

(続紙 1)

京都大学	博士 (理学)	氏名	Julius Adrie Aguirre Garcia
論文題目	Synthetic Studies towards Unexplored Multiple Bonds to Silicon Utilizing Kinetic Stabilization (速度論的安定化を利用した未踏ケイ素多重結合化学種の合成研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>同核の高周期14族元素間の多重結合化合物に関する研究は、立体保護による速度論的安定化または電子的摂動を与える熱力学的安定化を利用することにより盛んに行われている。一方で、シリル(Si≡C)やシレン(Si=C)などケイ素-炭素間の多重結合化合物については、非常に高反応性であるだけでなく前駆体へのアクセスが難しいことが原因で研究例は限られている。本論文において申請者は、新しい化学結合の性質を明らかにするために高反応性の化学結合に電子的な摂動を与えない速度論的安定化を選択し、かさ高い置換基を導入した未踏ケイ素多重結合化学種の合成研究を行った。</p> <p>Chapter 2では、TbtCH₂基の官能基化の過程で発見したシリル基の1,4-転位反応について述べられている[Tbt = (2,4,6-tris[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl)基]。申請者は、高反応性である未踏ケイ素多重結合化学種の合成に際し、立体保護基としてTbtCH₂基が有効であると期待し、TbtCH₂Brのリチオ化反応およびケイ素置換基の導入を検討した。その過程で、生成したリチオ体がTbt基のオルト位CH(SiMe₃)₂基のSiMe₃部位と5員環シリカートを形成後に1,4-シリル転位反応を起こしたと考えられる生成物が得られることを見出した。本転位反応が、Tbt基を有するアリールリチウムにおける1,3-転位反応と比べても、極めて迅速に進行することを明らかにした。</p> <p>Chapter 3では、前章の結果を受けて行った新しい立体保護基の合成と官能基化および高反応性ケイ素化学種の前駆体となるジハロシランの合成について記載している。<i>m</i>-テルフェニル基は同核の高周期14族元素間三重結合化学種の速度論的安定化に有効であることが実証されている。申請者は、<i>m</i>-テルフェニルメチル基とかさ高い芳香族置換基をケイ素上に導入することで、有効な立体保護効果が得られると考案し、<i>m</i>-テルフェニルメチル基の合成およびケイ素官能基の導入を行った。<i>m</i>-テルフェニルメチルブロミドからの直接のケイ素官能基導入は困難であったが、フェニルテルリド誘導体を経由することでベンジルリチウムを発生させることができ、ケイ素官能基の導入に成功した。また、<i>m</i>-テルフェニルメチル基と2,6-ジイソプロピルフェニル(Dip)基を有するジヒドロシランの合成を達成し、対応するジハロシランへの誘導を検討した。</p> <p>Chapter 4では、初めての安定な2,2-ジヒドロシレン(R₂Si=CH₂)の合成について記載している。2,2-ジヒドロシレンは高反応性であり、また、立体保護基をケイ素上にしか導入できないため速度論的安定化が難しく、その報告は、発生後の捕捉反応、NMR測定による観測、および遷移金属と錯体化を行ったものに限られている。申請者は、Tbt基とDip基を有する2,2-ジヒドロシレンの合成に成功した。2,2-ジヒドロシレンは、反応系中で発生させた対応するジリチオシランに対しジクロロメタンを加えることで得られる。クロロシランなどの副生成物の除去が難しく、その単離には課題が残されているが、¹H、¹³C、²⁹Siおよび二次元NMR測定により2,2-ジヒドロシレンの構造決定を行った。母体の2,2-ジヒドロシレンは高反応性であり、熱力学的な安定化を受けたものでも数時間のうちに分解してしまうことが報告されているが、申請者が合成したかさ高い置換基を有する2,2-ジヒドロシレンは室温で安定であった。さらに、計算化学を用いた実験結果の検証(構造最適化、GIAO、TD-DFTおよびNBO計算)も行い、その構造的、電子的特徴を明らかにした。</p>			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

高周期典型元素を含む多重結合は非常に高反応性であり、その合成・単離には速度論的安定化または熱力学的安定化の効果を利用することが必要不可欠である。速度論的安定化は、かさ高い置換基を高反応性の化学結合に導入することで立体障害により目的化合物の多量化を防ぐ手法である。それに対して熱力学的安定化は、非共有電子対をもつ置換基からの高反応性の化学結合への電子供与、塩基の配位など、目的の化学結合に電子的摂動を与えることによる安定化を利用するものである。高反応性の化学結合の本来の性質を明らかにすることを目的としている場合には、化学結合の性質を変化させずに化合物の保護を行うことができる速度論的安定化が望ましい。同核の高周期14族元素間二重結合化合物に関する研究は古くから行われており、その構造および反応性が数多く報告されている。また、同核の高周期14族元素間三重結合化合物についても報告例は限られているが、立体保護基を駆使することで合成・単離が行われ、その性質が明らかにされている。しかしながら、異核14族元素間の多重結合化学種については、分極構造に由来する反応活性な性質に加え、前駆体の入手が困難であるなど合成上の問題点も残されており、その研究例は非常に限られている。申請者は、未踏ケイ素多重結合化学種の本来の化学結合の性質を明らかにするために速度論的安定化を用い、ケイ素と炭素間の多重結合化学種を合成可能な分子設計を立案し研究を行った。

申請者は、かさ高いベンジル置換基であるTbtCH₂基をケイ素上に導入し、立体保護基として用いることで未踏ケイ素化学種の合成が可能になると考えた。実際の結果は期待したものと異なるものであったが、その反応の過程で新奇な1,4-シリル転位が進行することを見出した。申請者はこの結果を受けて新しい置換基の合成に取り組んだ。目的化合物の合成に向けて、1,4-シリル転位が進行しない*m*-テルフェニル基を基盤とする立体保護基の合成と官能基化を行った。合成経路を工夫することでかさ高い*m*-テルフェニルメチル基へケイ素置換基を導入することに成功した。また、*m*-テルフェニルメチルトリヒドロシランへのかさ高い芳香族置換基の導入も達成しており、これは、新しい高反応性ケイ素化学種への前駆体となることが期待される。

さらに申請者は、合成が難しく短寿命の化学種としての報告しかなされていなかった2,2-ジヒドロシレンをかさ高い置換基を用いた立体保護により安定な化合物として合成することに成功した。データ改善の必要性はあるが結晶構造解析による構造決定も達成している。また、各種スペクトル測定を行い、実験・理論計算の両面からその構造的特徴を明らかにした。

以上のとおり、申請者は種々のかさ高い置換基の合成・官能基化および含ケイ素高反応性未踏化学種の合成に取り組み、新規転位反応を見出した他、初めての2,2-ジヒドロシレンの合成とその構造的性質を明らかにした。これらは基礎化学に新しい知見を与えるものである。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、令和4年7月20日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公表可能日： 年 月 日以降