

学 位 審 査 報 告 書

(ふ り が な) 氏 名	みえだ えいこ 三枝 栄子
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 of Kinetically Stabilized Silyne (速度論的に安定化されたシリンの合成研究)	
論 文 調 査 委 員	(主査) 時任 宣博 教授 林 民生 教授 大須賀篤弘 教授

理 学 研 究 科

京都大学	博 士 (理 学)	氏名	三枝 栄子
論文題目	Studies on the Synthesis of Kinetically Stabilized Silyne (速度論的に安定化されたシリンの合成研究)		
(論文内容の要旨)			
炭素-炭素三重結合化合物(アルキン)は、有機化における重要な化学種の一つである。一方、高周期 14 族元素からなる三重結合化合物ジメタリン(R-M≡M-R, M = Si, Ge, Sn, Pb)は、アルキンの高周期元素類縁体としてその構造・性質に興味を持たれているが、アルキンとは異なり非常に高い反応性を有しているためにその合成は困難であった。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ることで、これら反応活性なジメタリンも室温で安定な化合物として合成・単離可能であることが報告され、それらの興味深い構造が明らかとなった。高周期 14 族元素間三重結合化合物については未だ報告例が少なく、結合のより本質的な挙動を解明するためには種々の組み合わせによる三重結合化合物の合成、より詳細な検討が必要と考えられる。また、ケイ素-炭素三重結合化学種シリンは、非対称アルキン類縁体として注目を集める化合物の一つであり、その存在に関して合成化学的のみならず理論化学的にも興味を持たれ盛んに研究されているが、これまで安定な化合物として合成・単離された例は全くない。一方、申請者の所属する研究グループでは、ジメタリンの化学をより深く理解するため、独自に開発した優れた立体保護基であるBbt基(2,6-[CH(SiMe₃)₂]₂-4-[C(SiMe₃)₃]-C₆H₂基)を用いて、初めての炭素置換ジシリル(BbtSi≡SiBbt)およびジゲルミン(BbtGe≡GeBbt)を安定な化合物として合成・単離し、その特異な構造や性質について報告している。本研究では、新規な含ケイ素三重結合化合物の合成と物性解明を目的とし、シリンを合成標的として以下のような検討を行った。 まず、シリンの良い前駆体となりうるケイ素-炭素間二重結合化合物であるシレンの合成を行うこととし、ケイ素および炭素原子上にそれぞれ一つの立体保護基および 2 つの脱離基を有する前駆体の合成および反応性について検討した。ケイ素上にBbt基を導入したジクロロシラン(BbtSiHCl₂)と、TipCH₂Li(Tip=2,4,6-triisopropylphenyl)を作用させることにより、かさ高いベンジル置換クロロシラン(BbtSiHClCH₂Tip)1を得ることに成功した。化合物1に対し、塩基による脱HCl反応を行い、1,2-ジヒドロシレンの発生を試みたが目的物を確認することはできなかった。また一方、炭素上にハロゲン原子を有する前駆体となり得る(ジクロロメチル)シラン(BbtSiH₂CCl₂H)2を合成した。化合物2に対し、炭素上への求核置換反応によるアリール基の導入を試みたところ、目的とするベンジル置換ヒドロシランではなく、炭素上へのプロトン引き抜き反応によりクロロシリルカルベンが発生し、1,2-ジヒドロシレンを経由した後、置換基の分子内転位反応により生成したと考えられる環化体およびオレフィン化合物が生成するという、非常に興味深い結果を得た。 一方、低配位ケイ素あるいは炭素上にハロゲン原子を有するハロシレンは、ケイ素を含む不飽和結合上への官能基変換を可能とする興味深い化合物であり、注目を集めている。そこで、かさ高い置換基としてBpq基(2,6-[3,5-Dip₂C₆H₃]₂-C₆H₃, Dip=2,6-diisopropylphenyl)を有するベンジル置換ジフルオロシラン[BpqCH₂SiF₂(<i>t</i>-Bu)]3の合成を行い、3と塩基との反応により、シリンの有効な前駆体となりうる、新規なフルオロシレン4の合成について検討した。 BpqCH₂Brと<i>t</i>-BuSiCl₃のMgを用いたカップリング反応によりジクロロシラン[BpqCH₂SiCl₂(<i>t</i>-Bu)]5を合成することに成功した。次いで5のフッ化反応によりジフルオロシラン3を得ることに成功した。化合物3に対し、THF中室温で2当量の<i>t</i>-BuOKを作用させることで、対応するベンジルアニオン種6を合成・単離することに成功した。この生成物の¹⁹F, ²⁹Si, ¹³C NMRスペクトル測定の結果、およびDMEからの再結晶により得られた単結晶のX線結晶構造解析の結果から、得られた6は、溶液中および結晶構造において、シリル置換ベンジルアニオン種の構造的特徴ではなく、対応するシレン(<i>t</i>-Bu)(F)Si≡C(H)Bpq4にF⁻およびK⁺が配位した「シレン- KF錯体」といえる特異な構造を有するという、新規かつ重要な知見を得た。			

