

## 論 文 の 内 容 の 要 旨

高周期 14 族元素 (Si, Ge, Sn, Pb) のみから構成される不飽和小員環化合物の化学は, その特異な分子構造や反応性の観点から精力的に研究が行われており, ここ十年の間に急速的な発展を遂げている分野である。本研究では, シクロプロペンの骨格元素がすべてケイ素で構成された化合物であるシクロトリシレンを鍵化合物とし, そこから誘導される様々な含ケイ素小員環について, その分子構造や反応性の解明ならびに理論的な考察を行うことによって, 有機ケイ素化合物における高歪み化合物・多重結合化学種の特性について明らかにした。第一章では, 電気陽性な  $\text{tBu}_2\text{MeSi}$  基を置換基として有するシクロトリシレンを安定な化学種として合成し, X線結晶構造解析によりその分子構造を明らかにした。また, シクロトリシレンと  $\text{Si}=\text{Si}$  二重結合に対して反応活性な反応試剤との反応を行うことによって, 新規なケイ素環状化合物への変換にも成功した。第二章では, シクロトリシレンと強力な求電子剤であるトリエチルシリルカチオンとの反応により, シクロテトラシレニリウムイオンの合成に成功し, X線結晶構造解析および NMR 解析により, ホモ芳香族性ならびにフリーカチオンとしての性質を実験的に明らかにした。また, 環反転障壁や Nucleus-Independent Chemical Shift (NICS) 等の理論計算の結果から, シクロテトラシレニリウムイオンのホモ芳香族性について系統的な議論を展開した。第三章では, シクロテトラシレニリウムイオンと求核剤との反応について検討し, 求核剤のサイズに応じて付加反応と一電子還元反応が進行することを明らかにした。すなわち, 十分小さい求核剤を用いた場合, 付加反応が進行して対応するシクロテトラシレンが生成し, 嵩高い求核剤との反応ではシクロテトラシレニルラジカルが生成する。シクロテトラシレニルラジカルについては安定な赤紫色結晶として単離することに成功し, X線結晶構造解析によりその分子構造をはじめて明らかにした。さらに, シクロテトラシレニルラジカルの還元反応によって対応するアニオン種へと変換することにも成功し, このアニオン種を順次酸化することによってラジカル種, カチオン種へと段階的に再変換することが可能であることもあわせて明らかにした。この反応は, ケイ素  $\pi$  電子系化合物の可逆な酸化還元系を実現した初めての例である。第四章では, 四員環と五員環が縮環した化合物である 1, 2, 5-トリシラビシクロ [3. 2. 0] ヘプタ -3, 6-ジエン誘導体の光反応によって 1, 4, 7-トリシラビシクロ [2. 2. 1] ヘプタ -2, 5-

ジエン誘導体が生成することを見出した。重水素ラベル実験の結果から、この光異性化反応は、置換基のシリル基の転移を伴わない骨格組み換えによって進行していることを実験的に明らかにした。第五章では、架橋ケイ素部位に塩素基を有する 1, 2, 3-トリシラ-4-ゲルマビシクロ [2. 2. 0] ヘキサ-5-エンの還元反応によって、1, 2, 6-トリシラ-5-ゲルマベンズバレンの合成に成功し、X線結晶構造解析によりその分子構造を明らかにした。この反応は、前駆体の還元反応によって生成したデュワー（1, 2, 3-トリシラ-4-ゲルマベンゼン）の 1, 2-アルケニル転移によって生成していることを重水素ラベル実験によって実験的に明らかにした。第六章では、シクロブタジエンジアニオン種の骨格元素をすべてケイ素原子で置き換えた化合物であるテトラシラシクロブタジエンジアニオン種の合成に成功した。X線結晶構造解析の結果、テトラシラシクロブタジエンジアニオン種の四員環骨格は大きく折れ曲がっており、芳香族化合物に特徴的な平面構造を有していないことを明らかにした。

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

高周期 14 族元素化学における不飽和小員環化合物に関する実験化学的な検証は、合成法が極めて限られていることから、いまだ未開拓の分野であるのが現状である。著者は、シクロプロベンのケイ素類縁体であるシクロトリシレンを安定に単離し、X線結晶構造解析を用いてその分子構造を初めて決定した。また、シクロトリシレンと様々な反応試剤との反応を行うことによって、シクロトリシレンから誘導される新規なケイ素小員環 $\pi$ 電子系化合物について、その分子構造や反応性を解明することによって、高度に歪んだ環骨格にケイ素多重結合が組み合わさることで発現する特異な性質について明らかにした。特に、シクロトリシレンとトリエチルシリルカチオンとの反応によって誘導されるシクロテトラシレニリウムイオンについては、実験および理論計算の結果から、ホモ芳香族カチオン種としての検証を詳細に行っている。また、シクロテトラシレニリウムイオンの還元反応によって対応するラジカル種およびアニオン種をそれぞれ安定な化学種として単離し、アリル部位の軌道間相互作用の様式によってその色が劇的に変化するという興味深い現象を見出している。その他、様々なケイ素不飽和小員環化合物および関連化合物の合成に成功し、その特異な構造や生成機構を実験的に明らかにしたことは特筆すべき研究成果であり、構造有機化学ならびに有機典型元素化学に新たな知見を与えるものとして高く評価できる。

よって、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。