

氏名(本籍)	佐 ^さ 宗 ^{そう} 春 ^{はる} 男 ^お (神奈川県)				
学位の種類	理 学 博 士				
学位記番号	博 甲 第 651 号				
学位授与年月日	平成元年 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	Molecular Design Utilizing Novel Properties of Small Ring Organosilicon Compounds (小員環有機ケイ素化合物の特性を用いた分子設計)				
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	日 高	人 才	
副査	筑波大学教授	工学博士	古 川	尚 道	

論 文 の 要 旨

一般に、ケイ素原子を環内に有する小員環化合物は、同族の炭素類似体と較べて原子軌道、原子半径、電気陰性度等の違いに由来して不安定であるが、その反応性にたいへん興味を持たれている。このような高活性な小員環化合物に置換基としてアルキリデン基を導入すると分子内の歪みは更に増大し、より不安定化される。炭素の系におけるメチレンシクロプロパン、及びジメチレンシクロブタンは熱異性化反応やトリメチレンメタンやビスアリル中間体はよく研究されていたが、ケイ素類似体に関する研究はまったく報告されていない。本研究では、環外二重結合を有する小員環ケイ素化合物に注目し、その合成と反応性について研究している。

第一章は、アルキリデンシリランの合成について述べている。アルキリデンシリランはカルベン¹のケイ素類似体、シリレンとアレン類との反応により合成する。シリレンとしては環の安定化のために立体的に嵩高いメシチル基を置換基とするジメシチルシリレンを用いた。その発生は2,2-ジメチルヘキサメチルトリシリランの光分解により行っている。

アルキリデンシリランは、環外二重項結合の導入にもかかわらず、いずれも室温下、空気や湿気に対して安定に単離されている。

第二、三章は求核試剤によるアルキリデンシリランの開環反応について述べている。アルキリデンシリランは、メタノール、ベンズアルデヒドと比較的温和な条件下で反応し開環生成物を好収率で与えた。反応は予想に反して Si-ビニル結合解裂生成物が高い収率で得られている。これはメシチ

ル基と tert-ブチル基の立体反撥により Si-ビニル結合が伸びているためと考えられている。この反応は酸素原子のケイ素上への求核攻撃によって始まり、それに続く炭素-水素または、炭素-炭素結合生成はアルキリデンシリランの exo-メチレン炭素上で優先的に起きていると考えられている。アルキリデンシリランをアミン-N-オキシドとジフェニルスルホキシドとの反応は、熱的に安定な 2 種のアルキリデン-1,2-オキサシレタンを位置選択的に生成することを見出している。また、ジメチルスルホキシドとの反応では酸素移動は起こらず付加生成物を得ている。それぞれの反応に対し exo-メチレン基が関与した機構を提唱している。

第四章はパラジウム触媒を用いてアルキリデンシリランの環拡大反応を行っている。アルキリデンシリランを Pd 触媒存在下アセチレン、または、アセチレンジカルボン酸ジメチルと反応させたところ環拡大生成物が得られた。この反応は反応試剤の性質によっては、試剤との付加物を与えず、アレンへの分解に伴う再反応がおきている。

第五章は 1,4-ジシラテトラメチレンエタンアニオンラジカルの生成とその ESR スペクトルの測定を行っている。

3,4-ビス (クロロシリル) -1,3-ブタジエンを過剰のリチウムと反応させたところ空気に不安定な深赤色の溶液とポリマーが得られている。この反応を DME 中、 -78°C で行い得られた緑色の混合物の ESR スペクトルを -90°C で測定したところ、1,4-ジシラテトラメチレンエタン中間体の存在を示唆する結果が得られた。この中間体は初期に生成したであろう 4 員環ジシラテトラメチレンエタン中間体の存在を示唆する結果が得られた。この中間体は初期に生成したであろう 4 員環ジシラシクロブタジエンへの一電子移動により生成したと考えられている。この結果は本系においてケイ素上のラジカルまたはアニオンが隣接する π 結合に、ある程度非局在化していることを明らかにしたものとして注目される。

審 査 の 要 旨

近年、ケイ素特有の性質に由来して有機ケイ素化合物が次代の新材料として注目されている。このような観点から新しい有機ケイ素化合物を合成しその性質を調べることは、分子設計上、大変意義深い。

特に小員環有機ケイ素化合物にアルキリデン基を導入することにより、分子内の歪みを増大させ、分子内のエネルギーをたくわえさせることにより、新しい機能を有する性質が見出されたことは、高く評価される。更に、新材料として注目されている有機ケイ素化合物の分子設計の一環としてのテトラメチレンエタン中間体は、トリメチレンメタン中間体と同時にその電子状態や反応性が注目されており、そのケイ素類似体に高い関心が寄せられている。この研究で得られた結果は、新材料としての有機ケイ素化合物の開発に大きく貢献するものとして高い評価を与えることができる。

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。