

氏 名	西野 龍平
学位の種類	博士 (理学)
報告番号	甲第 590 号
学位授与年月日	2022 年 3 月 31 日
学位授与の要件	学位規則(昭和 2 8 年 4 月 1 日文部省令第 9 号) 第 4 条第 1 項該当
学位論文題目	拡張トリプチシル骨格を活用したジシレンジアニオンの合成と性質 Synthesis and Properties of Disilene Dianions Utilizing Extended Triptycyl Groups
審査委員	(主査) 森本 正和 (立教大学大学院理学研究科教授) 松下 信之 (立教大学大学院理学研究科教授) 箕浦 真生 (立教大学大学院理学研究科教授)

I. 論文の内容の要旨

(1) 論文の構成

本論文は、第三周期 14 族元素であるケイ素(Si)の二重結合化学種「ジシレン」の新たなビルディングブロックとして期待されるものの、今まで合成例のなかった「ジシレンジアニオン」を合成することを目的として行われた研究について纏められている。第 1 章では、本論文の主軸となるケイ素やジシレンの基本的な性質や反応性といった研究背景に加え、第 2 章以降の本文の研究意義、目的について述べている。第 2 章では、本論文の鍵化合物であるジシレンジアニオンの合成に先立ち、分子設計の有効性評価を目的としてジシレンジアニオンと類似した構造を有する化合物を合成し、ジシレンジアニオン合成の実行可能性について述べている。第 3 章では、第 2 章で得られた知見をもとに実際にジシレンジアニオンを合成し、その基本的な性質を実験的および理論計算の観点から明らかとしている。第 4 章では、ジシレンジアニオンの汎用性を高めるべく分子設計の見直しを行い、新たな設計に基づいたジシレンジアニオンの合成について述べている。最後に、本論文で得られた成果を総括するとともに、その意義について述べている。

(2) 論文の内容要旨

第三周期以降の元素からなる多重結合は、狭い HOMO-LUMO ギャップに起因する高い反応性や特異な物性を示す。特に、周期表上で炭素の真下に位置するケイ素は、その性質に加えて地球上に豊富に存在する元素であることから、レアメタルを代替する元素として注目が注がれている。しかしその一方で、ケイ素多重結合は不安定で適切な安定化が必須なことや、ケイ素ケイ素結合形成反応が限られていることにより、合成が非常に難しく、研究が大きく後れている。特に、ケイ素ケイ素結合形成反応の乏しさは、骨格の多様性を大きく制限することから、汎用性の高い新たなビルディングブロックの開発が求められている。本論文では、ケイ素の化学を更に展開する上で要請されるケイ素二重結合のビルディングブロックとして、ジシレンジアニオンの合成と、その基本的な性質の解明について述べられている。

第二章では、ジシレンジアニオンの合成、単離に必須とされる安定化に関する分子設計指針を得るための検討について述べられている。高反応性化学種の安定化手法として、その周辺に立体保護基と呼ばれるかさ高い置換基を導入し、

立体的に保護する手法が有効であるが、目的とする化合物によって要求される保護能や分子形状が異なるため、保護基と被保護部位を含めた分子全体の綿密な設計が必要となる。申請者はこれを解決するため、剛直な骨格を有することで知られるトリプトチル基を基盤とし、その周辺部を拡張したトリプトチルスター(Trp*)基を設計しており、その予備的検討として、ジシレンジアニオンの構造類縁体であるリンやアンチモンの二重結合化学種の合成を行っている。そして、これらの化合物が非常に高い安定性を有することを見出し、ジシレンジアニオン合成の分子設計指針を確立することに成功している。

