

学 位 審 査 報 告 書

(ふ り が な) 氏 名	たなべ ゆうすけ 田邊 祐介
学位 (専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 号
学位授与の日付	平成 年 月 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) New Aspects in the Chemistry of Silaaromatic Compounds and Coordination Chemistry Based on SiC ₅ Ring Skeletons (含ケイ素芳香族化合物の化学における新展開と SiC ₅ 環骨格を基軸とした配位化学)	
論 文 調 査 委 員	(主査) 時任 宣博 教授 大須賀 篤弘 教授 丸岡 啓二 教授

理 学 研 究 科

京都大学	博士（理学）	氏名	田邊 祐介
論文題目	New Aspects in the Chemistry of Silaaromatic Compounds and Coordination Chemistry Based on SiC ₅ Ring Skeletons （含ケイ素芳香族化合物の化学における新展開と SiC ₅ 環骨格を基軸とした配位化学）		
（論文内容の要旨）			
芳香族化合物は、医薬・材料化学において重要な化合物群であり、構造やスペクトルの性質のみならず、反応性や物性に至るまで幅広く研究されている。一方、芳香環骨格炭素の一つを、より高周期の 14 族元素であるケイ素に置き換えた含ケイ素芳香族化合物は、基礎化学的な観点からのみでなく、高い HOMO、低い LUMO を有するとの予測から新物性発現の観点からも興味深い化学種である。しかし、高周期典型元素を含む π 結合の弱さゆえに極めて反応活性であり、自己二量化が進行してしまうなど単離することは困難であると考えられてきた。 申請者の所属する研究室では、独自に開発した優れた立体保護基である 2,4,6-tris[bis-(trimethylsilylmethyl)]phenyl 基（以下 Tbt と略す）を用いることにより、種々の中性含ケイ素芳香族化合物を合成・単離し、1-Tbt-1-シラベンゼンに関してはアレーン配位子として 6 族遷移金属錯体へと導入することにも成功している。詳細な実験の結果から、それらに対応する母体炭化水素芳香族化合物に匹敵する高い芳香族性を有していることを報告している。申請者は、含ケイ素芳香族化合物の更なる性質の解明を目的に、既知化合物であるシラベンゼンクロムトリカルボニル錯体の反応性に関する詳細な研究、新規な含ケイ素芳香族化合物である 1,1'-ジシラ-4,4'-ビフェニルを合成し、その構造や性質について検討を行った。 シラベンゼン錯体に対して二等量の水との反応を行ったところ、OH 基がクロム部位に対して <i>endo</i>-付加した、ヒドリド (η^5-シラシクロヘキサジエニル) クロムトリカルボニル錯体を唯一の生成物として与えた。炭素類縁体における求核攻撃は <i>exo</i>-側で進行することが知られている。本反応は水酸基とケイ素原子および Cr(CO)₃ ユニットとの間に何らかの相互作用の存在が示唆され、理論計算による水との反応の中間体考察の結果から水の酸素原子と中心ケイ素・水のプロトンとカルボニル配位子の酸素原子との間にそれぞれ相互作用を有することが明らかとなり、この相互作用が <i>endo</i> 選択性を促進したものと考えられる。このシラシクロヘキサジエニル錯体と過剰量の重水との反応を行ったところ、位置及び立体選択的に重水素を含むを与えた。以上の結果から、シラベンゼン錯体の水和反応において、シラシクロヘキサジエニル錯体を鍵中間体として経由することで、立体および位置選択的に反応が進行したと考えられる。 シラシクロヘキサジエニル配位子を有するクロム錯体の別途合成法を開発し、また、シラシクロヘキサジエニルリチウムを単離し、それを利用した鉄錯体合成への展開も行った。 ビフェニルはポリフェニレン類の中で最もシンプルな化合物であるので、溶液中や固体状態における構造を理解することは重要であると考え、申請者はビフェニルのケイ素類縁体の 1,1'-ジシラ-4,4'-ビフェニルを合成した。これは、同一分子内に二つの含ケイ素芳香環を有する初めての化合物である。その X 線結晶構造解析の結果、結晶状態において二つの含ケイ素芳香環が約 41 度ねじれていることが分かった。また、室温ヘキサン中における紫外可視吸収スペクトル測定の結果、対応するシラベンゼンと比較して顕著に長波長シフトしており、なおかつ吸光度の大幅な増大しており、すなわち、含ケイ素芳香環同士で効果的に共役していることを示した。 本研究において合成した一連の化合物は全て、各種スペクトル測定・X 線結晶構造解析などの実験結果や理論計算の結果から、その構造や性質を詳細に明らかにした。			

