

(論文内容の要旨)

有機化学において、 π 電子系を有する化合物は重要な役割を担っている。特に、分子内に大きな π 共役系を有するポリフェニレンビニレンやペンタセン等の化合物は、その小さな HOMO-LUMO ギャップを活用した、半導体や有機 EL 材料などの機能性物質の開発の観点から注目を集めている化合物群である。一方、ケイ素-ケイ素二重結合化合物であるジシレン ($R_2Si=SiR_2$) の HOMO-LUMO ギャップは、エチレンのそれに比べて著しく小さく、その性質が非常に興味深い化合物であるが、これらは反応活性な化学種であり、通常の条件下では自己多量化や、水、酸素等の付加反応が速やかに進行するため、取り扱いが困難な化合物であり、研究が遅れていた。

既に申請者の所属する研究室では、速度論的安定化の手法を用いて様々な不安定化学種の合成単離に成功している。その実績を活かし、申請者は速度論的安定化の手法を利用し、ジシレンを組み込んだ新規な π 電子共役拡張化合物の創製を行った。

立体保護基として 2,4,6-triisopropylphenyl (Tip) 基を有するフェロセニル基およびルテノセニル基置換のジクロロシランの還元反応を行い、対応するメタロセニルジシレンを得た。 ^{29}Si NMR 化学シフト値はそれぞれ、70.6 および 72.6 ppm であり、 sp^2 ケイ素に特徴的な低磁場領域に観測された。また X 線結晶構造解析等の結果から、二つのジシレンは固体状態でも十分な二重結合性を有していることが明らかとなった。

さらに、サイクリックボルタンメトリーの結果、酸化側では二段階の、還元側でも二段階の可逆な酸化還元波を観測した。既知のテトラアリアルジシレンではこのような多段階の可逆な酸化還元波は全く観測されておらず、メタロセン部位の導入により初めて観測された結果である。その他電子スペクトル測定や理論計算の結果を総合し、メタロセンの d 軌道とジシレンの π 軌道との間に明確な d- π 共役の存在がすることを確認し、これらが含ケイ素 π 電子系を含む新規 d- π 共役系化合物であると結論した。

また、これらのジシレンの反応性の検討の中で、硫化反応においてこれまでに報告例のない 1,2,3,4-ジチアジシレタンを得た。この構造は過去に報告されているケイ素-酸素の類縁体及びスズ-硫黄の類縁体と同様の構造をとっていることが明らかになった。また、メタロセニルジシレンはこれまでに報告されているジシレンと同様高い反応性を有していることが明らかとなった。

以上申請者は、メタロセニルジシレン類の合成に初めて成功し、これまでにないユニークな酸化還元特性を有していることを明らかにするとともに、種々の測定からそれらがジシレンユニットを含む初めての d- π 共役系化合物であることを明らかとした。またそれらの反応性の検討の中で、これまでに報告例のない 1,2,3,4-ジチアジシレタンの合成・単離に成功し、その特異な分子構造を明らかにした。

(論文審査の結果の要旨)

有機化学において、 π 電子系を有する化合物は重要な役割を担っている。特に、分子内に大きな π 共役系を有するポリフェニレンビニレンやペンタセン等の化合物は、その小さな HOMO-LUMO ギャップを活用した半導体や有機 EL 材料などの機能性物質の開発の観点から注目を集めている化合物群である。一方、ケイ素-ケイ素二重結合化合物であるジシレン ($R_2Si=SiR_2$) は、その HOMO-LUMO ギャップがエチレンのそれに比べて著しく小さく、非常に興味深い性質を持つ化合物であるが、これらは反応活性な化学種であり、通常の条件下では自己多量化や水、酸素等の付加反応が速やかに進行するため、取り扱いが困難な化合物であり、研究が遅れていた。

既に申請者の所属する研究室では、速度論的安定化の手法を用いて様々な不安定化学種の合成単離に成功している。その実績を活かし、申請者は速度論的安定化の手法を利用し、ジシレンを組み込んだ新規な π 電子共役拡張化合物の創製を行った。

立体保護基として 2,4,6-triisopropylphenyl (Tip) 基を有するフェロセニルおよびルテノセニル置換のジクロロシランの還元反応を行い、対応するメタロセニルジシレンを得た。その ^{29}Si NMR 化学シフト値は、それぞれ 70.6 および 72.6 ppm であり、 sp^2 ケイ素に特徴的な低磁場領域に観測された。また X 線結晶構造解析等の結果から、二つのジシレンは固体状態でも十分な二重結合性を有していることが明らかとなった。

さらに、サイクリックボルタンメトリーの結果、酸化側では二段階の、還元側でも二段階の可逆な酸化還元波が観測された。既知のテトラアリアルジシレン類ではこのような多段階の可逆な酸化還元波は全く観測されておらず、メタロセン部位の導入により初めて観測された結果である。その他電子スペクトル測定や理論計算の結果を総合し、メタロセンの d 軌道とジシレンの π 軌道との間に明確な d- π 共役の存在がすることを確認し、これらが含ケイ素 π 電子系を含む新規 d- π 共役系化合物であると結論した。

また、これらのジシレンの反応性の検討の中で、硫化反応においてこれまでに報告例のない 1,2,3,4-ジチアジシレタンを得た。この構造は過去に報告されているケイ素-酸素の類縁体及びスズ-硫黄の類縁体と同様の構造をとっていることが明らかになった。また、メタロセニルジシレンはこれまでに報告されているジシレンと同様高い反応性を有していることが明らかとなった。

以上申請者は、メタロセニルジシレン類の合成に初めて成功し、これまでにないユニークな酸化還元特性を有していることを明らかにするとともに、種々の測定からジシレンユニットを含む初めての d- π 共役系化合物であることを明らかにした。またそれらの反応性の中で、これまでに報告例のない 1,2,3,4-ジチアジシレタンの合成・単離に成功し、その特異な分子構造を明らかにした。

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。