

( 続紙 1 )

京都大学	博士 ( 理 学 )	氏名	尾松 大和
論文題目	Synthetic Study on Functionalized Oligosilanes toward Aromatic Silicon Clusters (芳香族ケイ素クラスターに向けた官能性オリゴシランに関する合成研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>近年、有機ケイ素化学は急速に発展しており、ポリシランのような機能性材料や電子材料を志向した高分子化学が産学問わず様々な研究者に注目されている。このような応用的発展のみならず、基礎化学的にも注目が持たれ、かつては合成不可能とされていたアルケン・アルキンのケイ素類縁体であるジシレン(Si=Si)・ジシリル(Si≡Si)を始めとする含ケイ素不飽和結合化学種の合成・単離も達成されてきている。しかしながら、ケイ素の<math>\pi</math>結合に関する物性や機能の多くは未解明のままである。そうした中で、環状<math>\pi</math>共役化合物(芳香族化合物)の基本ユニットであるベンゼンの完全ケイ素置換体ヘキサシラベンゼンは<math>\pi</math>共役化合物として新規物性の発現が期待できる。申請者は、博士後期課程において環状オリゴシラン前駆体を活用した、ヘキサシラベンゼンを含む含ケイ素芳香族化合物の合成を目的とした研究を行った。</p> <p>飽和ケイ素六員環化合物群(<math>\text{Si}_6\text{X}_{12}</math>)は、ヘキサシラベンゼンの合成前駆体になりうると考えられるが、それらの合成手法には収率の低さや分離精製に手間がかかるなどの問題があるため、簡便かつ高効率な方法の開発が求められている。近年合成が報告されたテトラデカクロロヘキサシラシクロヘキサジアニオン類(<math>[\text{Si}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}</math>)は、ケイ素六員環ユニットを含む化合物であるが、その反応性に関する知見はほとんど明らかにされていない。申請者は、<math>[\text{Si}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}</math>を活用した<math>\text{Si}_6\text{X}_{12}</math>の合成に取り組んだ。種々の検討の結果、<math>[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Si}_6\text{Cl}_{14}]</math>と塩化アルミニウムとの反応によって<math>\text{Si}_6\text{Cl}_{12}</math>が効率的に合成できることを明らかにした。さらに、<math>[\text{Si}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}</math>とアリル求核試剤との反応によって<math>\text{Si}_6\text{Allyl}_{12}</math>の合成にも成功し、そのケイ素上のアリル基を定量的にメトキシ基へと変換できることも明らかにした。</p> <p>次に、トリメチルシリルメチル基と脱離基であるアリール基を導入したケイ素源を用いた環状オリゴシラン合成に取り組んだ。アリール基として<p>-メトキシフェニル基を用いた場合にはケイ素4員環および5員環化合物が得られ、その全ての幾何異性体が容易に分離できることがわかった。また、得られたケイ素5員環化合物のTfOHによる脱アリール化反応では、基質として用いる異性体によらず単一のペンタトリフラート体を定量的に与えた。続くハロゲン化反応では、単一の幾何構造を持つペンタハロゲン化体を得られることを明らかにした。このようなポリトリフラートを經由した、環状オリゴシランの完全ジアステレオ選択的な官能基変換は初めての例である。</p><p>ハロジシランの還元的脱ハロゲン化反応は、ジシレンや環状オリゴシラン合成において有用である。従来の研究例は、ジシランの二つのケイ素原子上に同一の置換基を有するものが多いが、異なる置換基を配することで特異な反応性の発現が期待できる。申請者は、1,2-ジブロモジシレンのブロモシリレンへの解離反応に着目し、非対称置換ジシランの合成および還元的縮合反応による新規ケイ素クラスターの合成に取り組んだ。種々のシラン類と1,2-ジブロモジシレンとの反応により、それぞれのケイ素上に立体保護基であるTbb基と置換基R (R = Me, Ph, Br)を有する多様な非対称置換ジシランを得た。そして、ペンタブロモジシラン(R = Br)の還元的縮合反応において、新規不飽和アニオン性ケイ素クラスターを得た。X線結晶構造解析により、得られたクラスターはケイ素5員環部位と頂点のケイ素原子からなる五角錐構造を有し、5員環のケイ素原子のうち3つにTbb基を持つことが明らかになった。理論計算による考察から、この新規ケイ素クラスターは頂点のケイ素原子とケイ素5員環部位との間に6つの電子が非局在化した興味深い結合状態を有していることがわかった。</p></p>			

