

学 位 審 査 報 告 書

(ふ り が な) 氏 名	いなむら こうじ 稲村 晃司
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) Elucidation of the Properties of Stable Phenanthrenes Containing a Heavier Group 14 Element (安定な含高周期 1 4 族元素フェナントレン類の性質の解明)	
論 文 調 査 委 員	(主査) 時任 宣博 教授 丸岡 啓二 教授 大須賀篤弘 教授

理 学 研 究 科

(続紙 1)

京都大学	博士（理学）	氏名	稲村 晃司
論文題目	Elucidation of the Properties of Stable Phenanthrenes Containing a Heavier Group 14 Element (安定な含高周期 14 族元素フェナントレン類の性質の解明)		
(論文内容の要旨)			
高周期 14 族元素(Si, Ge, Sn, Pb)を芳香族化合物の環内に組み込んだ含高周期 14 族元素芳香族化合物は、炭素の場合と同様に芳香族性を示すかということに古くから興味を持たれ、実験・理論化学両面から盛んに研究されてきた。しかし、これらの化合物群は極めて反応活性であり、容易に多量化反応等が進行する。申請者の所属する研究室ではこれまでに、効果的な立体保護基である Tbt (2,4,6-トリス[ビス(トリメチルシリル)メチル]フェニル)基を用いた速度論的安定化の手法により、種々の含高周期 14 族元素芳香族化合物の合成・単離に成功してきた。申請者は、これまで合成されていなかった 9-ゲルマフェナントレンを合成し、含高周期 14 族元素芳香族化合物の系統的な理解を得ることを目的として研究を行った。 その結果、9-ゲルマフェナントレンを熱的に極めて安定な化合物として合成・単離することに成功し、その各種スペクトル測定 (¹H, ¹³C NMR、紫外・可視吸収、ラマンスペクトル) および X 線結晶構造解析の結果から、これまでに知られている含高周期 14 族元素芳香族化合物と同様に、十分な芳香族性を有していることが判った。紫外・可視吸収スペクトルにおいては 409 nm に吸収が観測され、フェナントレンと比較して大きくレッドシフトしていることが判った。 次に、9-ゲルマフェナントレンと各種反応試剤との反応性を調べた。水や単体硫黄、ジエン、ニトリルオキシドとの反応では、これまでの含高周期 14 族元素芳香族化合物の場合と同様の付加反応性を示す一方、カルボニル化合物およびアセチレンとの反応では、期待される反応性を示さず、アセトンとの反応では、エノール付加生成物を、またベンゾフェノンとの反応ではベンゾフェノンのフェニル基の関与した[4+2]環化付加体を与えることが明らかとなった。また、アセチレンジカルボキシレートとの反応では 2:1 で付加反応が進行し、オキサゲルモラン誘導体が生成するという興味深い反応性を示した。 一方、申請者の所属する研究室では、メタラベンゼンおよび 2-メタラナフタレン類と 6 族金属トリアセトニトリル錯体との配位子交換反応により、対応する η⁶ 型錯体を得られることを報告している。特に 2-メタラナフタレンの配位子交換反応では、高周期 14 族元素を含む環が金属に配位した錯体を得られる。これに対し、9-シラおよび 9-ゲルマフェナントレンとクロムトリアセトニトリル錯体との反応では、高周期元素を含まない芳香環が金属に配位した錯体を得られた。この反応性の違いについて理論計算も含め詳細な議論を行った。また、9-シラおよび 9-ゲルマフェナントレンと [Cr(η⁶-benzene) (CO)₃] の溶液に光照射を行うと、メタレン部位で錯形成が進行した新規な錯体が生成した。X 線結晶構造解析により、この錯体はよく知られている π 配位型ではなく、クロム上のカルボニル炭素がケイ素およびゲルマニウム原子と相互作用した特異な 4 員環構造をしていることが判った。AIM および NBO 計算によってもその構造を支持する結果を得た。 以上、申請者は 9-ゲルマフェナントレンを中心とする含高周期 14 族元素芳香族化合物の反応性について詳細に検証し、その骨格構造および高周期 14 族元素が性質に与える影響を系統的に明らかにした。その過程で、9-メタラフェナントレンに特徴的な反応性を数多く見出し、含高周期 14 族元素芳香族化合物の化学のみならず、高周期典型元素化学の発展に対しても有用な知見を与えたものと考えられる。			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

