

氏名	しの はら あき ひろ 篠 原 朗 大
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学位記番号	理 博 第 2900 号
学位授与の日付	平成 17 年 3 月 23 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	Systematic Studies on the Kinetically Stabilized Silaaromatic Compounds (速度論的に安定化された含ケイ素芳香族化合物に関する系統的な研究)
論文調査委員	(主査) 教授 時任 宣博 教授 林 民生 教授 大須賀 篤弘

論 文 内 容 の 要 旨

既に申請者らのグループにおいては、優れた立体保護基である2,4,6-トリス [ビス(トリメチルシリル)メテル] フェニル (Tbt) 基を用いた速度論的安定化の手法により、シラベンゼン、2-シラナフタレンの合成に成功している。これらの結果をふまえ、申請者は修士課程において9-シラアントラセンおよび1-シラナフタレンの合成にも成功し、これらの化合物の性質を明らかにした。更に博士後期課程においては、9-シラフェナントレンの合成にも成功し、これら5種類の化合物を系統的に比較研究することで、含ケイ素芳香族化合物研究をより深く理解することが可能となった。

まず、フェン系の含ケイ素芳香族化合物である、9-シラフェナントレンは、対応するプロモシランに対して THF 中室温でリチウムジイソプロピルアミド (LDA) を作用させることにより、63%の収率で単黄色の結晶として合成・単離に成功した。その構造は各種スペクトルおよび X 線構造解析により決定した。9-シラフェナントレンのケイ素 ^{29}NMR シフト値においては、特徴的な低磁場領域に中心ケイ素に帰属されるピーク (86.9 ppm) が観測された。最終的な構造の決定は X 線結晶構造解析によって行った。その結果、9-シラフェナントレン環は平面であり、ケイ素周りの結合角の和はほぼ 360° であることが判明した。更に理論計算の結果から、9-シラフェナントレンは π 電子が非局在化した構造を有していることが支持され、非常に高い芳香族性を有していることを明らかにした。

含ケイ素芳香族化合物は非常に高い芳香族性を有しているにも関わらず、依然ケイ素炭素不飽和結合化学種としての高い反応性を有している。そこで、含ケイ素芳香族化合物の反応性について理解を深めるため、同時に炭素母体の芳香族化合物の反応性との比較検討を行った結果、興味深い知見が得られた。

ヘキササン中において、9-シラアントラセンに対し光を照射した結果、ほぼ定量的に Dewar-9-シラアントラセンが得られた。溶液中でしばらく放置すると徐々に元の9-シラアントラセンへと異性化することが判明した。この反応に対し速度論的解析を行った結果、この異性化は一次反応で進行することが判明した。一方、9-シラアントラセンの熱反応においては head-to-tail で反応した自己二量体得られた。また、9-シラアントラセンとアントラセンを重ベンゼン中で加熱すると、9-シラアントラセンの9,10位とアントラセンの1,2位で反応した [4+2] 環化付加体を得た。一方、9-シラアントラセンとテトラセンとの反応においては先ほどの結果とは異なりテトラセンの中央の環で反応した [4+4] 環化付加体を得た。更に、9-シラアントラセンと C_{60} との反応においては9-シラアントラセンの9,10位と、 C_{60} の [6,6] 位で反応した [4+2] 環化付加体を与えることが分かった。

更に、シラベンゼンと $\text{M}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{CO})_3$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}$) との配位子交換反応を検討したところ、新規な含ケイ素 η^6 型アレーン錯体を与えた。これらの錯体の同定は、各種 NMR, UV/vis 及び IR スペクトルにより行い、クロム錯体については、X 線結晶構造解析によりその分子構造を決定した。その結果、シラベンゼン環がクロムに対して、 η^6 型で配位した構造であることが明かとなった。即ち、この反応はシラベンゼンの芳香族性を反応性の面から明らかにした興味深い知見である。

9-シラアントラセンの蛍光特性や1-シラナフタレンの二量化反応などについても引き続き解明を行い、その詳細について明らかにした。

以上、申請者は本研究において、含ケイ素芳香族化合物研究において、物性や反応性を比較検討することによりその本質について明らかにした。

論文審査の結果の要旨

申請者は修士課程において、優れた立体保護基である2,4,6-トリス[ビス(トリメチルシリル)メチル]フェニル(Tbt)基を用いた速度論的安定化の手法により、9-シラアントラセンおよび1-シラナフタレンの合成も成功しこれらの化合物の性質を明らかにしている。博士後期課程においては、9-シラフェナントレンの合成にも成功し、既に得られているシラベンゼン、2-シラナフタレンとあわせて、これらの5種類の化合物を系統的に比較研究することで、含ケイ素芳香族化合物が非常に興味深い物性を有していることを明らかにした。

まず、フェン系の含ケイ素芳香族化合物である、9-シラフェナントレンは、対応するプロモシランに対してTHF中室温でリチウムジイソプロピルアミド(LDA)を作用させることにより、63%の収率で単黄色の結晶として合成・単離に成功した。その構造の決定はX線結晶構造解析によって行った。その結果、9-シラフェナントレン環は平面であり、ケイ素周りの結合角の和はほぼ 360° であることが判明した。更に理論計算の結果から、9-シラフェナントレンは π 電子が非局在化した構造を有していることが支持され、非常に高い芳香族性を有していることを明らかにした。

含ケイ素芳香族化合物の反応性については、炭素母体の芳香族化合物の反応性との比較検討を行った結果、興味深い知見が得られた。

ヘキサン中において、9-シラアントラセンに対し光を照射した結果、ほぼ定量的にDewar-9-シラアントラセンが得られた。溶液中でしばらく放置すると徐々に元の9-シラアントラセンへと異性化することが判明した。この反応に対し速度論的解析を行った結果、この異性化は一次反応で進行することが判明した。一方、9-シラアントラセンの熱反応においてはhead-to-tailで反応した自己二量体を得られた。また、9-シラアントラセンとアントラセンを重ベンゼン中で加熱すると、9-シラアントラセンの9,10位とアントラセンの1,2位で反応した[4+2]環化付加体を得た。一方、9-シラアントラセンとテトラセンとの反応においては先ほどの結果とは異なりテトラセンの中央の環で反応した[4+4]環化付加体を得た。更に、9-シラアントラセンと C_{60} との反応においては9-シラアントラセンの9,10位と、 C_{60} の[6,6]位で反応した[4+2]環化付加体を与えることが分かった。

更に、シラベンゼンと $M(CH_3CN)_3(CO)_3$ ($M=Cr, Mo$)との配位子交換反応を検討したところ、新規な含ケイ素 η^6 型アレーン錯体を与えた。これらの錯体の同定は、各種NMR、UV/vis及びIRスペクトルにより行い、クロム錯体については、X線結晶構造解析によりその分子構造を決定した。その結果、シラベンゼン環がクロムに対して、 η^6 型で配位した構造であることが明かとなった。即ち、この反応はシラベンゼンの芳香族性を反応性の面から明らかにした興味深い知見である。

以上、申請者の研究は、芳香環の一部を炭素と同族の14族元素であるケイ素で置き換えた含ケイ素芳香族化合物を合成し、それらの構造及び反応性の解明を行った点で、有機金属化学、構造有機化学、およびヘテロ原子化学などの幅広い有機化学の研究に重要な貢献をしたものと見なすことができ、博士(理学)の学位論文として十分な内容を含むものと考えられる。

なお、本申請論文に報告されている研究業績を中心として、これに関連した分野について試問した結果、合格と認めた。