

論文審査の結果の要旨

氏名 三宅 秀明

本論文は6章からなり、第1章は序論、第2章は5配位ケイ素原子同士の結合を有するジシリカートの性質、第3章は5配位リン-ケイ素結合を有するホスホラニルシリカートの合成検討、第4章は6配位ジヒドロホスフェートの合成、構造、および結合様式、第5章はジヒドロホスフェートを利用した水分子中の水素原子の極性変換、そして第6章は結論および今後の展望について述べている。

第1章では、超原子価化合物について、その成り立ちから始まり、特異な電子構造、安定化の手法および特徴的な反応性について述べている。さらに、超原子価原子同士が結合した化合物の特徴について言及しており、過去に合成例はあるもののその特異な化学結合の性質は未解明であると主張している。また、水分子中の水素原子の極性変換についてその困難さと潜在的な有用性を述べている。これらの背景から本論文の目的は二つ設定されており、一つ目が超原子価5配位原子同士の化学結合の性質解明であり、二つ目が6配位リン化合物の特性を活かした水分子中の水素原子の極性変換である。

第2章では、論文提出者が修士課程において合成した5配位ケイ素原子同士の結合を有するジシリカートの性質について述べている。サイクリックボルタンメトリーによってその低い酸化電位を明らかにするとともに、通常のジシランに比べて紫外吸収波長がレッドシフトすることを見出している。ジシリカートの分子軌道計算を行い、それらの特徴が中心のケイ素-ケイ素結合の結合性軌道と酸素原子の被占軌道の相互作用によって発現することを説明している。また、そのケイ素-ケイ素結合の酸化的開裂に成功し、5配位ケイ素原子同士の結合を可逆的に構築・切断できることを示している。一方でそのケイ素-ケイ素結合が熱的には非常に安定であることを見出している。

第3章では、異種の5配位原子同士の結合構築を目的とし、5配位リン原子と5配位ケイ素原子が結合したホスホラニルシリカートの合成検討について述べている。リン-ケイ素結合の構築には至らなかったが、ナフタレンの1,8位にリンおよびケイ素原子を導入した化合物の合成に成功しており、それらの化合物は目的化合物の前駆体として有望な構造であるとしている。

第4章では、リン-水素結合を有する6配位ジヒドロホスフェートの合成、構造および結合様式について述べている。まず5配位ヒドロホスホランへの形式的なヒドリド付加によって有機基を有する初めての6配位ジヒドロホスフェートの合成に成功している。X線結晶構造解析やNMRスペクトルによってその化合物が結晶状態でも溶液状態でも6配位状態を保っていることを確認している。また、その化合物が水や空気に対して高い安定性を示し、既知の6配位ジヒドロホスフェートなどと比べて格段に取り扱いやすい化合物であることを述べている。各種スペクトルおよび理論計算からそのリン-水素結合はs性が小さく分極の大きい結合であることを見出している。

第5章では、ジヒドロホスフェートを用いた水分子中の水素原子の極性変換について述べている。まずジヒドロホスフェートにD₂Oを作用させてH-D交換反応を検討し、酢酸存在下で6配位リン原子上の水素がD化されることを見出している。さらにジヒドロホスフェートがカルボニル化合物を還元してアルコールを与えることを明らかにしている。これらの二つの反応性によって水分子中の水素原子の極性変換を実現している。本手法は安価なD₂Oを用いて温和な条件下で簡便に還元的重水素化を行うことができるため、新規な同位体ラベル化法として有望である。

以上のように、本研究は 5 配位原子同士の化学結合の性質解明と水分子中の水素原子の極性変換という二つの目的について十分な成功を収めている。まず実験結果と理論計算の両面から 5 配位ケイ素原子同士の化学結合の性質を明らかにしており、これは新規な基礎化学的知識として意義深い。また、従来困難だった水分子中の水素原子の極性変換を 6 配位リン化合物の特性を利用することで実現している。その鍵となる 6 配位リン化合物の結合様式を各種スペクトルと理論計算から明らかにしており、この知見は今後の 6 配位典型元素化合物の設計・応用に対して大いに寄与すると考えられる。また重水という安価な重水素源を用いた新規かつ有用な同位体ラベル法を提供している。このように、有機典型元素化学のみならず有機合成化学に多大な貢献をしており高く評価できる。

なお、本論文は川島隆幸・狩野直和・佐々木啓史・永瀬茂・溝呂木直美との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験および解析を行ったものであり、論文提出者の寄与が充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。