

学 位 審 査 報 告 書

(ふ り が な) 氏 名	すがまた こう 菅又 功
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) Studies on the Synthesis and Properties of Low-coordinated Chalcogen(II) Cations (低配位 2 価カルコゲンカチオン種の合成と性質に関する研究)	
論 文 調 査 委 員	(主査) 時任 宣博 教授 大須賀 篤弘 教授 林 民生 教授

理 学 研 究 科

京都大学	博 士 （ 理 学 ）	氏名	菅又 功
論文題目	Studies on the Synthesis and Properties of Low-coordinated Chalcogen(II) Cations (低配位 2 価カルコゲンカチオン種の合成と性質に関する研究)		
(論文内容の要旨) ジフェニルジスルフィドに対し、超強酸やDDQなどを作用させることにより酸化が進行し、PPSと呼ばれる高分子が得られることが知られている。その生成機構は、対応するジスルフィドカチオン種とジスルフィドの反応による多量化が鍵反応となっている。一方、UVおよびIRによるPPS合成における中間体の観測も検討されている。実際、ゼオライト中における、ジスルフィドカチオン種、ジカチオン種の観測が報告されているが、確固たる同定には至っていない。一方当研究室では、これまでかさ高い置換基であるTbt基やBbt基の速度論的安定化を利用してSb=Sb, Bi=Bi二重結合化合物を安定な化合物として合成・単離してきた。これらの反応性や酸化還元挙動についても報告されており、特にP=P, Sb=Sbのアニオンラジカル種が単離されている。ジカルコゲニドは高周期15族元素間二重結合化合物のジアニオン種と、ジカルコゲニドのカチオン種およびジカチオン種は、対応する高周期15族元素間二重結合化合物のアニオンラジカル種および中性種とそれぞれ等電子構造を有することから、ジカルコゲニドカチオン種およびジカチオン種は、Tbt基やBbt基の立体保護効果により安定な単量体として単離できるものと期待される。ジカルコゲニドカチオン種およびジカチオン種が単離されそれらの性質が解明されればPPS生成メカニズム解明のみならず、安定なカチオン種としての特異な性質が期待される。そこで本研究では、立体保護基としてTbtまたは Bbt基を有するジカルコゲニド(1a-c)の超酸などを用いた酸化反応による安定なカルコゲニドカチオン種、ジカチオン種(2a-c)の合成・単離及びその構造・性質の解明を行うことを目的とした。 種々検討を行ったがジカルコゲニド 1a-cとNO⁺塩を用いた酸化反応では、目的物であるジカチオン種の単離には至らなかったため、新たな合成ルートの検討を行った。目的物である一配位有機テルレニルカチオン種の前駆体として、テルルハロゲン化物を用いるためにそれらハロゲン化物の合成を検討した。原料であるBbt置換ジテルリド 1cに対し種々のテルルハロゲン化試薬を反応させることで、対応する有機テルルハロゲン化物BbtTeX (3: X = Br, 4: X = I)をそれぞれ安定な化合物として合成・単離することに成功した。次に、テルレニルフルオリド(RTeF)の合成検討を行った。RTeFはその他のハロゲン化物よりも一層反応活性であり、その性質には興味を持たれているが、単離例は皆無である。そこで、1cとXeF₂との反応を行ったところ、新規なテルルフッ化物である 4 価 2 価Mixed-valentジテルリドジフルオリド (BbtTe(F)₂-TeBbt, 5 が安定な赤色固体として得られた。得られた 5 は、溶液中 80 °Cに加熱しても解離分解しない安定な化合物であり、その特異な分子構造を各種スペクトル解析やX線結晶構造解析を用いて解明した。次に、得られたテルルハロゲン化物の脱ハロゲン化反応によるジカチオン種発生検討を行った。5 に対し、CH₂Cl₂中で-78 °Cで脱フッ素化イオンの試薬としてTMSOTfを加えたところ、¹⁹F NMR スペクトルにより脱フッ素化物イオンの進行と新規な化合物の生成が確認された。また、3, 4 とAgOTfとの反応から脱臭素化を試みたところ、同じ生成物が確認された。そこで、この生成物が目的とするテルル (II) カチオン種であることを期待し、捕捉試剤として2,3-dimethyl-1,3-butadieneまたは isopreneを反応系中に共存させ、同様の反応を行ったところ、対応するテルレニルカチオン種のジエン付加体 6 および 7 を得ることができた。また、捕捉試剤としてPPh₃を用いたところ、ホスフィン付加体 8 が得られた。これらの結果から、3, 4 および 5 を前駆体として高効率で対応するテルル(II)カチオン種が生成することが判った。これらカチオン種の付加体の構造を各種スペクトル測定およびX線結晶構造解析により明らかとした。これらの結果により、テルル(II)カチオン種の反応性について新たな知見を得ることができた。			