(論文審査の結果の要旨)

炭素-炭素三重結合化合物(アルキン)は、有機化における重要な化学種の一つである。一方、高周期 14 族元素からなる三重結合化合物ジメタリン($R-M\equiv M-R$, $M = Si, Ge, Sn, Pb$)は、アルキンの高周期元素類縁体としてその構造・性質に興味を持たれているが、アルキンとは異なり非常に高い反応性を有しているためにその合成は困難であった。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ることで、これら反応活性なジメタリンも室温で安定な化合物として合成・単離可能であることが報告され、それらの興味深い構造が明らかとなった。高周期 14 族元素間三重結合化合物については未だ報告例が少なく、結合のより本質的な挙動を解明するためには種々の組み合わせによる三重結合化合物の合成、より詳細な検討が必要と考えられる。また、ケイ素-炭素三重結合化学種シリンは、非対称アルキン類縁体として注目を集める化合物の一つであり、その存在に関して合成化学的のみならず理論化学的にも興味を持たれ盛んに研究されているが、これまで安定な化合物として合成・単離された例は全くない。一方、申請者の所属する研究グループでは、ジメタリンの化学をより深く理解するため、独自に開発した優れた立体保護基である Bbt 基 ($2,6-[CH(SiMe_3)_2]_2-4-[C(SiMe_3)_3]-C_6H_2$ 基)を用いて、初めての炭素置換ジシリン ($BbtSi\equiv SiBbt$) およびジゲルミン ($BbtGe\equiv GeBbt$) を安定な化合物として合成・単離し、その特異な構造や性質について報告している。本研究では、新規な含ケイ素三重結合化合物の合成と物性解明を目的とし、シリンを合成標的として以下のような検討を行った。

まず、シリンの良い前駆体となりうるケイ素-炭素間二重結合化合物であるシレンの合成を行うこととし、ケイ素および炭素原子上にそれぞれ一つの立体保護基および 2 つの脱離基を有する前駆体の合成および反応性について検討した。ケイ素上に Bbt 基を導入したジクロロシラン ($BbtSiHCl_2$) と、 $TipCH_2Li$ を作用させることにより、かさ高いベンジル置換クロロシラン **1** を得ることに成功した。化合物 **1** に対し、塩基による脱 HCl 反応を行い、対応する 1,2-ジヒドロシレンの発生を試みたところ、各種分析手法により原料の消失は確認されたものの、目的化合物と思われるスペクトルを確認することはできなかった。また一方、炭素上にハロゲン原子を有する前駆体となり得るジクロロメチルシラン **2** を合成した。化合物 **2** に対し、炭素上への求核置換反応によるアリール基の導入を試みたところ、目的とするベンジル置換ヒドロシランではなく、炭素上へのプロトン引き抜き反応によりクロロシリルカルベンが発生し 1,2-ジヒドロシレンを経由した後、置換基の分子内転位反応により生成したと考えられる環化体およびオレフィン化合物が生成するという非常に興味深い結果を得た。

一方、低配位ケイ素あるいは炭素上にハロゲン原子を有するハロシレンは、ケイ素を含む不飽和結合上への官能基変換を可能とする興味深い化合物であり、注目を集めている。そこで、かさ高い置換基として Bpq 基を有するベンジル置換ジフルオロシラン **3** の合成を行い、**3** と塩基との反応により、シリンの有効な前駆体となりうる、新規なフルオロシレン **4** の合成について検討した。

$BpqCH_2Br$ に対し過剰量の金属マグネシウムおよび $t-BuSiCl_3$ を加えて加熱することで、ジクロロシラン **5** を合成することに成功した。次いで **5** に対し、 $AgBF_4$ を作用させることで、フッ素置換シレンの前駆体となりうるジフルオロシラン **3** を得ることに成功した。化合物 **3** に対し、THF 中室温で 2 当量の $t-BuOK$ を作用させることで、対応するベンジルアニオン種 **6** を合成・単離することに成功した。この生成物の ^{19}F , ^{29}Si , ^{13}C NMR スペクトル測定の結果、および DME 溶液からの再結晶により得られた単結晶の X 線結晶構造解析の結果から、得られた **6** は、溶液中および結晶構造において、シリル置換ベンジルアニオン種の構造的特徴ではなく、対応するシレン ($t-Bu$)(F) $Si=C(H)Bpq$ **4** に F^- および K^+ が配位した「シレン- KF 錯体」といえる特異な構造を有するという、新規かつ重要な知見を得た。

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、平成 23 年 1 月 18 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。

要旨公開可能日： 年 月 日以降