

( 続紙 1 )

京都大学	博士 ( 理 学 )	氏名	辻 紳吾
論文題目	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アルアニオン種の合成研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>芳香族化合物は基礎化学や応用化学などの広範な分野において非常に重要な役割を担っている。その骨格炭素原子の一つを、炭素と同じ14族の高周期元素に置き換えた「重い芳香族化合物」は、かさ高い置換基による速度論的安定化の手法を用いて単離されて以降、さまざまな性質が解明されてきた。近年では、フェニルアニオンのアニオン炭素をゲルマニウムやスズに置き換えたゲルマ、およびスタンナベンゼニルアニオンの合成・単離が報告された。これらの化合物は、かさ高い置換基に依らずとも熱的に安定であり、芳香族性に加えてカルベンの高周期14族元素類縁体であるメタリレンとしての性質も示すことが明らかとなっている。これに続いて、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、「重いアリアルアニオン」の中心元素や分子全体の電子状態が、中心元素または骨格モチーフを変更することで劇的に変化することが明らかとなっている。申請者は博士後期課程において、「重いアリアルアニオン」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、その物性を調節可能とすることを目的に研究に着手した。</p> <p>ゲルマベンゼニルアニオン(GeBzAnion)に対してベンゼン環を一つ縮環させた2-ゲルマナフタレニルアニオン(2-GeNpAnion)を熱的に安定な単量体として合成した。各種測定や理論計算から、ベンゾ縮環による骨格の拡張が、GeC<sub>5</sub>環の芳香族性の若干の減少と、結合交替に起因する一方のGe-C結合の二重結合性の発現をもたらすことが明らかとなった。また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ギャップの減少も理論計算によって予測され、溶液中のUV-vis吸収スペクトルにおける最長吸収極大波長の大幅な長波長シフト(329 nm → 362 nm)はこの予測を実証した。一方、GeBzAnionと2-GeNpAnionはジケトンとの反応において同等のゲルミレン(メタリレンのゲルマニウム体)性を示すことも明らかとなった。</p> <p>GeBzAnionのゲルマニウムをケイ素に核置換したシラベンゼニルアニオン(SiBzAnion)の単離を目的として、かさ高い芳香族置換基を有する安定なシラベンゼンの二電子還元反応を行った。その結果、中間ジアニオン種において置換基の<i>o</i>-ベンジルプロトンのケイ素中心による引き抜きが進行し、置換基がケイ素上から脱離せずに残ったジアニオンが得られ、置換基の脱離を伴ってGeBzAnionが得られるゲルマニウムの系とは劇的に異なる結果となった。理論計算による反応機構の調査の結果、中間ジアニオン種における中心元素上の孤立電子対の性質の差異が反応結果を大きく左右していることが明らかとなった。これを受けて<i>o</i>-ベンジルプロトンを持たない芳香族置換基を代替置換基としたシラベンゼンの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。</p> <p>以上のように、骨格の拡張や中心元素の変更が、中心元素のメタリレン性をはじめとした分子の電子状態や反応性に与える影響を明確に示した。</p>			

(続紙 2 )

(論文審査の結果の要旨)

芳香族化合物の骨格炭素原子の一つを、炭素と同じ14族の高周期元素に置き換えた「重い芳香族化合物」は、反応性が高く単量体としての合成が困難であったが、かさ高い置換基による速度論的安定化の手法を用いて単離されて以降、さまざまな性質が解明されてきた。近年では、フェニルアニオンのアニオン炭素をゲルマニウムやスズに置き換えたゲルマ、およびスタンナベンゼニルアニオン、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合成が報告されている。これらの化合物は芳香族性のみならず、カルベンの高周期14族元素類縁体であるメタリレンとしての性質も示すことが明らかとなっている。特に9-ゲルマアントラセニルアニオンは高いゲルミレン(メタリレンのゲルマニウム体)性を有し、系中発生後直ちに三量化する。これら一連の研究結果から、「重いアリアルアニオン」において、その中心元素また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。申請者は博士後期課程において、「重いアリアルアニオン」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研究に着手した。

ゲルマベンゼニルアニオン(GeBzAnion)に対してベンゾ縮環を一つ施した2-ゲルマナフタレニルアニオン(2-GeNpAnion)を熱的に安定な単量体として合成した。ベンゾ縮環による骨格の拡張の結果、GeC<sub>5</sub>環の芳香族性の若干の減少や、結合交替に起因する一方のGe-C結合の二重結合性の発現、および溶液中のUV-vis吸収スペクトルにおける最長吸収極大波長の大幅な長波長シフト(329 nm → 362 nm)が認められた。また、この長波長シフトはπ電子系の拡張による分子軌道の安定化とHOMO-LUMOギャップの減少に起因することも理論計算で明らかになった。一方、GeBzAnionと2-GeNpAnionはジケトンとの反応において同等のゲルミレン性を示した。

GeBzAnionのゲルマニウムをケイ素に置き換えたシラベンゼニルアニオン(SiBzAnion)の単離を目的として、かさ高い芳香族置換基を有する安定なシラベンゼンの二電子還元反応を行った。その結果、中間ジアニオン種において置換基の*o*-ベンジルプロトンのケイ素中心による引き抜きが進行し、置換基がケイ素上から脱離せずに残ったジアニオンが得られ、置換基の脱離を伴ってGeBzAnionを与えるゲルマニウムの系とは対照的な結果となった。理論計算による反応機構の調査の結果、中間ジアニオン種における中心元素上の孤立電子対の性質の差異が反応を左右する要因であることが明らかとなった。これを受けて*o*-ベンジルプロトンを持たない芳香族置換基を代替置換基として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。

以上のように、骨格の拡張や中心元素の変更が、中心元素のメタリレン性をはじめとした分子の電子状態や反応性に与える影響を明確に示した。

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6年1月16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