

氏名	鈴木 文陽
学位の種類	博士 (理学)
報告番号	甲第534号
学位授与年月日	2020年3月31日
学位授与の要件	学位規則(昭和28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	かさ高い置換基を有する安定なジアルキルゲルミレンの合成と性質 Synthesis and Properties of a Stable Dialkylgermylene Bearing Bulky Substituents
審査委員	(主査) 松下 信之 (立教大学大学院理学研究科教授) (副査) 森本 正和 (立教大学大学院理学研究科教授) (副査) 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、炭素骨格のみからなるかさ高いアルキル立体保護基トリプチシルスター基を活用することで安定化されたジアルキルゲルミレンの合成と性質について纏められた論文である。1章では、序論として、典型元素化合物の性質、高反応性化学種を合成・単離するための手法および立体保護基として活用されてきた置換基について述べるとともに、本研究で用いたトリプチシルスター基の置換基設計や本論文の目的について述べられている。2章では、トリプチシルスター基を2つ有するジアルキルゲルミレンの合成・構造・反応性について説明されている。3章では、合成したジアルキルゲルミレンのカルコゲン化反応について述べられている。4章では、ジアルキルゲルマンカルコゲノンの合成・構造・反応性について説明されている。5章では、総括として本論文における研究成果を纏めるとともに、その意義について述べられている。

### (2) 論文の内容要旨

分子間反応による多量化や分子内反応による失活、空気中の水や酸素などと容易に反応してしまう化学種は一般的に高反応性化学種と呼ばれている。その性質を失うことなく、反応活性部位を立体保護する速度論的安定化によって、高反応性化学種の性質解明が行われてきた。現在までに分子設計・合成が容易な芳香族置換基を有する化学種の性質は広く解明されてきた。しかしながら、分子設計・合成が困難なアルキル立体保護基を有する高反応性学種の合成単離例は少なく、さらなる性質の解明が求められている。本論文は、かさ高いアルキル立体保護基であるトリプチシルスター基を活用することによりジアルキルゲルミレンおよびその誘導体を安定な化合物として合成し、その構造や性質を明らかにすることを目的とした研究について纏められている。

[2章:トリプチシルスター基を活用したジアルキルゲルミレンの合成・構造・反応]

1章の序論に続き、トリプチシルスター基を活用することにより炭素置換基のみからなる初めてのジアルキルゲルミレンを合成し、単結晶 X 線構造解析によりその構造を明らかにした。ゲルミレンは一般的に熱的に不安定であるが、合成したジアルキルゲルミレンは固体・溶液中のどちらにおいても熱的に非常に安定であった。さらに各種試薬との反応によりジアルキルゲルミレンの反応性を明らかにし、ジアルキルゲルミレンの性質を解明した。

### [3章: ジアルキルゲルミレンのカルコゲン化反応]

2章の研究で得たジアルキルゲルミレンのさらなる反応性を明らかにすべく、単体硫黄・セレンとの反応を検討した。ジアルキルゲルミレンと単体硫黄との反応では新規三員環化合物であるジチアゲルミラン、単体セレンとの反応ではジセレナゲルミランをそれぞれ得ることができ、単結晶 X 線構造解析によりその構造を明らかにしている。一般的に三員環化合物はその歪みにより高反応性であり、取り扱いが難しい化学種であるが、合成した三員環化合物は空气中安定であった。またいずれの三員環化合物も溶液中、加熱することで硫黄・セレンを放出することによりゲルマンチオンおよびセロンを与えることを明らかにした。

### [4章: ジアルキルゲルマンカルコゲノンの合成・構造・反応]

ゲルマニウムカルコゲン二重結合化合物であるゲルマンカルコゲノンは高反応性化学種であるため、未だその合成単離例は僅かである。その中でもアルキル立体保護基のみを有するゲルマンカルコゲノンの合成報告例はなく、その性質の解明が求められていた。そこでジアルキルゲルマンカルコゲノンを合成・単離し、その性質を明らかにすべく、2章の研究で得たジアルキルゲルミレンとトリフェニルホスフィンスルフィドおよびセレニド、単体テルルとの反応を行った。その結果、初めてのジアルキルゲルマンチオン、セロン、およびテロンの合成に成功した。また3章の研究で得たジチア・セレナゲルミレンとトリフェニルホスフィンとの脱カルコゲン化反応によっても対応するジアルキルゲルマンチオンおよびセロンをそれぞれ得ることができている。得られたゲルマンカルコゲノンは固体・溶液中のどちらにおいても熱的に非常に安定であった。溶液中、加熱条件下においてジアルキルゲルマンチオンは単体硫黄、ジアルキルゲルマンセロンは単体セレンとの反応により再度ジチアおよびジセレナゲルミランを与えた。3章の結果より溶液中、加熱条件下にてジチアおよびセレナゲルミランとゲルマンチオンおよびセロンはそれぞれ平衡状態にあることがわかり、報告例のない新規な反応性を明らかにした。

以上、本論文では、炭素骨格からなるアルキル立体保護基を活用することで安定なジアルキルゲルミレンおよびその誘導体の性質について纏めた。

## II. 論文審査の結果の要旨

### (1) 論文の特徴

かさ高い芳香族置換基を有する高反応性化学種が現在までに数多く報告されており、これら化合物の性質解明が行われてきた。しかしながら、炭素置換基のみからなるアルキル基を有する化合物に関しては報告例がほとんどなく、その性質解明は十分とは言えず、基礎化学の観点からアルキル立体保護基のみを有する高反応性化学種の性質解明が求められている。申請者は、トリプチシル基の周辺部をかさ高くした拡張型トリプチシル基（トリプチシルスター基）を活用することで、ジアルキルゲルミレンおよびその誘導体を安定な化合物として合成し、その性質を明らかにした。本論文の意義としては、拡張型トリプチシル基を活用することで初めての炭素置換基のみからなる安定なジアルキルゲルミレンを合成し、その性質を解明した点にある。合成したジアルキルゲルミレンは熱的に非常に安定であり、さらにゲルマニウム周辺に反応空間を有していることを明らかにしている。その性質を活用することで様々な試薬との反応を検討することが可能となり、これまでに報告されていたゲルミレンとは異なる反応性を見出すことで、新規含ゲルマニウム化合物の合成を達成している。炭素置換基のみからなるジアルキルゲルミレンをはじめとし、これら含ゲルマニウム化合物の研究例は他になく、新しい研究分野を開拓している挑戦的な研究である。

### (2) 論文の評価

本論文において申請者は、拡張型トリプチシル基を活用することで初めての炭素置換基のみからなる安定なジアルキルゲルミレンの合成を達成し、性質解明するとともにその反応性を活用することでさらなる新規化学種の合成と構造決定、反応性解明を行った。またゲルミレンのカルコゲン化反応においては、これまでに報告例のない三員環化合物の合成と構造解明を達成している。さらにゲルミレンと各種カルコゲン元素導入試薬との反応により初めてのジアルキルゲルマンカルコゲノンの合成を行っている。これら合成した含ゲルマニウム化合物が特異な反応性を示すことも明らかにしており、これらの結果は、有機元素化学における基礎研究の分野だけではなく、高反応性化学種を活用した新しい触媒化学や関連分野のさらなる発展に貢献できるものとして高く評価できる。

以上の評価より、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。