

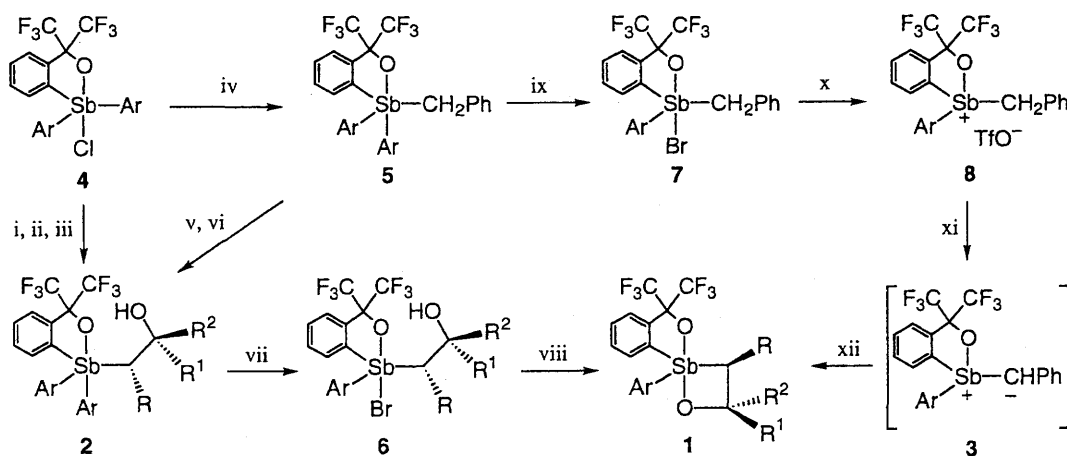
# 論文審査の結果の要旨

氏名 内山 洋介

本論文は5章からなり、第1章は序論、第2章は5配位 1,2-オキサステタンの合成と構造、第3章は5配位 1,2-オキサステタンの反応、第4章は5配位 1,2-オキサビスメタンの合成検討、第5章はビスマス-酸素相互作用を有する新規なラダー型有機ビスマス化合物の合成と構造について述べられている。

第1章では、アンチモンおよびビスマスを含むイリドとカルボニル化合物の反応について、イリドの発生法と共に同族の軽元素であるリンおよびヒ素を有するイリドとカルボニル化合物の反応と比較しながら説明している。本論文では、いまだ解明されていない前者の反応機構について、反応中間体としての挙動が予想される5配位 1,2-オキサステタンおよび5配位 1,2-オキサビスメタンの合成とその反応性を検討し、実験系からの反応機構の解明を研究目的とすることが述べられている。

第2章では、5配位 1,2-オキサステタン **1** の合成および構造について詳細に述べている。2通りの方法で**1**の合成に初めて成功している。1つは、 $\beta$ -ヒドロキシアシルスチボラン **2** からの段階的環構築を行うものであり、もう一つは、Martin 配位子を有するアンチモンイリド **3** とカルボニル化合物の反応からの直接的付加環化によるものである。



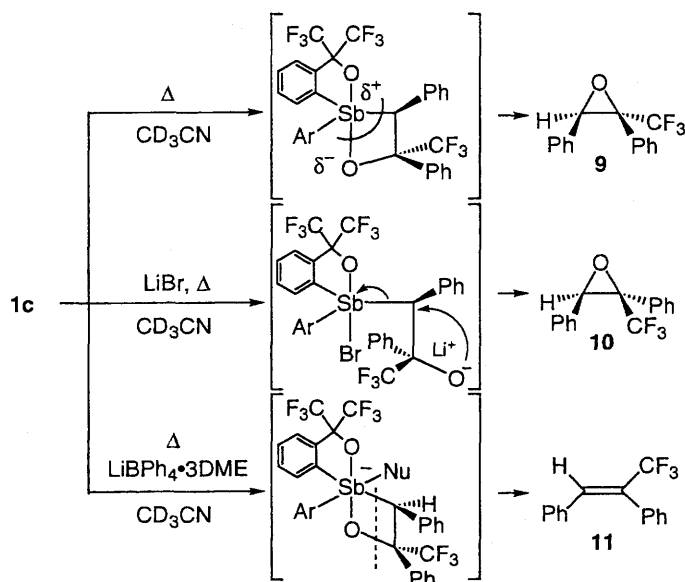
Ar = 4-*t*-Bu-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

i) *n*-BuTeCH<sub>2</sub>Li; ii) *n*-BuLi; iii) R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>C=O; iv) PhCH<sub>2</sub>MgCl;  
v) LiTMP; vi) Ph(F<sub>3</sub>C)C=O; vii) Br<sub>2</sub>; viii) NaH; ix) Br<sub>2</sub>; x)  
AgOTf; xi) LiTMP; xii) (F<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>C=O.

