

氏 名	すぎ 杉 やま 山 ゆう 佑 すけ 介
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 3025 号
学位授与の日付	平 成 18 年 3 月 23 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 Low-coordinated Species of Heavier Group 14 Elements Utilizing Kinetic Stabilization (速度論的安定化を利用した高周期14族元素低配位化学種に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 時 任 宣 博 教 授 林 民 生 教 授 大 須 賀 篤 弘

論 文 内 容 の 要 旨

有機化学上重要な化学種である炭素の二重結合(アルケン)および三重結合(アルキン)化合物の中心炭素を高周期14族元素に置き換えた化合物であるジメタレンおよびジメタリンは、炭素の系との比較の上で興味深い化学種である。これらの化学種は本来不安定であり合成困難な化学種であったが、速度論的安定化の手法によって、近年ジメタレンの化学が飛躍的に進展した。ごく最近、ジメタリンについても同様の手法による合成・単離が報告されるようになったが、これらの低配位化学種は未だ例が少なく十分に研究されている研究分野とは言えない。

一方、これまでに申請者の所属研究室では、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)基を活用し、種々の反応活性な化学種を安定な化合物として合成・単離することに成功している。申請者は、反応活性なジハロジメタレンやジヒドロジシレン、ジメタリンに興味を持ち、TbtあるいはBbt基を用いた合成について検討した。その結果、幾つかの新規なジプロモジメタレン種の合成・単離に成功するとともに、より基本的な化合物でありながら未だ安定な化合物としての報告例のないジヒドロジシレンを、初めて室温で安定な化合物として合成することに成功した。三重結合化合物であるジゲルミンの合成にも成功し、未だ十分に解明されていない $\text{Ge}\equiv\text{Ge}$ 結合の性質に関して、種々のスペクトル測定やX線結晶構造解析の結果に加え、理論計算や反応性の面から詳細な検討を行った。

ジプロモジメタレン類の合成と構造

BbtSiBr_3 の還元的二量化反応によりジプロモジシレン1を合成・単離し、X線結晶構造解析および各種スペクトルの測定結果から、固体状態および溶液中における1の $\text{Si}=\text{Si}$ 二重結合の性質を解明した。また、 BbtLi と $\text{GeBr}_2\cdot\text{dioxane}$ との反応により $\text{Bbt}(\text{Br})\text{Ge}=\text{Ge}(\text{Br})\text{Bbt}$ (2)の合成にも成功した。各種スペクトルの測定の結果、ジプロモジゲルメン2は溶液中で対応するゲルミンとの平衡混合物として存在することが判った。さらに、 BbtLi と SnBr_2 の反応では、ケイ素およびゲルマニウムの系とは異なり、スタニレンの架橋型二量体が生成することを見出した。各種新規化合物の構造は、最終的にX線結晶解析によって決定し、高周期14族元素の違いによる差異を系統的に解明した。

初めてのジヒドロジシレンの合成

TbtSiHCl_2 のリチウムナフタレニドによる還元反応を行い、初めての室温で安定なジヒドロジシレン3の合成に成功した。各種NMR測定の結果から、3における $\text{Si}=\text{Si}$ 結合を介した $^2J_{\text{Si-H}}$ は19 Hzであり、通常の sp^3 ケイ素における $^2J_{\text{Si-H}}$ の値(約10 Hz)よりも若干大きな値であることが判った。また、中心ケイ素上のプロトンは6.02 ppmに共鳴線が観測され、スチルベンにおけるプロトンの化学シフト値(*trans*:7.15 ppm, *cis*:6.57 ppm)より若干高磁場シフトしていることが明らかとなった。これらの結果は、ケイ素化学の今後の進展において重要な知見である。

