

| | | | | | |
|---------|---|--------|---------|---------|-------|
| 氏名(本籍) | か 加 | こ 固 | まさ 昌 | ひろ 寛 | (茨城県) |
| 学位の種類 | 理 | 学 | 博 | 士 | |
| 学位記番号 | 博 | 甲 | 第 | 871 | 号 |
| 学位授与年月日 | 平成 | 3 | 年 | 3 | 月 |
| 学位授与の要件 | 学位規則 | 第 | 5 | 条 | 第 |
| 審査研究科 | 化学 | 研 | 究 | 科 | |
| 学位論文題目 | Studies on Photooxidation on Small Ring Compounds Containing a Silicon-Silicon Single Bond (ケイ素-ケイ素単結合を有する小員環化合物の光酸化反応に関する研究) | | | | |
| 主査 | 筑波大学教授 | 理学博士 | 安 | 藤 | 亘 |
| 副査 | 筑波大学教授 | 理学博士 | 柿 | 澤 | 寛 |
| 副査 | 筑波大学教授 | 理学博士 | 徳 | 丸 | 克己 |
| 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

有機ケイ素化合物はその特異な物性及び反応性により有機合成や工業材料への応用に至まで幅広い注目を集めている。本論文は求電子的 π 結合を有する酸素分子及びアゾジカルボニル化合物を用いてSi-Si σ 結合を有する小員環化合物との σ - π 相互作用について検討し、その反応機構を明らかにしている。有機ケイ素化合物は特に酸素分子と高い親和性を示すため、その劣化が大きな問題となっている。

第一章はジシラシクロプロパンを色素増感のもとで酸素を吹き込みながら光照射すると、ジシラジオキソランが得られる。この生成物は、酸素がSi-Siの σ -結合に直接挿入したもので、大変興味ある反応である。反応は活性な一重項酸素を経て進んでいることが証明されている。ジシラジオキソランの構造はhalf chair配座をとっており、C₂軸はO(1)と(2)-O(2)の midpointをとっている。生成物はトリフェニルホスフィンやLiAlH₄で速やかに還元されている。

第二章は酸素のSi-Si σ -結合への挿入に対する反応中間体について考察している。求核的酸素活性種に対し優れた受容体として知られているスルホキシドの存在で光酸素酸化を行うと、オキセタンまたはジオキセタンの生成が見られる。またシス-, トランス-ジシラシクロプロパンの酸化では立体特異的な酸素付加生物が得られる。これらの事実は、この反応が両性イオン構造を持つ中間体を経ていることを示唆している。ab initio法を用いての理論的考察より、活性酸素の初期の付加は75.5 kcal/mol 発熱的に反応が進み、また生成物は中間体より56.6 kcal/mol 安定であると計算されてい

る。

第三章は、活性酸素と反応性が類似しているトリアゾリンジオンとジシラシクロプロパンとの反応を行っている。反応は容易に進み Si-Si σ -結合への挿入反応による生成物が得られる。この反応は同時に低温 NMR の測定によりアリジウムイミド中間体が観測されている。この結果は、活性酸素の中間体が両性イオンを経て進むことを支持する上で大変重要なものである。

第四章は、ジシラシクロプロパンの直接の光酸化について検討している。ジシラシクロプロパンは酸素と容易に接触電荷移動錯体を生成し、その吸収は300–400 nm 付近に見れる。この錯体に低温で光を照射しながら赤外吸収スペクトルを観測すると1078 cm^{-1} に強い吸収が見られ、温度の上昇とともに消失する。また酸素同位体を用いての反応では1039 cm^{-1} に吸収が移動することによりビラジカル的中間体の存在が示唆されている。これらの吸収は理論的な計算値とも良い一致がみられる。低温スペクトルを用いての中間体の観測は大きな知見を与えるものとして、今後大きな期待がよせられる。

審 査 の 要 旨

有機ケイ素化合物は、その高い電子供与性が大きな特徴の一つとして広く知られており、将来の電導性化合物の合成に大きな期待が寄せられている。しかしながら、ケイ素–ケイ素の σ 結合に対して、ケイ素に高い親和性を持つ酸素との反応性は、これまでほとんど研究されていない。これは、ケイ素化合物の劣化と大きく関連する。本論文は活性な酸素を用いて、その酸化過程を実験的に、また理論的に深く追求し、その酸化の初期過程を詳細に検討したことは大変意義深い。特にトリアゾリンジオンや低温スペクトルによる酸化反応過程の研究は、困難な酸化反応の解明に大きく貢献したものであり、高く評価出来る。

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認める。