

氏名(本籍)	い がらし よし ゆき 五十嵐 祥 元 (奈良県)				
学位の種類	博 士 (理 学)				
学位記番号	博 甲 第 982 号				
学位授与年月日	平成 4 年 3 月 25 日				
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当				
審査研究科	化 学 研 究 科				
学位論文題目	Synthesis and Properties of Organic Silicon Compounds, Silapropellanes and Functionalization of Thiazolidines (有機ケイ素化合物の合成と性質, シラプロペランとチアゾリジンの官能基化)				
主 査	筑波大学教授	理学博士	安 藤	亘	
副 査	筑波大学教授	理学博士	柿 沢	寛	
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	

論 文 の 要 旨

炭素と同族元素であるケイ素は、その結合の長さ、電気陰性度の違いやd軌道の関与などにより、炭素と異なった種々の特性を有し、合成や反応に利用されている。本論文では、歪みの化合物の中でも特に注目されているプロペランの一つの環内にケイ素を導入することを検討している。また、ケイ素の特性を利用してのヘテロ環の官能基化についても、合成化学への応用を目的として検討している。

小員環化合物の中で最も注目されているプロペランは、その橋頭位の炭素の反転により、構造的な興味もたれている。第一章は、[n.1.1] プロペランのメチレン鎖をケイ素原子に換えたシラプロペランの合成を試みている。基質として、トリシクロ [4.1.0.0] ヘプタンを用い、ジクロロトリシランを作用させると、[3.1.1] トリシラプロペランを得ることができた。このプロペランは、126–127°Cの融点を有する白色の固体である。炭素類自体が0°Cで不安定なのに比べ、熱的に非常に安定である。又、光反応については、溶媒より異なった生成物がそれぞれ得られている。エーテル中では、[2.1.1] ジシラプロペランから由来したと考えられる化合物が得られ、ジエチルスルフィドでは、橋頭位の炭素–炭素結合が切断された付加生成物が得られる。[2.1.1] プロペランは、非常に不安定で単離された例はない。炭素より結合の長いケイ素で結合すると合成出来る可能性がある。ジアニオンとジクロロジシランとの作用はシロキサとジシラプロペランから由来したと考えられるエーテル付加生成物が得られた。[1.1.1] シラプロペランの合成は、ジアニオンとジクロロシランとの反応を検討した。プロペランの安定性は、HOMOとLUMOのエネルギー準位をMNDO法よ

り計算し、[2.1.1] ジシラプロペランは、比較的HOMOエネルギー準位が高く、HOMOとLUMOのエネルギー準位差の小さいことがわかった。これは、[2.1.1] ジシラプロペランが電子供与体として同時に受容体として働きやすいことを示唆している。[n.1.1] シラプロペランにおけるHOMOエネルギー準位が、[3.1.1] < [1.1.1] < [2.1.1] と [3.1.1] が最も低いことは、[3.1.1] トリシラプロペランが単離できたことと一致した。

第二章はSilicon-Pummerer反応によるチアゾリジンの5位への官能基化について述べている。有機硫黄化合物における有用な官能基変換法の一つにPummerer反応が知られている。Pummerer反応の拡張として、スルホキシドとシリル化剤の組合せによるSilicon-Pummerer反応について検討した。

a) チアゾリジンS-オキシド^tBuMe₂SiOTfの反応

b) チアゾリジンS-オキシドとMe₃SiIの反応

c) シリルエノールエーテル存在下チアゾリジンS-オキシドと^tBuMe₂SiOTfの反応

本反応は、まずスルホキシドのO-シリル化され、次いで共存する塩基の作用によりチアゾリジンの5位のプロトンが引き抜かれ、スルホニウム塩を生成すると考えられる。これに対し^tBuMe₂SiOTfの場合はシロキシアニオンが、Me₃SiIの場合はより求核性の強いヨードイオンが、立体的に有利な側から攻撃し立体特異的に生成物を与えたものと考えられる。塩基の種類や2位の置換基様式もこの反応に影響すると考えられる。

審 査 の 要 旨

ケイ素のクラーク数は炭素と比べると大変大きいですが、有機ケイ素化合物となるとその数は大変少なく、ケイ素の持つ特性が、未だ十分理解されていない。本研究はケイ素のSi-Si結合距離が、炭素のそれと比較すると大変長いことから、炭素化合物としては不安定な小員環化合物、特にプロペラン骨格を有する化合物の合成とその物性について述べている。合成はプロペランの前駆体であるビスクロプタンジアニオンとジクロロシランの直接反応により行われた。大変困難な反応であるが、生成物は安定であり、炭素化合物との対比で、ケイ素の特性が示された。炭素類似なケイ素化合物の合成およびその理論的考察は、それぞれ炭素およびケイ素の特性を論ずる上で大きな貢献をもたらしたのものとして、高く評価できる。さらにケイ素を使つての有機合成は、ケイ素の特性を利用したものとして、注目される。

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。