

学 位 審 査 報 告 書

（ふりがな） 氏 名	さとう たかひろ 佐藤 貴広
学位（専攻分野）	博 士 （ 理 学 ）
学 位 記 番 号	理 博 第 号
学位授与の日付	平成 年 月 日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	理学研究科 化学専攻
（学位論文題目） Studies on Disilenes Bearing Alkynyl Groups and Unusual Reactivity of Overcrowded Silylene with Pyridines （アルキニル基を有するジシレンおよび非常にかさ高いシリレン とピリジン類との新奇な反応性に関する研究）	
論文調査委員	（主査） 時任 宣博 教授 林 民生 教授 丸岡 啓二 教授

京都大学	博士 (理 学)	氏名	佐藤 貴広
論文題目	<p>Studies on Disilenes Bearing Alkynyl Groups and Unusual Reactivity of Overcrowded Silylene with Pyridines (アルキニル基を有するジシレンおよび非常にかさ高いシリレンとピリジン類との新奇な反応性に関する研究)</p>		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>1981年にケイ素ケイ素二重結合化学種(ジシレン)の合成が達成されて以来、数多くのジシレン類の合成が達成され、それらの興味深い性質が解明されつつある。近年、ジシレン部位を共役系に組み込んだ分子の合成、あるいはケイ素上に官能基を有するジシレンを用いた分子変換反応への展開などといった発展的な観点からの研究がいくつか報告されている。これまでに報告されている拡張π共役型ジシレンは、その拡張π共役ユニットとしてアリアル基を導入した例のみであるが、申請者は、剛直な直線分子構造を有するアルキニル基ならばその構造的特性によって立体保護基からの反発によらず、ジシレン部位とアルキニル基との間に効果的な共役が得られると着想した。加えて、アルキニル基は特異的な反応性を示すことが広く知られており、アルキニル基の特性を活かして、ジシレンにおける新規な分子変換反応と新たな拡張π共役系の構築を同時に達成することが期待できる。</p> <p>本研究において、効果的な立体保護基である 2,6-bis[bis(trimethylsilyl)-methyl]-4-tris(trimethylsilyl)methylphenyl (Bbt)基を利用することで、末端に種々の置換基を有する 1,2-ジアルキニルジシレン類の合成に初めて成功し、各種スペクトル測定およびX線結晶構造解析によりそれらの構造を明らかにした。</p> <p>ヘキサン中における 1,2-ジアルキニルジシレン類の紫外可視吸収スペクトル測定の結果、末端の置換基としてフェニル基を持つ場合、エチニレンユニットをπスペーサーとしてジシレン部位とフェニル基との間に共役が存在することが明らかになった。また、TD-DFT計算の結果、最大吸収極大波長に帰属される遷移はHOMOからLUMOへの遷移であることを明らかにした。DFT計算における分子軌道計算の結果は、紫外可視吸収スペクトルと同様に、ジシレン部位とアルキニル基との相互作用を支持した。</p> <p>1,2-ジアルキニルジシレンの反応性を検討する中で、末端にトリメチルゲルミル基を有するジシレンにおける脱トリメチルゲルミル化反応により、エチニル基を有するジシレンを合成した。エチニル基置換のジシレンはその反応性を活用して新規拡張π共役型ジシレンへの展開が期待される分子である。</p> <p>申請者の所属研究室で開発された非常にかさ高い置換基を有するシリレンの反応を利用したケイ素化合物の創出を検討する上で、新奇なシリレンとピリジン類の反応性を見出した。まず、非常にかさ高いシリレンとピリジンとの反応により、シリレンとピリジンが二分子ずつ反応した7員環を含む複素多環式化合物を合成した。また、シリレンと過剰量の4-dimethylaminopyridineとの反応により2<i>H</i>-1,2-アザシレピン骨格を有する化合物を合成した。本反応は、既に報告されているシリレンとピリジン類の反応とは異なる結果を与え、シリレンの反応性において新たな側面を見出した。</p> <p>以上、申請者は1,2-ジアルキニルジシレン類の合成および単離に初めて成功した。それら化合物の詳細な物性解明により、ジシレン部位とアルキニル部位との間に共役が存在することを実験的および計算によって確認した。また1,2-ジアルキニルジシレンの脱トリメチルゲルミル化反応により、拡張π共役型ジシレンのための反応基点となりうるエチニル置換のジシレンを合成した。一方で、申請者はシリレンとピリジン類の反応において、ピリジン類の新奇な環拡大反応を達成した。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