第三章では、第二章で得られた知見をもとに、実際にジシレンジアニオンの合成に取り組み、数々の条件検討を行いその合成を達成するに至った。従来、ジシレンジアニオンは非常に不安定な化学種と考えられていたものの、本研究で合成に至ったジシレンジアニオンは熱的に非常に安定であり、固体状態で保存することが可能な程であった。X線結晶構造解析により構造を決定し、スペクトル測定、理論計算の結果と合わせ、合成した化合物は確かにジシレンジアニオンとしての性質を有するという結論を見出している。さらに、ジシレンジアニオンの性質をより詳細に明らかにすべく、カウンターカチオンの交換反応を行い、カチオンによってジシレンジアニオンの構造パラメーターが系統的に変化することを見出している。反応性に関しても調査が行われ、酸化反応によってケイ素間三重結合化合物ジシリンを得ることに成功しており、ジシリンとジシレンジアニオンの酸化還元反応を行うことにはじめて成功した。そして、ジシレンジアニオンのビルディングブロックとしての活用についても検討され、各種ハロゲン化物との反応によって対応するジシレン誘導体を得ることに成功し、本化合物が、ケイ素多重結合のビルディングブロックとして利用可能であることをはじめて実証した。

第四章では、第三章で合成したジシレンジアニオンの汎用性をさらに広げるべく、より大きな反応空間を提供可能な新たな分子設計指針を確立した。強力な安定化効果を発現する Trp*基を遠隔位に配置した Trp*メチル基による保護を行うことで、安定性を保ちつつより大きな空間を有するジシレンジアニオンを合成するに至っている。X線結晶構造解析により構造を決定し、結合パラメーターや幾何学的な特徴から、より大きな反応空間が存在することを示すことにも成功している。また、理論計算を用いた詳細な電子状態の検討の結果、第三章で合成したものと同様、確かにジシレンジアニオンとしての性質を有することを見出した。

以上、本論文では、綿密な分子設計検討の結果、合成が困難と考えられていたジシレンジアニオンの合成を達成し、その基本的性質を明らかにすることに成功した。

II. 論文審査の結果の要旨

(1) 論文の特徴

ジシレンの化学を展開する上で、新たなケイ素骨格構築手法、特にビルディングブロックの開発が求められていた。その中でジシレンジアニオンは、有用なビルディングブロックの候補と考えられるものの、非常に反応性が高いことから合成が極めて困難であると考えられていた。本論文にて、申請者は綿密な分子設計のもと、ジシレンジアニオンを実際に合成することに成功した。さらに、得られたジシレンジアニオンは熱的に高い安定性を示し、従来の常識を覆す結果を得た。また簡便な合成法や置換基導入検討など、ジシレンジアニオンの合成と性質解明だけでなく、これを反応試剤として活用することも視野に入れており、基礎科学的な視点のみならず、その先の応用までを見据えた研究となっている。基本的な性質の検討においては、X線結晶構造解析をはじめとし、NMR、紫外可視分光測定や量子化学計算も併用して多角的な視点からその性質を詳細に検討している。さらに、ジシレンジアニオンをビルディングブロックとしての利用可能性を実際に検討しているなど、ケイ素化学における大きな課題の解決につながる萌芽的な研究である。

(2) 論文の評価

本論文にて申請者は、ケイ素化学において強く望まれている、汎用性の高いビルディングブロック開発という挑戦的な課題に対し、綿密な分子設計を基にジシレンジアニオンを合成し、熱的に極めて安定な化合物として合成することに成功した。本化合物の保存可能な程の安定性は、従来の分子設計では達成することができず、申請者の綿密な分子設計の結果はじめて達成できたものである。そして、結合および電子状態の検討を多角的な視点から行うことで、今まで全く分かっていなかったジシレンジアニオンの性質を詳細に解明することに成功した。この結果はケイ素化学のみならず、炭素の系、すなわち有機化学的にも大きな興味もたれるものであり、学術的に極めて重要な知見と位置づけることが出来る。そして、ジシレンジアニオンのビルディングブロックとしての利用可能性を実際に示したことは、この化学種の潜在的な有用性を実証するものであり、ケイ素化学における重大な課題解決に重要な布石を打つものとして高く評価できる。

以上の評価により、博士学位論文審査委員会は、本論文が博士学位論文として十分な学術的価値を有するものと結論した。