(論文審査の結果の要旨)

ジフェニルジスルフィドに対し、超強酸やDDQなどを作用させることにより酸化が進行し、PPSと呼ばれる高分子が得られることが知られている。その生成機構は、対応するジスルフィドカチオン種とジスルフィドの反応による多量化が鍵反応となっている。一方、UVおよびIRによるPPS合成における中間体の観測も検討されている。実際、ゼオライト中における、ジスルフィドカチオン種、ジカチオン種の観測が報告されているが、確固たる同定には至っていない。一方当研究室では、これまでかさ高い置換基であるTbt基やBbt基の速度論的安定化を利用してSb=Sb, Bi=Bi二重結合化合物を安定な化合物として合成・単離してきた。これらの反応性や酸化還元挙動についても報告されており、特にP=P, Sb=Sbのアニオンラジカル種が単離されている。ジカルコゲニドは高周期15族元素間二重結合化合物のジアニオン種と、ジカルコゲニドのカチオン種およびジカチオン種は、対応する高周期15族元素間二重結合化合物のアニオンラジカル種および中性種とそれぞれ等電子構造を有することから、ジカルコゲニドカチオン種およびジカチオン種は、Tbt基やBbt基の立体保護効果により安定な単量体として単離できるものと期待される。ジカルコゲニドカチオン種およびジカチオン種が単離されそれらの性質が解明されればPPS生成メカニズム解明のみならず、安定なカチオン種としての特異な性質が期待される。そこで本研究では、立体保護基としてTbtまたは Bbt基を有するジカルコゲニド(**1a-c**)の超酸などを用いた酸化反応による安定なカルコゲニドカチオン種、ジカチオン種(**2a-c**)の合成・単離及びその構造・性質の解明を行うことを目的とした。

種々検討を行ったがジカルコゲニド **1a-c**とNO⁺塩を用いた酸化反応では、目的物であるジカチオン種の単離には至らなかったため、新たな合成ルートの検討を行った。目的物である一配位有機テルレニルカチオン種の前駆体として、テルルハロゲン化物を用いるためにそれらハロゲン化物の合成を検討した。原料であるBbt置換ジテルリド **1c**に対し種々のテルルハロゲン化試薬を反応させることで、対応する有機テルルハロゲン化物BbtTeX (**3**: X = Br, **4**: X = I)をそれぞれ安定な化合物として合成・単離することに成功した。次に、テルレニルフルオリド(RTeF)の合成検討を行った。RTeFはその他のハロゲン化物よりも一層反応活性であり、その性質には興味を持たれているが、単離例は皆無である。そこで、**1c**とXeF₂との反応を行ったところ、新規なテルルフッ化物である 4 価 2 価 Mixed-valent ジテルリドジフルオリド(BbtTe(F)₂-TeBbt, **5** が安定な赤色固体として得られた。得られた **5** は、溶液中 80 °Cに加熱しても解離分解しない安定な化合物であり、その特異な分子構造を各種スペクトル解析やX線結晶構造解析を用いて解明した。次に、得られたテルルハロゲン化物の脱ハロゲン化反応によるジカチオン種発生検討を行った。**5** に対し、CH₂Cl₂中で-78 °Cで脱フッ素化イオンの試薬としてTMSOTfを加えたところ、¹⁹F NMRスペクトルにより脱フッ素化物イオンの進行と新規な化合物の生成が確認された。また、**3, 4**とAgOTfとの反応から脱臭素化を試みたところ、同じ生成物が確認された。そこで、この生成物が目的とするテルル(II)カチオン種であることを期待し、捕捉試剤として 2,3-dimethyl-1,3-butadieneまたは isopreneを反応系中に共存させ、同様の反応を行ったところ、対応するテルレニルカチオン種のジエン付加体 **6** および **7** を得ることができた。また、捕捉試剤としてPPh₃を用いたところ、ホスフィン付加体 **8** が得られた。これらの結果から、**3, 4** および **5** を前駆体として高効率で対応するテルル(II)カチオン種が生成することが判った。これらカチオン種の付加体の構造を各種スペクトル測定およびX線結晶構造解析により明らかとした。これらの結果により、テルル(II)カチオン種の反応性について新たな知見を得た。

以上のように、申請者は低配位 2 価カルコゲンカチオン種の合成と性質について詳細な研究を行い顕著な成果を挙げている。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24年1月17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。