

氏 名 (本 籍)	はま だ よし たか (愛知県)
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	博 甲 第 294 号
学 位 授 与 年 月 日	昭和60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 化学専攻
学 位 論 文 題 目	CHEMISTRY OF OXASILACYCLOPROPANE AND RELATED SULFUR ANALOG (オキサシラシクロプロパン及び硫黄類似体の化学)
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 徳 丸 克 巳
副 査	筑波大学教授 工学博士 古 川 尚 道
副 査	筑波大学助教授 理学博士 手 塚 敬 裕

論 文 の 要 旨

有機ケイ素化学が炭素化学と比較して大変遅れている理由は、その不飽和化合物や小員環化合物、更には歪み化合物がまったく知られていなかったことである。しかし、近年、この分野の発展はめざましく、多くの未知物質が合成、単離され、炭素化学との類似性が確認されはじめた。この論文は、炭素では比較的一般的な、エポキシドやエピスルフィドのケイ素類似体の合成とその性質を明らかにしている。

第一章はオキサシラシクロプロパンの合成について述べてある。この合成では、活性種シリレンとカルボニル化合物との反応を検討している。ジメシチルシリレンは2,2-ジメシチルトリシランを低圧水銀灯照射することにより発生させている。アダマンタノンとシリレンの反応からはジオキサシラシクロペンタンのみが生成しているが、嵩高い置換基をもつ1,3,3-テトラメチル-2-インダノンとの反応では、オキサシラシクロプロパンが61%の収率で得られている。この化合物は、大気中の酸素や湿気によって分解されないが、求核試薬としてのメタノール、水素化リチウムアルミニウムによって、Si-C 結合が切断する反応が起きている。

第二章はシラチアシクロプロパンの合成とその反応について述べている。チオカルボニル化合物とシリレンの反応は今までないが、1,1,3,3-テトラメチル-2-インダントリオンとシリレンとの反応においては、82%の収率でシラチアシクロプロパンを生成する。同様な化合物は、アダマンタントリオンとの反応からも合成されている。これらシラチアシクロプロパンは大気中で極めて安定で

あり、また熱的にも200°以下で安定である。この化合物は、オキサシラシクロプロパンと同様に求核試薬に対して、Si-C結合の切断ができる。

第三章はオキサシラシクロプロパン、シラチアシクロプロパンの光および熱分解反応について検討している。オキサシラシクロプロパンは、オキシラン同様、光および熱分解により〔3→2+1〕脱離反応が起きる。この時、シリレンまたはカルベンを発生する2つの経路が考えられるが、光反応ではシリレンとインダノンを生じ、気相熱反応ではインダノンとベンゾシラシクロブテンが生じている。シリレンの生成は、abinitioの計算の結果、カルベン生成より50kcal/mole 優利であることが確認された。

第四章はオキサシラシクロプロパンの電子移動反応である。ジシアノアントラセン(DCA)を光増減剤とする光反応は一般に電子移動反応が期待されるが、オキサシラシクロプロパンからはシリレンの生成のみであった。一方、テトラシアノエチレンは熱的に電子移動反応が進み、テトラメチルインダニリデンとジメチルシラノンが得られる。電子移動によって生成するオキサシラシクロプロパンのラジカルカチオンは、オキサシラシクロプロパンの励起分子とまったく異った挙動を示すことを明らかにしている。

審 査 の 要 旨

ケイ素を含む小員環化合物は、ここ2-3年の間に大きな発展をとげた。このもっとも初期の段階において、ヘテロ環ケイ素化合物の合成をこの研究では始めている。ケイ素を含む小員環は、ケイ素の大きな原子半径の為に、理論的には非常に困難とされており、また合成出来たとしても、非常に不安定であることが予想されていた。

本論文は、不安定なオキサシラシクロプロパンの合成に対して、2つの点を考慮して研究を進めている。第1には反応性の高いシリレンを使うことにより、エネルギー的に、それより低いと思われるオキサシラシクロプロパンの生成を可能とするもの。第2には嵩高い置換基の導入により、生成したオキサシラシクロプロパンの2次反応を抑えることである。

この方法により、オキサシラシクロプロパンのみならず、シラチアシクロプロパンも合成、単離が出来、更にその性質をあらゆる面より解明したことは、有機ケイ素化学の発展に大きく貢献したものである。

よって、著者は理学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものとみとめる。