

(論文内容の要旨)

ケイ素一炭素二重結合化合物であるシレン($>\text{Si}=\text{C}<$)は、非常に反応活性であるため、適切な捕捉剤が存在しない条件下では容易に自己多量化などの反応が進行する。しかし近年、かさ高い置換基による速度論的安定化の手法を用いて幾つかのシレンが安定な化合物として合成・単離されている。一方、 sp^2 ケイ素原子上が水素原子で置換された1-ヒドロシレンは、より単純なシレンとして構造やスペクトルの特長などに興味をもたれるだけでなく、 $\text{Si}-\text{H}$ 結合に対してさらなる官能基変換が期待できるという点でも興味深い。しかし1-ヒドロシレンは、ケイ素上に立体保護基を一つしか導入できないことから、極低温でのIRスペクトルや加熱条件下での捕捉反応の結果からその発生が示唆されているものの、未だに安定な化合物としての単離例はない。申請者は博士後期課程において、優れた立体保護基である2,4,6-トリス[ビス(トリメチルシリル)メチル]フェニル(Tbt)基や2,6-ビス[ビス(トリメチルシリル)メチル]-4-トリス[(トリメチルシリル)メチル]フェニル(Bbt)基をケイ素原子上に導入し、熱力学的安定化が期待される種々の共役拡張ユニットを炭素原子側に有する1-ヒドロシレンを合成目標として種々の検討を行った。

まず、TbtおよびBbt置換のクロロ-9,10-ジヒドロアントリルシラン**1**を前駆体として用い、脱塩化水素反応による1-ヒドロシレンの合成検討を行った。**1**に対しTHF中 -40°C でリチウムジイソプロピルアミドを作用させると、予想に反し1-ヒドロシレン**3**は得られず、7-ヒドロ-ジベンゾ-7-シラノルボルナジエン**2**が定量的に得られた。**2**は、重ベンゼン溶液中過剰量の2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン共存下で脱気封管し低(高)圧水銀灯を照射すると、対応する[1+4]付加環化生成物**4**をそれぞれ50(36)%の収率で与えた。この結果はヒドロシレン[$\text{Tbt}(\text{H})\text{Si}:$]の発生を強く支持している。

次に、フルオロキサンテニルシラン**5a, b**(**a**:Tbt, **b**:Bbt)に対し、 Et_2O 中 -40°C で $t\text{-BuLi}$ を塩基として作用させ、目的の1-ヒドロシレン**6a, b**の発生を ^1H , ^{29}Si NMRにより確認することに成功した [**6a**: $\delta_{\text{Si}} = 50.2$, $\delta_{\text{H}(\text{SiH})} = 6.05$ ($^1J_{\text{HSi}} = 246$ Hz), **6b**: $\delta_{\text{Si}} = 49.3$, $\delta_{\text{H}(\text{SiH})} = 6.03$ ($^1J_{\text{HSi}} = 245$ Hz)]。 **6a** のIRスペクトル測定では、 sp^2 $\text{Si}-\text{H}$ 結合の伸縮振動に由来する吸収が 2280 cm^{-1} に観測された。**6a**に関する理論計算により構造最適化された**6a**の各種スペクトルの計算値 [$\delta_{\text{Si}} = 53.1$, $\delta_{\text{H}(\text{SiH})} = 6.25$ ($^1J_{\text{HSi}} = 270$ Hz), $\nu_{\text{SiH}} = 2296\text{ cm}^{-1}$]は実測値と非常に良い一致を示した。また、**6a**(**6b**)における sp^2 $\text{Si}-\text{H}$ 結合の結合定数および伸縮振動の吸収について、一般的な sp^3 $\text{Si}-\text{H}$ 結合の結合定数(ca. 200 Hz)および伸縮振動に由来する吸収(ca. 2000 cm^{-1})と比較したところ、より大きな結合定数と高波数シフトが観測された。このことは、1-ヒドロシレンの生成に伴い中心ケイ素の混成が sp^3 から sp^2 に変化し、 $\text{Si}-\text{H}$ 結合のs性が強くなることを実証した点で重要である。遮光条件下**6a**をベンゼン/ヘキサン混合溶媒から再結晶することで、通常のシレンの二量化では見られない特異な[6+6]二量体**7**を橙色の単結晶として得た。また、単離した**7**を重ベンゼン脱気封管中 70°C に加熱すると、再び1-ヒドロシレン**6a**が生成することを各種NMR測定および捕捉反応の結果より明らかにした。

以上本研究では、速度論的に安定化された1-ヒドロシレンの合成に初めて成功し、種々のスペクトル・理論計算・捕捉反応によりその性質を明らかにした。

(論文審査の結果の要旨)

