

氏 名(本 籍)	若 原 孝 次 (愛 知 県)
学 位 の 種 類	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 1,860 号
学位授与年月日	平成10年 3 月 23 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 Syntheses and Reactions of Disilanylene 1,2-Dianions and Other Silyl Anions (ジシラニレン-1,2-ジアニオン及び他のシリルアニオンの合成とその反応に関する研究)
主 査	筑波大学教授 理学博士 安 藤 亘
副 査	筑波大学教授 工学博士 古 川 尚 道
副 査	筑波大学教授 工学博士 細 見 彰
副 査	筑波大学教授 理学博士 関 口 章

論 文 の 内 容 の 要 旨

本論文は6章よりなり、第一章では、これまでのシリルアニオンの生成と構造、更にその反応性について述べている。第二章ではジシラニレン-1,2-ジアニオンの生成とその構造について報告している。このアニオンとしてはリチウム体、ナトリウム体、およびカリウム体を合成しており、リチオ体の各種NMRスペクトルの測定では、反応は定量的に進行しているが、THF中でゆっくり分解することがわかった。また、低温 ^{29}Si -NMRスペクトルの測定から、ケイ素とリチウムの結合は共有結合性を有していることを明らかにしている。

第三章はシリルリチウムとハロゲン化マグネシウムとの反応によるシルマグネシウムの生成について検討している。ケイ素-マグネシウム結合を有する化合物としてはSilyl-Grignard と Bis-silylmagnesium に大別されるが、それら化合物の間に、Schlenk 平衡、反応性、電子構造について検討している。 ^{13}C -NMRによるSchlenk 平衡のパラメーター値が炭素の系とよく似た値であることより、ケイ素の系においても炭素と同様なSchlenk の平衡が存在していることを明らかにしている。第四章では、ジシラニレン-1,2-ジアニオンがケイ素上に負電荷が極在化し、フェニル基が π -polarizationにより安定化しているという炭素と異なった電子構造を有していることを、UV-Visible と NMRを用いて検討している。ジシラニレン-1,2-ジアニオンのUV-Visible スペクトルを測定したところ、カチオンに依存した長波長シフトがみられ、Warhurst-type plots では、良い直線関係が得られることから、ナトリウム体とカリウム体もリチウム体と同じようにContact Ion Pair を形成していることを明らかにしている。またこれら三つの吸収がすべて相当する炭素のジアニオンよりも長波長側に観測されている。通常のフェニルシリルアニオンは炭素のアニオンよりもかなり短波長側に観測され、このことがケイ素の系において電荷の非極在化の寄与がほとんどないことを示しているが、ジシラニレン-1,2-ジアニオンで長波長に観測されたことは、1) 隣接した陰電荷の電子的な反発によるHOMOの上昇、2) 二つのシリルアニオンとナフタレンの π 電子系が同じ平面に固定化され、電荷の非極在化の増大あることを示している。またNMR測定より、フェニルシランの系においてはリチオ体とマグネシウム体の間に大きな差は見られないことから、これらのアニオンにおいては π -polarizationが大きく働いていることを意味している。一方、ジシラニレン-1,2-ジアニオンにおいては、マグネシウム体がフェニルシランと類似した値を示すのに対し、リチオ体においてはオルト、メタ位のカーボンがかなり高磁場側にシフトしている。このことは、ジリチオ体においては電荷の非極在化の寄与が大きいことを示唆し

ている。しかしながら、炭素の系と比較してみるとその非極在化の度合いは小さく、不十分であることが種々のNMRスペクトルの比較から明らかとなった。第五章では種々の π 電子系を有するヒドロシランのリチウムによる還元反応を行いシリルリチウムの生成とその生成機構について検討を行った。トリフェニルシランやジフェニルメチルシランとリチウムとの反応では、相当するシリルリチウムが生成し、トリメチルクロロシランとの反応によりジシランが生成する。しかしながら、フェニルジメチルシランにおいては分子間反応が進行し、主生成物としてオリゴマーが得られた。これらのオリゴマーは、生成したフェニル基のアニオンラジカルの還元的シリル化により生成したものと考えられる。ナフチルシランとリチウムとの反応においては、フェニルシランの場合と異なり、シリルリチウムが生成しない。このことはナフタレンジアニオンの高い安定性が原因で、ケイ素上への電子の移動が起こりにくいためであると考えられる。1,2-ジシラアセナフテンのリチウムによる還元反応を検討したところ、速やかに1,2-ジリチオジシランの濃青色の溶液が得られた。NMRでの測定より、反応はナフタレンジアニオンが中間体として生成していることを示唆している。1-メチルシロールとリチウム反応では、シロール環上がビスシリル化された化合物とケイ素上がシリル化された化合物が生成している。これは本反応溶液中に種々のアニオンの平衡が存在することを示している。第六章では1,2-ジリチオジシランの二電子酸化によるジシレンの生成について報告している。

審 査 の 結 果 の 要 旨

シリルアニオンは有機合成上非常に重要な試薬であるが、炭素のアニオンにくらべ、その合成法が限られているためかその種類はあまり多くない。特に分子内に二つのシリルアニオンを有する化合物についての報告はない。著者は、芳香族置換したケイ素化合物を中心として、そして新規なシリルリチウムの合成法の開発を目的としたヒドロシランとリチウムとの反応についての検討を行った。ジシラニレン誘導体はケイ素とケイ素がちょうど単結合の距離に固定化されていることにより特異な反応性を有することを見い出している。更に生成したアニオンは、リチウムの配位様式、リチウム-リチウム間の相互作用等、構造学的重要性から多くの化合物を合成し、特に共役系やケイ素の置換基により安定化されたジアニオンは比較的安定でありX線結晶構造解析が行なわれている。著者が安定なジアニオンの生成およびその電子状態を確立したことは大きな成果といえる。この成果は、これからのケイ素化学の発展に大きく寄与するものと信じる。

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。