

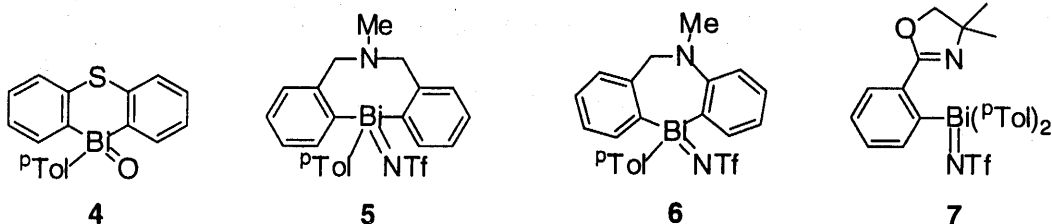
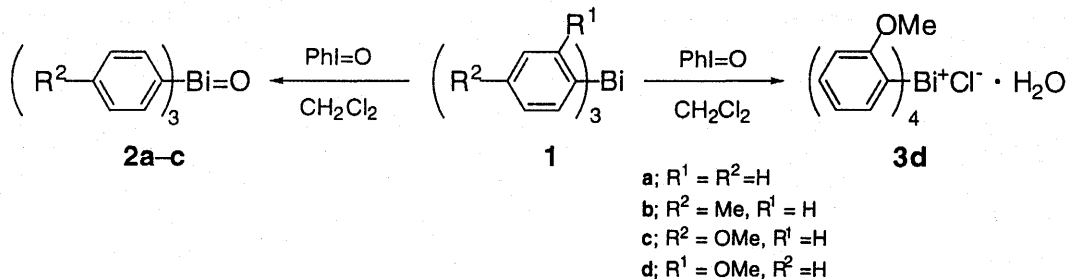
氏 名	いけ がみ とおる 池 上 亨
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学位記番号	理 博 第 1883 号
学位授与の日付	平 成 10 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	Hypervalent Organobismuth Compounds: Synthesis, Reaction, and Applications to Organic Synthesis (高原子価有機ビスマス化合物の合成, 反応及び有機合成への応用)
論文調査委員	(主 査) 教 授 鈴 木 仁 美 教 授 大 野 惇 吉 教 授 林 民 生

論 文 内 容 の 要 旨

ビスマスは周期表15属第6周期に位置する安定核種としてはもっとも重い元素であり、単体または無機化合物が示す物理的及び化学的挙動は、従来から構造、物性、理論、応用などの諸方面において幅広い研究の対象として注目を集めてきた。また一部の無機ビスマス化合物に対しては、近年新素材原料としての大きな関心が寄せられている。しかしながら、金属とヘテロ元素の双方の性格を合わせ持つビスマスの有機化合物としての特性に着目した研究はまだ少なく、特に高原子価状態の有機ビスマス化合物の化学に関する研究は今日までほとんど未開拓の状態にあったと言っても過言ではない。ビスムタンオキシド $R_3Bi=O$ 、ビスムタンイミド $R_3Bi=NR$ 、ビスムトニウム塩 $R_4Bi^+X^-$ 、ビスムトニウムイリド $R_3Bi=CR_2$ に代表される四級化合物はその構造に興味を持たれるだけでなく、中心元素の性格が反映された従来にはない新しいタイプの反応試剤となりうる可能性を秘めており、その化学を系統的に解明することは有機ビスマス化合物のみならず、重ヘテロ元素化合物の化学性を理解する上で重要な意味を有している。

ビスムタンオキシド $R_3Bi=O$ 、ビスムタンイミド $R_3Bi=NR$ 、ビスムトニウム塩 $R_4Bi^+X^-$ 、ビスムトニウムイリド $R_3Bi=CR_2$ などの五価の有機ビスマス化合物は合成法自体が限られており、化学的性質に関する知見は極めて少ない。申請者はこれらの五価有機ビスマス化合物について、その合成法の開発と反応性や構造の検討を行った。ビスムタンオキシドの合成法としてはこれまでに Ar_3BiCl_2 と Ag_2O のメタセシスによる合成が一例知られているのみで、三価のビスムタン **1** の直接酸化による合成の試みは成功していない。申請者は酸化剤にヨードシルベンゼンを用いた場合には、 $Ar_3Bi \rightarrow Ar_3Bi=O$ の変換が穏やかな条件下で進行することを見だし、ビスムタンオキシド **2** の効率的な合成法を開発することに成功した。このオキシドは一般に二酸化炭素や水に敏感であり、大気中での単離は困難である。反応性や各格スペクトルの解析から、ビスムタンオキシドはスチバンオキシドと同様に、多量体として存在している可能性が高く、反応性に富み、活性アルコール、ヒドラゾベンゼンなどを酸化して、対応するカルボニル化合物やアゾベンゼンに変換した。ヨードシルベンゼンを用いたビスムタン **1d** の酸化はビスムトニウム塩 **3d** を効率よく与えた。このビスムトニウム塩は異常とも言える高い熱的安定性を有する。また、ビスマスを含むヘテロ環化合物の酸化により、大気中で単離可能なオキシド **4** を初めて得ることに成功している。