安定なジゲルミンの合成と構造

さらに、ジプロモジゲルメン2と2当量の KC_8 との反応により、対応するジゲルミン4を室温で安定な化合物として得

ることに成功した。X線結晶構造解析の結果、4は炭素の系（アルキン）とは異なりトランスベントした構造であった。Ge-Ge結合長 [2.2060(7)Å, 2.2260(7)Å] は、既に報告されている *m*-テルフェニル置換のジゲルミンのものよりも短いことが判った。さらに、ラマンスペクトルおよび UV/vis スペクトルの測定を行い、4が固体中でも溶液中でも十分な三重結合性を有することを明らかにした。また、種々の試剤との付加反応を検討し、4の特異な反応性を解明した。さらに、KC₈を用いた4の還元反応により、対応するジアニオン種であるジボタシオジゲルメン5を安定な赤色結晶として単離することに成功した。X線結晶構造解析及びラマンスペクトルの測定結果から、5が十分な Ge=Ge 二重結合性を有する興味深いジアニオン種であることを明らかとした。

論文審査の結果の要旨

有機化学上重要な化学種である炭素の二重結合および三重結合化合物（アルケンおよびアルキン）の中心炭素を同族元素である高周期14族元素に置き換えた化合物（ジメタレンおよびジメタリン）は、炭素の系との比較の上で興味深い化学種である。これらの化学種は本来合成困難な化学種であったが、近年、速度論的安定化の手法によって、ジメタレンの化学が飛躍的に進展した。一方ごく最近になり、ジメタリンについても同様の手法による合成・単離が報告されるようになったが、これらの低配位化学種は未だ例が少なく十分に研究されている研究分野とは言えない。申請者は、反応活性なジハロジメタレンやジヒドロジシレン、ジメタリンに興味を持ち、効果的な立体保護能が期待される 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) 基を活用することで、ジプロモジメタレンや、より基本的な化合物なジメタレンであるジヒドロジシレンを合成・単離することに成功した。さらに、安定なジゲルミンの合成も行い、未だ十分に解明されていない Ge≡Ge 結合の性質に関して、種々のスペクトル測定や X線結晶構造解析の結果に加え、理論計算や反応性の面から詳細な検討を行った。

ジプロモジメタレン類の合成と構造

BbtSiBr₃の還元的二量化反応によりジプロモジシレン1を合成・単離し、X線結晶構造解析および各種スペクトルの測定結果から、固体状態および溶液中における1の Si=Si 二重結合の性質を解明した。また、BbtLiと GeBr₂・dioxane との反応によりジプロモジゲルメン2の合成にも成功した。各種スペクトル測定の結果、ジゲルメン2は溶液中では対応するゲルミレンとの平衡混合物として存在することを明らかにした。さらに、BbtLiと SnBr₂との反応では、架橋型のスタニレン二量体が生成することを見出した。得られた各種新規化合物の構造は最終的に X線結晶解析によって決定し、高周期14族元素の違いによる構造の差異を系統的に解明した。

初めてのジヒドロジシレンの合成

TbtSiHCl₂のリチウムナフタレニドによる還元反応を行い、初めての室温で安定なジヒドロジシレン3の合成に成功した。Si=Si結合を介した3の ²J_{Si-H} は 19 Hz であり、通常の sp³ ケイ素における ²J_{Si-H} の値 (約 10 Hz) よりも若干大きな値であること、また、中心ケイ素上のプロトンは 6.02ppm に共鳴線が観測され、スチルベンにおけるプロトンの化学シフト値 7.15ppm (*trans*) および 6.57ppm (*cis*) より若干高磁場シフトしていることなどを明らかにした。

安定なジゲルミンの合成と構造

さらに、ジプロモジゲルメン2と2当量の KC₈との反応により、対応するジゲルミン4を室温で安定な化合物として得ることに成功した。X線結晶構造解析の結果、4の分子構造は炭素の系（アルキン）とは異なりトランスベントした構造を有すること、またその Ge-Ge 結合長 [2.2060(7)Å, 2.2260(7)Å] は、これまでに報告されている *m*-テルフェニル置換のジゲルミンの Ge-Ge 結合長よりも短いことを見出した。さらに、各種スペクトル測定により、4が固体中でも溶液中でも十分な三重結合性を有することを明らかにした。また、種々の試剤との付加反応を検討し、4の特異な反応性を解明した。特に、KC₈を用いた4の還元反応では、対応するジアニオン種であるジボタシオジゲルメン5を安定な赤色結晶として単離することに成功した。

本研究で得られた結果は、有機典型元素化学および基礎有機化学のいずれの面からも非常に重要なものであり、今後の研究発展に大いに寄与するものと考えられる。

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、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。