高周期 14 族元素(Si, Ge, Sn, Pb)を芳香族化合物の環内に組み込んだ含高周期 14 族元素芳香族化合物は、炭素の場合と同様に芳香族性を示すかということに古くから興味を持たれ、実験・理論化学両面から盛んに研究されてきた。しかし、これらの化合物群は極めて反応活性であり、容易に多量化反応等が進行する。申請者の所属する研究室ではこれまでに、効果的な立体保護基である Tbt (2,4,6-トリス[ビス(トリメチルシリル)メチル]フェニル)基を用いた速度論的安定化の手法により、種々の含高周期 14 族元素芳香族化合物の合成・単離に成功してきた。申請者は、これまで合成されていなかった 9-ゲルマフェナントレンを合成し、含高周期 14 族元素芳香族化合物の系統的な理解を得ることを目的として研究を行った。

その結果、9-ゲルマフェナントレンを熱的に極めて安定な化合物として合成・単離することに成功し、その各種スペクトル測定 (^1H , ^{13}C NMR、紫外・可視吸収、ラマンスペクトル) および X 線結晶構造解析の結果から、これまでに知られている含高周期 14 族元素芳香族化合物と同様に、十分な芳香族性を有していることが判った。紫外・可視吸収スペクトルにおいては 409 nm に吸収が観測され、フェナントレンと比較して大きくレッドシフトしていることが判った。

次に、9-ゲルマフェナントレンと各種反応試剤との反応性を調べた。水や単体硫黄、ジエン、ニトリルオキシドとの反応では、これまでの含高周期 14 族元素芳香族化合物の場合と同様の付加反応性を示す一方、カルボニル化合物およびアセチレンとの反応では、期待される反応性を示さず、アセトンとの反応では、エノール付加生成物を、またベンゾフェノンとの反応ではベンゾフェノンのフェニル基の関与した[4+2]環化付加体を与えることが明らかとなった。また、アセチレンジカルボキシレートとの反応では 2:1 で付加反応が進行し、オキサゲルモラン誘導体が生成するという興味深い反応性を示した。

一方、申請者の所属する研究室では、メタラベンゼンおよび 2-メタラナフタレン類と 6 族金属トリアセトニトリル錯体との配位子交換反応により、対応する η^6 型錯体が得られることを報告している。特に 2-メタラナフタレンの配位子交換反応では、高周期 14 族元素を含む環が金属に配位した錯体が得られる。これに対し、9-シラおよび 9-ゲルマフェナントレンとクロムトリアセトニトリル錯体との反応では、高周期元素を含まない芳香環が金属に配位した錯体が得られた。この反応性の違いについて理論計算も含め詳細な議論を行った。また、9-シラおよび 9-ゲルマフェナントレンと $[\text{Cr}(\eta^6\text{-benzene})(\text{CO})_3]$ の溶液に光照射を行うと、メタレン部位で錯形成が進行した新規な錯体が生成した。X 線結晶構造解析により、この錯体はよく知られている π 配位型ではなく、クロム状のカルボニル炭素がケイ素およびゲルマニウム原子と相互作用した特異な 4 員環構造をしていることが判った。AIM および NBO 計算によってもその構造を支持する結果を得た。

以上、申請者は 9-ゲルマフェナントレンを中心とする含高周期 14 族元素芳香族化合物の反応性について詳細に検証し、その骨格構造および高周期 14 族元素が性質に与える影響を系統的に明らかにした。その過程で、9-メタラフェナントレンに特徴的な反応性を数多く見出し、含高周期 14 族元素芳香族化合物の化学のみならず、高周期典型元素化学の発展に対しても有用な知見を与えたものと考えられる。

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、平成 22 年 1 月 19 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