

Studies on chemistry of unsaturated cyclic systems consisting of germanium atoms

著者	Fukaya Norihisa
内容記述	Thesis (Ph. D. in Science)--University of Tsukuba, (A), no. 2854, 2002.3.25 Includes bibliographical references
発行年	2002
URL	http://hdl.handle.net/2241/5638

氏名(本籍)	ふか や のり ひさ 深 谷 訓 久 (茨 城 県)
学位の種類	博 士 (理 学)
学位記番号	博 甲 第 2854 号
学位授与年月日	平成 14 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
審査研究科	化学研究科
学位論文題目	Studies on Chemistry of Unsaturated Cyclic Systems Consisting of Germanium Atoms (ゲルマニウム不飽和環状化合物の化学に関する研究)
主 査	筑波大学教授 理学博士 関 口 章
副 査	筑波大学教授 工学博士 細 見 彰
副 査	筑波大学教授 工学博士 鍋 島 達 弥
副 査	筑波大学教授 理学博士 木 越 英 夫

論 文 の 内 容 の 要 旨

高周期 14 族元素 (Si, Ge, Sn, Pb) のみからなる不飽和小員環化合物の化学は, その特異な分子構造や反応性に対する興味から活発に研究が行われており, 特にここ数年の間に飛躍的な進歩を遂げている分野の一つである。本研究ではゲルマニウムのみからなる三員環化合物として, 2π 電子系芳香族カチオン種のシクロトリゲルメニウムイオンならびにシクロプロペンのゲルマニウム類縁体であるシクロトリゲルメンおよびその関連化合物について, 合成・単離およびその分子構造や反応性の解明や理論的な考察を行う事を通して高周期元素における, 芳香族化合物・カチオン種・多重結合種・高歪み化合物などの特性について明らかにした。第一章では, 電子吸引基によって安定化されているテトラアリアルボレート (テトラキス [3, 5-ピス (トリフルオロメチル) フェニル] ボレートおよびテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート) を用いて, 2π 電子系芳香族カチオン種シクロトリゲルメニウムイオンを合成し, X線結晶構造解析や種々の分光学的研究により, 芳香族性ならびにフリーカチオンとしての性質を実験的に明らかにした。また, 芳香族安定化エネルギー, 反磁性磁化率および Nucleus-Independent Chemical Shift (NICS) 等の理論計算の結果からシクロトリゲルメニウムイオンの芳香族性について定量的な議論を展開した。第二章では, シクロトリゲルメニウムイオンと様々な求核剤との反応により非対称置換シクロトリゲルメンの合成に成功した。特にトリス (トリメチルシリル) シリル基が置換したシクロトリゲルメンは X線結晶構造解析の結果, 初めてのシス折れ曲がり構造を有したゲルマニウム-ゲルマニウム二重結合を有することを見出した。また二重結合周りの構造変化に対するポテンシャルエネルギー曲線等, 種々の理論的な解析の結果, シクロトリゲルメンでは飽和ゲルマニウム-置換基間の σ^* 軌道と二重結合の π 軌道との相互作用の効果によって本質的にシスに折れ曲がりやすい性質を有していることを明らかにした。第三章では, 非対称置換シクロトリゲルメンの環化付加反応について検討し, これまでに全く例の無いビスクロ [4.1.0] および [2.1.0] 骨格を有した二環式のシクロトリゲルマンの合成に成功し, その特異な分子構造を明らかにした。またシクロトリゲルメンの (2+4) 環化付加反応の面選択性が, 置換基の単純な立体障害の影響だけでなく, シス折れ曲がり等の Ge=Ge 結合周りの構造変化に伴う π 軌道のサイズの変形によっても制御される事を明らかにした。第四章では, 二環式シクロトリゲルマンの熱分解反応により, 不飽和六員環化合物 1, 2-ジゲルマシクロヘキサ-1, 4-ジエンが発生することを見出し, さらにこの化合物は環縮小反応によって (ゲルマシクロペンテニル) ゲルミレンへと異性化することを明らかにした。ad initio 計算の結果, 非環状のジゲルメンにおけるアルキル

基の転位反応が、高い活性化障壁を有した吸熱反応であるのとは対照的に、1, 2-ジゲルマシクロヘキサ-1, 4-ジエンにおける環縮小反応の活性化障壁は8.1Kcal/molと比較的低く、さらに3.2Kcal/molの発熱反応であることが明らかとなった。第五章では、塩素置換シクロトリゲルマンの光分解反応による塩素置換のジゲルメンの発生について検討した。捕捉実験の結果、発生したジゲルメンは塩素原子の1, 2-転位反応によって容易にゲルミルゲルミレンへと異性化することが明らかとなった。またこのゲルミルゲルミレンにおける中心ゲルマニウムの空のp軌道が β 位の塩素原子のローンペア電子の配位を受けることで分子が安定化されており、これが1, 2-転位反応を促進していることを明らかにした。

審査の結果の要旨

高周期14族元素における芳香族化合物に関する研究は、理論的な予測だけが先行しており、実験化学的なアプローチは、合成法が極めて困難であるためにごく限られたものしか報告されていないのが現状である。著者は、ゲルマニウムのみから構成される 2π 電子系芳香族カチオン種シクロトリゲルメニリウムイオンを安定に単離し、結晶中での構造や溶液中の挙動などについて詳細な検討を行い、溶媒や対アニオンと相互作用を持たないフリーなゲルマニウムカチオン種であることを明らかにした。また磁気円偏光二色性スペクトル等の分光学的手法と理論計算と組み合わせ、シクロトリゲルメニリウムイオンにおける芳香族性に関して精緻な検証を行った。また、このシクロトリゲルメニリウムイオンを前駆体として用いることで様々な非対称置換シクロトリゲルメンを系統的に合成することに成功し、さらにそのX線結晶構造解析の検討から初めてのシス折れ曲がり構造を有したゲルマニウム-ゲルマニウム二重結合種の存在を明らかにした。またシクロトリゲルメンにおける構造とエネルギーとの相関に関する理論的な検証から、シス折れ曲がり構造はシクロトリゲルメンの本質的な特性に起因した構造上の特徴であることを見出した。その他、種々のゲルマニウム不飽和小員環化合物およびその関連化合物の合成に成功し、その特異な構造や物性を明らかにした事は特筆すべき研究成果であり、また実験事実と理論的考察を巧みに組み合わせた著者の研究手法は、構造有機化学、典型元素化学に対して新たな進展をもたらすものとして高く評価することができる。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。