ビスムタンイミドは一般的に水分に敏感であり、溶液状態で分解しやすいことも加わって、これまでその再結晶は不可能とされてきた。このことが原因となって、その構造や化学性についても従来その知見は限られていたが、申請者は三価のビスムタンに *N*-トシルイミノヨードベンゼンを作用させることにより、これまでよりも穏やかな条件下で定量的にビスムタンイミドが発生できることを発見し、このイミドが活性アルコールを酸化するなど、スチバンイミドに比べて反応性に富むことを初めて明らかにした。また分子内に配位性の窒素原子を持つビスムタンから、ジクロリドを経てメタセシスを行うことにより、加水分解に安定なビスムタンイミド **5**、**6**、**7** を合成することに成功した。**7** の X線構造解析から、ビスムタンイミドの $Bi=N$ 結合の結合長と結合の性格を初めて明らかにした。また、一連の高原子価有機ビスマス化合物の研究にお

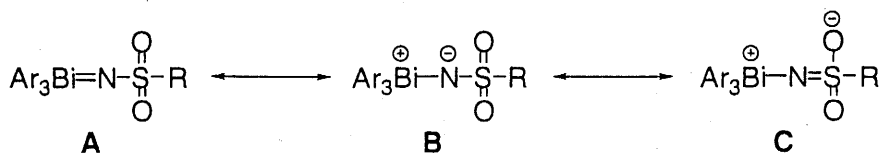


いて、含窒素環状有機ビスマス化合物やビスムトニウム塩に顕著な抗菌活性があることを見だし、幅広い菌種に対して優れた殺菌効果を示すことを確認した。

論文審査の結果の要旨

ビスマスはその特殊な物性のため古くから合金成分や無機素材として広く興味を持たれてきたが、有機化学の分野ではごく近年まであまり注目されることが無く、一部の化合物が特殊な試剤として利用されるに止まっていた。

申請者は未解明の分野であった高原子価有機ビスマス化合物の体系的な研究に取り組み、ビスムタンオキシド、ビスムタンイミド、ビスムトニウム塩の化学性の解明に大きな寄与を果たした。特に前二者については分子内ヘテロ原子のビスマス原子に対する配位、あるいは空間的静電相互作用がもたらす特殊な安定化効果を巧妙に利用して、本来反応性が高いため空気中では扱えないこれらの化合物を、空気中で安定に取り扱える化合物の結晶として取り出すことに初めて成功している。ビスムタンオキシドについては、これまでその効率的な合成法すら知られていなかったが、申請者はビスムタンをヨードシルベンゼンで直接酸化する方法を開発することによって、初めてその効果的な合成法を提案した。一方、ビスムタンイミドについてはX線構造解析により、その Bi=N 結合の結合長を初めて明らかにするとともに、その値が Bi-N 単結合にほぼ等しく、二重結合性に乏しい極めて分極した結合であることを結論している。また、化合物 7 に見られる高い安定性は配位性窒素が正電荷を帯びたビスマスに配位し、トリフルオロメタンスルホニル基がイミド窒素上の負電荷を収容することで効率よくイミド結合の電荷を非局在化するため、この化合物が安定化されるものと考えられる。また、7 の X線構造解析から S-N 結合の長さが通常の値よりもかなり短くなっていることを考慮して、次の三種の極限構造式 A~C のうちで C 型の構造が最も支配的であろうと推定している。



またビスマス原子の近くに酸素官能基を持つ化合物 1d がヨードシルベンゼンによる酸化で、異常に高い安定性を示すビスムトニウム塩 3d を容易に形成することを発見した。さらにビスマスのパラ位にメトキシ基を持つビスムトニウム塩との安定性を比較することで、アルコキシ基がオルト位に存在する系でのみこの安定化効果が発現することを確かめるとともに、本来、熱的に不安定なビスムトニウム塩化物を熱的に安定化している原因は、3d の X線構造解析の結果に基づいて、酸素原子のビスマス中心に対する静電相互作用によりうまく説明出来ることを明らかにしている。このようなビスマス-ヘテロ元素間の相互作用に起因する特異な安定化に関する知見は、不安定な高原子価有機ビスマス化合物を熱的に、あるいは加水

分解に対して安定化させる戦略の一つとして有用であり、今後の有機ビスマスの化学に及ぼすその波及効果は長期的に見てかなり大きいものと考えられる。

元素の化学は周期表の族ごとに類縁関係を持ち、その化学的挙動を相互に類推することが可能である。従って、リン、ヒ素、アンチモンに代表される窒素族元素から誘導される有機化合物は互いに良く似た反応性を示すのが一般的であるが、申請者は高原子価有機ビスマス化合物の化学性が他の低周期窒素族元素の対応する化合物とは大きく異なる点が多いことを指摘し、有機ビスマス化合物の有する化学的特異性を明らかにしたことは注目に値する。

以上のように、申請者は今まで未開拓の分野であったビスマタンオキシド、ビスマタンイミド、ビスマトニウム塩に代表される高原子価有機ビスマス化合物の分野において数多くの新しい知見を提供し、有機ビスマス化合物に関する研究に斬新な道を切り拓いた点でその業績は高く評価される。

よって申請者の研究は、博士（理学）の称号に値するものであることを認める。

なお、主論文及び参考論文に報告されている研究業績を中心とし、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。