

氏名(本籍)	楠川隆博(兵庫県)		
学位の種類	博士(理学)		
学位記番号	博甲第1,360号		
学位授与年月日	平成7年3月23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	Some Insights Into the Chemistry of Four-Membered Silicon Compounds (四員環ケイ素化合物の特異な反応性)		
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	菊池 修

論 文 の 要 旨

ケイ素-ケイ素結合の σ 電子は、炭素-炭素二重結合の場合と同じエネルギーレベルに存在し、炭素-炭素二重結合に似た性質を示すことが知られている。本研究は、より高い反応性が期待されるケイ素-ケイ素結合を含む四員環化合物の合成とその反応性について検討している。

二つのアルキリデンを持つビスアルキリデンジシラシクロブタンはテトラメチルブタトリエンと金属リチウムにより調製したジリチオ体にジアルキルクロシランおよびジアルキルプロモシランを反応させることによりヒドロシランに、さらにPdC₁₂/CCl₄によるクロロ化、Naによる閉環反応により合成することができる。ケイ素上にMe基を持つこの化合物は室温で容易にM_w=62000, M_w/M_n=3.4の白色ポリマーを生じるが、他の置換基のものについてはAr下で安定である。ジシラシクロブタンのRu錯体の反応はSi-Si結合に金属が挿入した生成物が得られる。これらの反応はまたPdおよびPtを触媒とした反応に大変興味ある結果を示している。Pd触媒存在下でのビスアルキリデンジシラシクロブタンはオレフィンとの反応でシラシクロブタンへのオレフィンの1分子付加体および2分子付加体を生成する。また、同時にPd触媒の種類によりダイマーも得られる。これらの反応は基質がPd触媒に配位しやすいほど、さらにPd触媒の配位子の配位力が弱いほど反応が進行しやすいと考えている。Pt触媒においては1分子付加体のみが生成することから、Pdとは異なった反応機構で進行していると考えている。また、本反応は通常反応ではあまり観測されないSi-Siメタテシスの反応が進行することが見いだされている。この反応は新しいSi-Si結合の生成反応に応用できると考えられる。最近、C₆₀の化合物に対して、種々の機能化が試みられている。とくにケイ素化合物に対するドーピング効果は高い伝導性を示す。ビスアルキリデンジシラシクロブタン(R=Et)とC₆₀のトルエン

溶液の光反応は、1分子付加体（52%）と2分子付加体を得た。一分子付加体の構造から、反応はピラジカル種を経て生成すると考えられている。この反応はケイ素またはC60の間の光励起による電子移動を通して反応が進むとみられる。4員環のシクロテトラシランとC60との光反応は、一分子付加体を87%の収率で得られている。この反応はケイ素上の置換基により生成物が異なるが、基本的にはSi-Si結合の切断によるSiラジカルの効率よいC60への付加反応と考えている。

審 査 の 要 旨

これまで、ケイ素は炭素の同族体にもかかわらず、炭素と異なった反応性を示しており、興味ある性質が期待されていた。特にその σ 電子は炭素-炭素二重結合と同じレベルのエネルギーを持つことから、炭素と異なった高い反応性とその物性が期待されていた。著者は特にケイ素の高い反応性を利用するため、特に合成困難な4員環ケイ素-ケイ素化合物を合成することに意欲を示し、多くの興味ある結果を得たことは、高く評価される。またこれら化合物に、新しい有機合成の手法を取り入れて、多くの合成困難な有機ケイ素化合物を合成している。特に機能性が期待されるC60と4員環ケイ素-ケイ素化合物との反応により、効率よくケイ素付加体を得たことは、新しい機能性化合物への発展を示すものであり、有機ケイ素化学の新しい方向を見いだすものとして、高く評価することができる。

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。