1981年にケイ素ケイ素二重結合化学種(ジシレン)の合成が達成されて以来、数多くのジシレン類の合成が達成され、それらの興味深い性質が解明されつつある。近年、ジシレン部位を共役系に組み込んだ分子の合成、あるいはケイ素上に官能基を有するジシレンを用いた分子変換反応への展開などといった発展的な観点からの研究がいくつか報告されている。これまでに報告されている拡張 π 共役型ジシレンは、その拡張 π 共役ユニットとしてアリール基を導入した例のみであるが、申請者は、剛直な直線分子構造を有するアルキニル基ならばその構造的特性によって立体保護基からの反発によらず、ジシレン部位とアルキニル基との間に効果的な共役が得られると着想した。加えて、アルキニル基は特異的な反応性を示すことが広く知られており、アルキニル基の特性を活かして、ジシレンにおける新規な分子変換反応と新たな拡張 π 共役系の構築を同時に達成することが期待できる。

本研究において、効果的な立体保護基である 2,6-bis[bis(trimethylsilyl)-methyl]-4-tris(trimethylsilyl)methylphenyl (Bbt)基を利用することで、末端に種々の置換基を有する 1,2-ジアルキニルジシレン類の合成に初めて成功し、各種スペクトル測定およびX線結晶構造解析によりそれらの構造を明らかにした。

ヘキサン中における 1,2-ジアルキニルジシレン類の紫外可視吸収スペクトル測定の結果、末端の置換基としてフェニル基を持つ場合、エチニルユニットを π スペーサーとしてジシレン部位とフェニル基との間に共役が存在することが明らかになった。また、TD-DFT計算の結果、最大吸収極大波長に帰属される遷移はHOMOからLUMOへの遷移であることを明らかにした。DFT計算における分子軌道計算の結果は、紫外可視吸収スペクトルと同様に、ジシレン部位とアルキニル基との相互作用を支持した。

1,2-ジアルキニルジシレンの反応性を検討する中で、末端にトリメチルゲルミル基を有するジシレンにおける脱トリメチルゲルミル化反応により、エチニル基を有するジシレンを合成した。エチニル基置換のジシレンはその反応性を活用して新規拡張 π 共役型ジシレンへの展開が期待される分子である。

申請者の所属研究室で開発された非常にかさ高い置換基を有するシリレンの反応性を利用したケイ素化合物の創出を検討する上で、新奇なシリレンとピリジン類の反応性を見出した。まず、非常にかさ高いシリレンとピリジンとの反応により、シリレンとピリジンが二分子ずつ反応した7員環を含む複素多環式化合物を合成した。また、シリレンと過剰量の4-dimethylaminopyridineとの反応により2H-1,2-アザシレピン骨格を有する化合物を合成した。本反応は、既に報告されているシリレンとピリジン類の反応とは異なる結果を与え、シリレンの反応性において新たな側面を見出した。

以上、申請者は1,2-ジアルキニルジシレン類の合成および単離に初めて成功した。それら化合物の詳細な物性解明により、ジシレン部位とアルキン部位との間に共役が存在することを実験的および計算によって確認した。また1,2-ジアルキニルジシレンの脱トリメチルゲルミル化反応により、拡張 π 共役型ジシレンのための反応基点となりうるエチニル置換のジシレンを合成した。一方で、申請者はシリレンとピリジン類の反応において、ピリジン類の新奇な環拡大反応を達成した。

以上のように、申請者は新規なアルキニル置換ジシレン類の合成と性質の解明およびシリレンの新奇反応性の開拓において顕著な研究成果を挙げている。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成24年1月17日論文内容とそれに関連した口頭試問を行った。その結果合格と認めた。