

(続紙 1)

京都大学	博 士 (理 学)	氏 名	内 田 大 地
論文題目	Design and Exploration of Novel Germanium-Based π -Electronic Species via Methylene-Bridged 1,3-Bis(germylene) Chemistry (メチレン架橋 1,3-ビスゲルミレンの化学に基づくゲルマニウムを含む新規 π 電子系化学種の設計と探索)		
(論文内容の要旨)			
カルベンの高周期14族類縁体である重いカルベン（テトリレン、$R_2E:$, $E = Si, Ge, Sn, Pb$）は、基底一重項状態にあり、孤立電子対と空のp軌道に由来するルイス酸・塩基両性を示すことから、不活性結合の活性化、典型元素触媒、さらには新規π電子系の前駆体として注目されている。なかでも、二つのテトリレン部位を一分子内に有するビステトリレンは、単一テトリレンでは得られない協同効果を発現する点で関心を集めてきた。一方、単原子架橋を介して二つのテトリレン部位を結ぶ1,3-ビステトリレンについては、合成・単離例が限られており、その反応性はほとんど検討されていなかった。 申請者はこの点に着目し、1,3-ビステトリレンの一種である1,3-ビスゲルミレンを対象として、その合成および反応性の解明を目的に研究を行った。従来の1,3-ビステトリレンの多くはドナー性架橋によって空のp軌道が過度に安定化され、反応性が低下している。そこで申請者は、非ドナー性のメチレン架橋を有する1,3-ビスゲルミレンを設計し、その合成と反応性の検討に取り組んだ。 かさ高いアリール基を有するジブロモジゲルメンから二段階で前駆体を合成し、これを4当量のKC_8により還元することで、目的化合物であるメチレン架橋1,3-ビスゲルミレン (1,3-BisGe)を得た。単結晶X線構造解析の結果、1,3-BisGeは固体状態では環状二量体を形成し、1,2,4,5-テトラゲルマシクロヘキサ-1,4-ジエン (GeC₄HD)に相当する構造をとることが示された。また、分光学的検討および反応性の解析から、溶液中では1,3-BisGeとGeC₄HDが動的平衡関係にあることが明らかとなった。 さらに、1,3-BisGeを二電子還元することで三員環ジアニオンへと変換できることを見出した。このジアニオンにN-ヘテロ環状カルベンが配位したジクロロゲルミレンを反応させると、三つのゲルマニウム原子を含む四員環化合物が得られ、その構造は単結晶X線解析により確認された。理論計算の結果、本化合物は中性分子でありながら2πホモ芳香族性を示すという極めて稀有な電子構造を有することが明らかとなった。これは、メチレン架橋によって橋頭位のゲルマニウム原子同士が近接した構造に起因すると考えられる。また、本化合物に4-ジメチルアミノピリジンを作用させることで、末端カルベン型構造を有するゲルミレン配位ビニリデン ($R_2Ge=Ge:\leftarrow:GeR_2$)へと骨格変換が進行し、ゲルマニウム化合物が示し得る多様な結合様式および電子構造を実証した。 さらに、1,3-BisGeの小分子活性化能に着目し、3-ヘキシンの反応を検討した結果、1,4-ジゲルマシクロペンタ-1,3-ジエン (Ge₂CpH)を紫色固体として単離した。UV-vis吸収スペクトル、構造パラメータおよび理論計算を組み合わせた解析から、本化合物ではメチレン部位のσ^*軌道と環内π電子系が強く相互作用し、五員環内部で位相反転を伴うメビウス型共役が形成されていることが示された。この特異な電子非局在化により、Ge₂CpHが4π芳香族性を有することを明らかにした。			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、カルベンの高周期14族同族体である重いカルベン（テトリレン）の化学において、これまで十分に検討されてこなかった単原子架橋型ビステトリレン、特に1,3-ビスゲルミレンに着目し、その合成、構造および反応性を体系的に明らかにするとともに、その反応性を基盤とした新規芳香族化合物の創出に成功したものである。

テトリレンは、ルイス酸・塩基両性を示す反応活性種として小分子活性化や新規 π 電子系構築への応用が進められてきたが、従来のビステトリレン研究は主として多原子架橋型に限られていた。一方、単原子架橋型の1,3-ビステトリレンについては、ドナー性架橋原子による電子的摂動のため、その本質的な性質や反応性は十分に理解されていなかった。

申請者はこの課題を克服するため、非ドナー性メチレン架橋を有する1,3-ビスゲルミレンを合理的に設計し、かさ高いアリール基を導入した前駆体を経由する合成戦略により、目的化合物であるメチレン架橋1,3-ビスゲルミレン (1,3-BisGe) の合成に成功した。単結晶X線構造解析および分光学的検討から、1,3-BisGeは固体状態では環状二量体として存在する一方、溶液中では動的平衡関係にあることを明らかにしている。

さらに、1,3-BisGeの二電子還元によって三員環ジアニオンが生成することを見出し、これを基盤として、三中心二電子結合を有する含ゲルマニウム四員環化合物を創製した。本化合物が中性分子でありながら 2π ホモ芳香族性を示すことを理論計算により明らかにするとともに、塩基存在下でゲルミレン配位ジゲルマビニリデンへと骨格変換することを示し、ゲルマニウム化合物の結合様式および電子構造の多様性を明確にした。

加えて、1,3-BisGeの小分子活性化能に着目し、3-ヘキシンの反応から1,4-ジゲルマシクロペンタ-1,3-ジエンを単離した。本化合物がメチレン部位の σ^* 軌道と環内 π 電子系との相互作用に基づくメビウス型共役を有し、 4π 芳香族性を示すことを、実験および理論計算の両面から明らかにした。

以上のように、本論文は、未開拓であった1,3-ビステトリレンの化学を体系的に発展させるとともに、高周期典型元素を含む芳香族化学に新たな概念的枠組みを提示するものであり、学術的価値は高い。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8年1月13日、論文内容および関連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