(論文審査の結果の要旨)

芳香族化合物は、医薬・材料化学において重要な化合物群であり、構造やスペクトルの性質のみならず、反応性や物性に至るまで幅広く研究されている。一方、芳香環骨格炭素の一つを、より高周期の 14 族元素であるケイ素に置き換えた含ケイ素芳香族化合物は、基礎化学的な観点からのみでなく、高い HOMO、低い LUMO を有するとの予測から新物性発現の観点からも興味深い化学種である。しかし、高周期典型元素を含む π 結合の弱さゆえに極めて反応活性であり、自己二量化が進行してしまうなど単離することは困難であると考えられてきた。

申請者の所属する研究室では独自に開発した優れた立体保護基である 2,4,6-tris[bis(trimethylsilylmethyl)]phenyl 基 (以下 Tbt と略す) を用いることにより、種々の中性含ケイ素芳香族化合物を合成・単離し、1-Tbt-1-シラベンゼンに関してはアレーン配位子として 6 族遷移金属錯体へと導入することにも成功している。詳細な実験の結果から、それらが対応する母体炭化水素芳香族化合物に匹敵する高い芳香族性を有していることを報告している。申請者は、含ケイ素芳香族化合物の更なる性質の解明を目的に、既知化合物であるシラベンゼンクロムトリカルボニル錯体の反応性に関する詳細な研究、新規な含ケイ素芳香族化合物である 1,1'-ジシラ-4,4'-ビフェニルを合成し、その構造や性質について検討を行った。

シラベンゼン錯体に対して二等量の水との反応を行ったところ、OH 基がクロム部位に対して *endo*-付加した、ヒドリド (η^5 -シラシクロヘキサジエニル) クロムトリカルボニル錯体を唯一の生成物として与えた。炭素類縁体における求核攻撃は *exo*-側で進行することが知られている。本反応は水酸基とケイ素原子および $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ユニットとの間に何らかの相互作用の存在が示唆され、理論計算による水との反応の中間体考察の結果から水の酸素原子と中心ケイ素・水のプロトンとカルボニル配位子の酸素原子との間にそれぞれ相互作用を有することが明らかとなり、この相互作用が *endo* 選択性を促進したものと考えられる。このシラシクロヘキサジエニル錯体と過剰量の重水との反応を行ったところ、位置及び立体選択的に重水素を含むを与えた。以上の結果から、シラベンゼン錯体の水和反応において、シラシクロヘキサジエニル錯体を鍵中間体として経由することで、立体および位置選択的に反応が進行したと考えられる。

ビフェニルはポリフェニレン類の中で最もシンプルな化合物であるので、溶液中や固体状態における構造を理解することは重要であると考え、申請者はビフェニルのケイ素類縁体の 1,1'-ジシラ-4,4'-ビフェニルを合成した。これは、同一分子内に二つの含ケイ素芳香環を有する初めての化合物である。その X 線結晶構造解析の結果、結晶状態において二つの含ケイ素芳香環が約 41 度ねじれていることが分かった。また、室温ヘキサン中における紫外可視吸収スペクトル測定の結果、対応するシラベンゼンと比較して顕著に長波長シフトしており、なおかつ吸光度の大幅な増大しており、すなわち、含ケイ素芳香環同士で効果的に共役していることを示した。

本研究において合成した一連の化合物は全て、各種スペクトル測定・X 線結晶構造解析などの実験結果や理論計算の結果から、その構造や性質を詳細に明らかにした。

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、平成 22 年 1 月 19 日、論文内容とそれに関連した口頭試問を行った。その結果合格と認めた。