ケイ素一炭素二重結合化合物であるシレン($>\text{Si}=\text{C}<$)は、非常に反応活性であるため、適切な捕捉剤が存在しない条件下では容易に自己多量化などの反応が進行する。しかし近年、かさ高い置換基による速度論的安定化の手法を用いて幾つかのシレンが安定な化合物として合成・単離されている。一方、 sp^2 ケイ素原子上が水素原子で置換された1-ヒドロシレンは、より単純なシレンとして構造やスペクトルの特長などに興味をもたれるだけでなく、 $\text{Si}-\text{H}$ 結合に対してさらなる官能基変換が期待できるという点でも興味深い。しかし1-ヒドロシレンは、ケイ素上に立体保護基を一つしか導入できないことから、極低温でのIRスペクトルや加熱条件下での捕捉反応の結果からその発生が示唆されているものの、未だに安定な化合物としての単離例は無い。申請者は博士後期課程において、優れた立体保護基である2,4,6-トリス[ビス(トリメチルシリル)メチル]フェニル(Tbt)基や2,6-ビス[ビス(トリメチルシリル)メチル]-4-トリス[(トリメチルシリル)メチル]フェニル(Bbt)基と熱力学的安定化が期待される種々の共役拡張ユニットを炭素側に有する1-ヒドロシレンを合成目標として種々の検討を行った。

まず、クロロ-9,10-ジヒドロアントリルシラン**1**を前駆体として用い、脱塩化水素反応による1-ヒドロシレンの合成検討を行った。**1**に対しTHF中 -40°C でリチウムジイソプロピルアミドを作用させたところ、予想に反し1-ヒドロシレン**3**は得られず、7-ヒドロ-ジベンゾ-7-シラノルボルナジエン**2**が定量的に得られた。**2**の重ベンゼン溶液を過剰量の2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン共存下で脱気封管し、低(高)圧水銀灯を照射したところ、対応する[1+4]付加環化生成物**4**がそれぞれ50(36)%の収率で得られ、この結果はヒドロシレン[Tbt(H)Si:]の発生を強く支持している。

次に、フルオロキサンテニルシラン**5a, b**(**a**:Tbt, **b**:Bbt)に対し、 Et_2O 中 -40°C で $t\text{-BuLi}$ を塩基として作用させたところ、目的の1-ヒドロシレン**6a, b**の発生を ^1H , ^{29}Si NMRにより確認することに成功した[**6a**: $\delta_{\text{Si}} = 50.2$, $\delta_{\text{H}(\text{SiH})} = 6.05$ ($^1J_{\text{HSi}} = 246$ Hz), **6b**: $\delta_{\text{Si}} = 49.3$, $\delta_{\text{H}(\text{SiH})} = 6.03$ ($^1J_{\text{HSi}} = 245$ Hz)]。**6a**のIRスペクトル測定では、 sp^2 $\text{Si}-\text{H}$ 結合の伸縮振動に由来する吸収が 2280 cm^{-1} に観測された。**6a**に関して理論計算を行ったところ、構造最適化された**6a**の各種スペクトルの計算値 [$\delta_{\text{Si}} = 53.1$, $\delta_{\text{H}(\text{SiH})} = 6.25$ ($^1J_{\text{HSi}} = 270$ Hz), $\nu_{\text{SiH}} = 2296\text{ cm}^{-1}$]は実測値と非常に良い一致を示した。また、**6a**(**6b**)における sp^2 $\text{Si}-\text{H}$ 結合の結合定数および伸縮振動の吸収について、一般的な sp^3 $\text{Si}-\text{H}$ 結合の結合定数(ca. 200 Hz)および伸縮振動に由来する吸収(ca. 2000 cm^{-1})と比較したところ、より大きな結合定数と高波数シフトが観測された。このことは、1-ヒドロシレンの生成に伴い中心ケイ素の混成が sp^3 から sp^2 に変化し、 $\text{Si}-\text{H}$ 結合のs性が強くなることを実証した点で重要である。さらに、遮光条件下**6a**をベンゼン/ヘキサン混合溶媒から再結晶し、通常のシレンの二量化では見られない特異な[6+6]二量体**7**を橙色の単結晶として得ることに成功した。また、単離した**7**を重ベンゼン脱気封管中 70°C に加熱したところ、再び1-ヒドロシレン**6a**が生成することが、各種NMR測定および捕捉反応の結果より明らかとなった。

以上本研究では、速度論的に安定化された1-ヒドロシレンの合成に初めて成功し、種々のスペクトル・理論計算・捕捉反応によりその性質を明らかにした。

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、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。