

氏名(本籍)	北 ^{ほう} 條 ^{じょう} 房 ^{ふさ} 郎 ^お (栃木県)		
学位の種類	博士(理学)		
学位記番号	博甲第1,361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	Studies on Cyclic Polysilanes Containing Carbon-Carbon Multiple Bonds (炭素多重結合を含む環状有機ケイ素化合物に関する研究)		
主査	筑波大学教授	理学博士	安藤 亘
副査	筑波大学教授	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

環骨格内に炭素-炭素不飽和結合を有している化合物は、その環の員数が少なくなるにつれ分子内の歪みが増大し、特異な構造、及び反応性を示す。本研究は、このような化合物の環骨格内にケイ素-ケイ素結合を導入することにより、今まで反応中間体としてのみその存在から知られていた化合物を室温で安定に単離し、炭素-炭素 π 軌道と、ケイ素-ケイ素 σ 軌道との相互作用について研究することを目的として行ったものである。

6員環アセチレンは今まで反応中間体としてのみその存在が知られ、安定に単離されていない。このような6員環アセチレンの環骨格内にケイ素-ケイ素結合を導入することにより6員環アセチレンを安定に単離することに成功した。即ち1,4-ジクロロトリシランとアセチレンのジグリニャー試薬を室温において反応させることによりテトラシラシクロヘキシンを高い収率で安定に得ることができた。6員環アセチレンは室温においてフェニルアジド、ジフェニルジアゾメタン、2,3-ジメチル1,3-ブタジエンと1:1付加体を生成する。これらの反応は歪みの少ない7、及び8員環アセチレンにおいては、同様の条件化では反応が進行せず6員環アセチレンの反応性の高さを示している。

環状アレン化合物も同様に分子内に高い歪みを有している。シクロヘキシンの場合と同様に、環骨格内にケイ素-ケイ素結合の導入を試みることにより、ポリシラシクロアルカ-1,2-ジエン及びテトラシラシクロデカ-1,2,6,7-テトラエンは1,3-ジフェニルプロピンとn-ブチルリチウムより調整した Ph_2C_3 ジアニオンを1,4-ジクロロテトラシランと常温において反応させることにより高収率で得ることに成功した。6員環アレンは Ph_2C_3 ジオニオンと1,3-ジクロロ-2,2-ジフェニルテトラメチルトリシランを常温において反応させることにより11%の収率で得ることができた。1,2-ジクロロジシランと

Ph₂C₃アニオンとの反応においては、1 : 1付加体である5員環アレンは得られず二重体であるテトラシクロアルカ-1,2,6,7-テトラエンを与えた。この生成物には*dl*, *meso*の構造異性体があり、*dl*体であるシクロデカ-1,2,6,7-テトラエンは現在までにその合成例がなく初めての単離例である。

6員環アレンは環骨格内に大きな歪みを有し、C-Si, Si-Siの結合距離は、普通のものに比べやや長くなっている。最も興味ある点は、アレン部分の骨格である。7員環アレンにおいてはCl-C2-C3の結合角が6°とそれほど大きく歪んでいないのに対し、6員環アレンにおいては19°と非常に大きく歪んでいることが明らかとなった。一方、ビトウイーンアレンの合成例は非常に少ないが、1,4-ジクロロオクタメチルテトラシランをマグネシウム存在下へキサクロロペンと反応させたところ、オクタシラ [4.4] ビトウイーンアレンを34%の収率で生成し、単離することができた。[4.4] ビトウイーンアレンのアレン部分の二面角Si1-Cl-C3-Si4とSi5-Cl-C3-Si8は72.0, 73.3と同様な環の員数を有する7員環アレンの二面角と比べ大きくねじれた構造を有している。

7員環アレンの光反応は、環縮小反応した生成物である6員環アレンは生成せず転移生成物を、45%の収率で生成した。転移生成物はオレフィンの1,3位で架橋したビスクロ [n.1.0] アルケ-(n+3)-エン骨格を有するものである。

審 査 の 要 旨

これまでに、多重結合を環内にもつ中員環化合物は安定に単離された例がなかった。しかし、著者は結合距離の長いSi-SiおよびSi-C結合を利用することにより、これまで不安定であった中員環化合物、6員環アセチレン、およびアレンを世界で初めて安定に単離し、その構造を明確にし、その物理的、化学的性質を明らかにしたことは、新しい有機ケイ素化学の分野のみならず、有機化学の新しい方向を見出すものとして、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。