(論文審査の結果の要旨)

半導体やシリコンを初めとするケイ素材料に見られるように、ケイ素化合物は、炭素では実現できない物性の発現が期待できる。そのため、ケイ素化合物の性質解明は産学問わず待ち望まれている。既知のケイ素化合物の多くは飽和化合物であったが、近年、速度論的安定化や熱力学安定化などの手法を駆使することで、これまで合成・単離が不可能とされてきた不飽和ケイ素化学種においても、その合成単離が達成され、性質が明らかにされるようになった。しかし、芳香族化合物の骨格構成元素全てをケイ素原子に置き換えた全ケイ素芳香族化合物は、その合成自体が達成されていないものが多く、依然開拓の余地のある分野の1つである。従来の合成戦略は、骨格形成と芳香族化を同時に行う手法がほとんどであり、骨格形成すら達成されていなかった。申請者は、骨格形成と芳香族化を段階的に行う用いた全ケイ素芳香族化合物の合成を検討した。

申請者は、目的化合物の前駆体として12個の活性な置換基を有する環状ヘキサシランの合成を行い、既知の合成手法の中で最も効率的なドデカクロロヘキサシラシクロヘキサンの合成を成し遂げた。また、その合成手法の派生として、空気下で安定に扱える新規環状ヘキサシラン(ドデカアシルヘキサシラシクロヘキサン)およびドデカメトキシヘキサシラシクロヘキサンへの効率的変換も達成した。

また申請者は、隣接位に複数の立体保護基を有する環状オリゴシランを合成するため、ケイ素上にあらかじめ立体保護基と変換可能な脱離基を有するシランを用いた環状オリゴシランの合成を行った。その結果、脱離基として*p*-メトキシフェニル基を持つ環状テトラシランやペンタシランでは、生成する環状オリゴシランの立体異性体を容易に分割できることを明らかにした。また、合成した環状ペンタシランのポリトリフラートを經由するハロゲノ基への変換反応では、単一の立体異性体を選択的に生成することも見出した。このような、ポリトリフラートを經由する完全立体選択的官能基化反応は、初めての例であり、環状オリゴシランの立体異性体の作り分けにつながる有用な反応である。

さらに申請者は、不飽和結合の速度論的安定化と縮合反応による多様な骨格形成が期待できる非対称置換ハロジシランを設計し、その合成と還元的縮合反応を行った。ジシランの合成法の開発では、シリレンのケイ素-ヘテロ原子結合への挿入反応を活用することで、さまざまな置換基を有する非対称置換ジシランを高収率かつ短段階で合成する手法を確立した。また、種々のジシランとの還元的縮合反応の検討の中で、新規な不飽和アニオン性ケイ素クラスターを合成・単離した。このクラスターは、3つのかさ高い置換基によって、速度論的に安定化を受けており、中心母骨格部位は6つのケイ素原子からなる五角錐構造を有していた。理論、実験両面における考察から、このクラスターの五角錐構造内には、複数の $\sigma$ 結合と $\pi$ 結合からなる6電子の非局在化が強く示唆された。

以上のように、申請者は種々のオリゴシランを前駆体とした全ケイ素芳香族化合物の合成に取り組み、環状ヘキサシランの効率的合成法の開発、環状ペンタシランの立体選択的官能基化反応の発見等、ケイ素化学における重要な知見を見出した。さらに、非対称置換ジシランから合成した不飽和ケイ素クラスターで示唆された3次元構造内での6電子の非局在化は、これまでにない新規な概念であり、基礎科学的に極めて重要な発見である。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3年1月19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。

要旨公表可能日：                      年                      月                      日以降