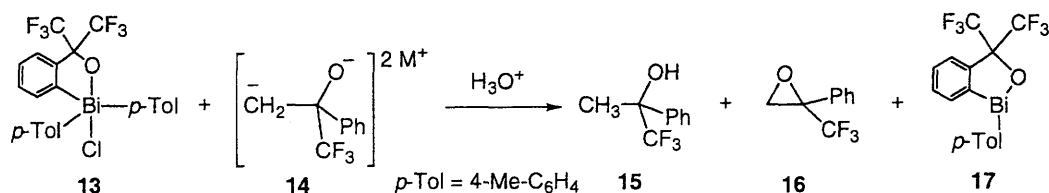
1a: R = H, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = CF<sub>3</sub>  
1b: R = H, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = Ph, CF<sub>3</sub>  
1c: R = Ph, R<sup>1</sup> = Ph, R<sup>2</sup> = CF<sub>3</sub>  
1d: R = Ph, R<sup>1</sup> = CF<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = Ph  
1e: R = Ph, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = CF<sub>3</sub>

得られた 5 配位 1,2-オキサステベタン **1a** および **1c** について、溶液中および結晶中の構造を NMR スペクトルおよび X 線結晶構造解析によりそれぞれ明らかにしており、少し歪んだ三方両錐構造をとっていることを見出している。

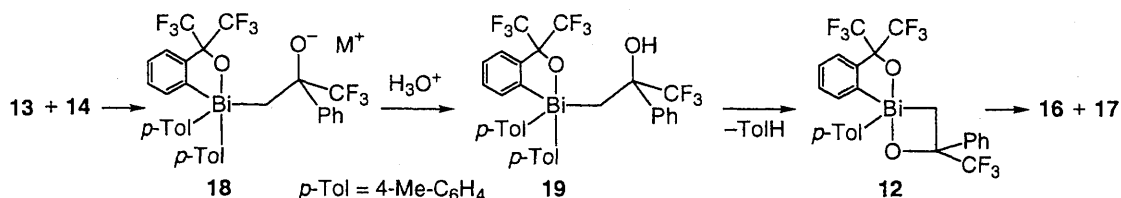
第 3 章では、5 配位 1,2-オキサステベタン **1** の熱分解反応を詳細に検討した結果について述べている。**1a** の場合、溶液中では 220 °C に加熱しても分解しなかったことから、FVP (500 °C, N<sub>2</sub> flow, 10<sup>-1</sup> Torr) を行い、分解生成物の中にオキシランが存在することを見出している。一方、フェニル置換体 **1c** については、重キシレン中および重アセトニトリル中で熱分解を行い、立体化学が保持されたオキシラン **9** が得られることを明らかにしている。また、オキシラン **9** の生成速度に顕著な溶媒効果が認められたことから、**9** の生成は極性の遷移状態を経由するアピカル-エクアトリアルリガンドカップリングによるものであると結論づけている。一方、リチウムブロミドを用いた熱分解の場合には高い選択性で立体化学が反転したオキシラン **10** が生成し、リチウムテトラフェニルボラート・ジメトキシエタン錯体を用いた場合には選択的にオレフィン **11** が得られることを見出している。さらに、これらの生成機構について考察しており、立体化学が反転したオキシラン **10** の生成はアンチペタイン中間体を経由し、オレフィン生成は 6 配位 1,2-オキサステベタンを経由すると推定している。また、後者については別途実験より、上記の反応機構を支持する結果を得ている。



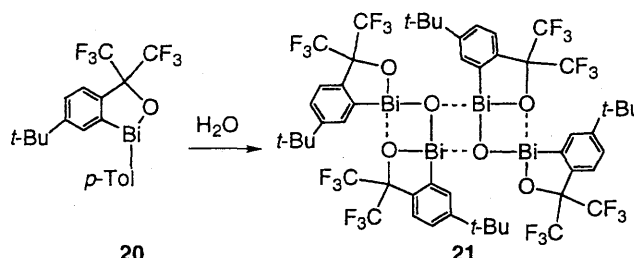
第 4 章では、5 配位 1,2-オキサビスメタン **12** の合成検討の結果について述べている。モノクロロビスメタン **13** とジアニオン **14** の反応が行われ、アルコール **15**、オキシラン **16**、およびビスメチン **17** が得られている。



このときオキシラン **16** は酸で処理しないと得られないことから、付加体 **18** の酸処理によって生成した  $\beta$ -ヒドロキシアルキルビスムタン **19** の脱アリール化が容易に進行し、5 配位 1,2-オキサステベタン **12** を経由してオキシラン **16** が生成する機構が提案されている。



第 5 章では、近年ビスマス原子の Lewis 酸性を利用した超分子の形成が注目されている中で、分子間および分子内ビスマス-酸素相互作用を有する新規有機ビスマス化合物の合成に成功したと、その構造的特性について詳細に述べられている。Martin 配位子のベンゼン環上に *t*-Bu 基を導入した **20** の加水分解により定量的に **21** が生成することを見出し、X 線結晶構造解析により、二分子のジビスマスオキsidが分子間と分子内でビスマス-酸素相互作用を介したラダー型構造をしていることを明らかにしている。分子量測定および各種 NMR スペクトルによって溶液中においても結晶中と同様にビスマス-酸素間の相互作用が保持されていることが述べられている。さらに、FAB-MS スペクトルにより気相中でも二量体構造を保持していることが見出されており、ビスマス原子と酸素原子間の強い相互作用を示すとともこの相互作用が新しい構造の分子を構築する上で有用であることが示されている。



以上、5 配位 1,2-オキサステベタンの合成に成功し、その分解反応により立体化学が保持されたオキシラン、立体化学が反転したオキシラン、およびオレフィンがそれぞれ異なる条件において選択的に生成するという興味深い反応性を見出している。また、新規ラダー型有機ビスマス化合物の合成に成功し、結晶中、溶液中、および気相中における構造を明らかにしている。前者は、新規超原子価化合物の合成および反応機構の解明という点のみならず、反応制御の観点から興味深く、後者は骨格形成の鍵要素として期待されるビスマス-酸素相互作用を見出したという点で意義深い。

なお、本論文は川島隆幸・狩野直和との共同研究であるが、論文提出者が主体となって分析および検証を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士（理学）の学位を授与できるものと認める。