

学位論文の要約

題目 Synthetic Studies on Aryl Anions Containing a Heavier Group 14 Element as a Skeletal Atom
(骨格原子に高周期 14 族元素を組み込んだアリールアニオン種の合成研究)

氏名 辻 紳吾

第一章 序論

ベンゼンの単離以来、芳香族化合物は盛んに研究が行われ、有機化学の広範な分野において非常に重要な役割を担っている。その骨格を構成する炭素原子の一つを、同族元素であるケイ素、ゲルマニウム、スズといった高周期 14 族元素で置き換えた「重い芳香族化合物」は、かさ高い置換基の導入による速度論的安定化の手法を用いて単離されて以降、その芳香族性をはじめとしたさまざまな性質が解明されてきた。一方で、2017 年にフェニルアニオンのアニオン炭素をゲルマニウムに置き換えたゲルマベンゼニルアニオンの合成が報告された。この化合物は、かさ高い置換基を持たないにもかかわらず熱的に安定な化合物として単離可能であり、芳香族性のみならずカルベンのゲルマニウム類縁体であるゲルミレンとしての性質も示すことが明らかとなっている。続いて、スズ類縁体であるスタンナベンゼニルアニオンの単離、さらには 9-アントリルアニオンのゲルマニウム類縁体である 9-ゲルマアントラセニルアニオンの系中発生と三量化が報告された。これら一連の研究結果から、「重いアリールアニオン」において、その中心元素もしくはモチーフとする芳香環骨格を変更することで、中心元素や分子全体の電子状態が劇的に変化することが明らかとなっている。これを受けて申請者は博士後期課程において、「重いアリールアニオン」に対してその中心元素や骨格モチーフの変更が与える影響をより詳細に検証、系統的に理解し、その物性をチューニング可能とすることを目的に以下の研究を行った。

第二章 2-ゲルマナフタレニルアニオンの合成と性質解明

系中で発生した 9-ゲルマアントラセニルアニオンの三量化反応は、骨格モチーフをベンゼンからアントラセンへと変更し π 電子系を拡張することで、ゲルマニウム中心の二価化学種（ゲルミレン）性が著しく増大することを実証した一方、単量体の反応性の高さが、それ自身の電子構造に対する実験的な検証を妨げる要因ともなっていた。そこで申請者は、単量体として合成・単離可能であることを期待して、ナフタレンを骨格モチーフとした 2-

ゲルマナフタレニルアニオン (2-GeNpAnion) の合成を行った。2-GeNpAnion は、熱的に安定な 2-ゲルマナフタレンの二電子還元反応によって合成し、期待通りに単量体として単離可能であった。その NMR 測定および理論計算の結果から、2-GeNpAnion は芳香族性を有する一方、その GeC₅環の芳香族性はベンゾ縮環の影響でゲルマベンゼニルアニオンと比較してやや減少していることが明らかとなった。ナフタレン骨格への拡張は、結合交替に起因する Ge-C 結合の二重結合性の発現、および π 電子系の拡張による分子軌道の安定化とそれに起因する HOMO-LUMO ギャップの減少をもたらした。後者の結果として、溶液状態の紫外可視吸収スペクトルにおいて 2-GeNpAnion の最長吸収極大波長 (364 nm) はゲルマベンゼニルアニオンのもの (329 nm) と比較して大きく長波長シフトしていた。2-GeNpAnion はゲルミレン性も有することが先行研究や理論計算などから予測され、実際にジケトンとの反応で得られた生成物は、ゲルマニウム中心が形式的に[1+4]環化付加した化合物が系中発生していることを強く示唆し、2-GeNpAnion のゲルミレン性が明確に示された。

第三章 シラベンゼニルアニオンの合成研究とメタラベンゼン二電子還元反応の機構解明

ゲルマベンゼニルアニオンとスタンナベンゼニルアニオンを実験および量子化学計算により比較すると、後者がより高い二価化学種性を有していることが示されている。これは 14 族元素の周期が大きくなるほど ns 軌道と np 軌道がそのエネルギー差の増大によって混成しづらくなり、(ns)²(np)² の価電子配置を好む傾向にあることから説明できる。この傾向から、ケイ素類縁体であるシラベンゼニルアニオン (SiBzAnion) はゲルマベンゼニルアニオンより低い二価化学種性を有することが考えられる。申請者はこれを実証し、また反応性を含む性質を解明するため、SiBzAnion の合成・単離を試みた。熱的に安定なシラベンゼンの二電子還元反応を行ったところ、予想に反しケイ素上から立体保護基が脱離せずに残ったジアニオン化合物が得られ、ゲルマニウム上からの立体保護基の脱離を伴ってゲルマベンゼニルアニオンが生成するゲルマニウムの系とは大きく異なる結果となった。このことは、二電子還元により一旦発生する中間ジアニオン種において、立体保護基の *o*-ベンジル位のプロトンがアニオン性ケイ素中心によって引き抜かれたことを示している。これを受けて、シラ-およびゲルマベンゼンの二電子還元反応の機構を理論計算により調査したところ、中間ジアニオン種の中心元素上から立体保護基が脱離するか否かは、中心元素上の孤立電子対の性質の差異に左右されることが示唆された。ジアニオン化合物の生成機構を踏まえ、より適切な SiBzAnion の前駆体として *o*-ベンジルプロトンを持たない立体保護基を導入したシラベンゼンを新たに合成し二電子還元反応を行ったところ、系中発生した SiBzAnion のオリゴマー化を強く示唆する結果が得られた。これは SiBzAnion のシリレン性が予測より高いためであると考えられ、分子軌道計算の結果もこの考察を支持した。