

氏名(本籍)	やま 山	した 下	ひろし 浩	(福井県)
学位の種類	博士(理学)			
学位記番号	博乙第1,390号			
学位授与年月日	平成10年3月23日			
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当			
審査研究科	化学研究科			
学位論文題目	Studies on Stoichiometric and Catalytic Reactions of Si-X (X = Halogen, Si, C) Bonds with Group 9 and 10 Metal Complexes (Si-X (X=ハロゲン, ケイ素, 炭素) 結合の9, 10族金属錯体に対する当量反応および触媒反応に関する研究)			
主査	筑波大学教授	理学博士	安藤	亘
副査	筑波大学教授	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	関口	章

論文の内容の要旨

この論文は、ケイ素-ハロゲン、ケイ素-ケイ素、または、ケイ素-炭素結合を有する化合物と9, 10族遷移金属錯体との反応を調べ、触媒反応への展開、応用および反応の効率化を検討したとしている。ケイ素-ハロゲン結合の金属錯体に対する酸化的付加(2-5章)は、反応性が高いと予想される10族0価白金錯体との反応で、また9族のイリジウム錯体との反応でSi-X (X=I, Br, Cl) 結合の酸化的付加が起きる。一方、Vaska型等のイリジウム、ロジウム錯体では、ハロゲン交換反応が進行している。ここで0価白金錯体との反応で得られたハロ(シリル)白金錯体は、ヒドロシランとの反応でシリル基交換反応がみられた。これに対し、不飽和化合物のアセチレンとの反応では、Si-Pt結合へのアセチレン挿入が起こり、(シリルビニル)白金錯体を得られている。スチレンとの反応では、Si-Pt結合へのスチレン挿入および β -水素脱離によるスチリルシラン($\text{Me}_3\text{SiCH}=\text{CHPh}$)の生成が認められた。スチレンとの錯体反応の触媒反応は、パラジウム錯体および3級アミン存在下、ヨードシランとオレフィンからアルケニルシランを得る触媒反応がみいだされた。

ケイ素 \rightarrow ケイ素結合に対する金属錯体の酸化的付加反応(第6-11章)は、遷移金属触媒を用いたジシラン類への不飽和化合物の触媒挿入反応である。ジシラン類と0価白金錯体($\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3$)の反応は、ハロゲン(F, Cl, Br)置換基を有するジシラン類においてSi-Si結合が白金錯体に容易に酸化的付加し、ビス(シリル)白金錯体を得られることを見いだしている。水素置換基を有するジシラン($\text{HMe}_2\text{SiSiMe}_2\text{H}$)では、ビス(ヒドロシリル)白金錯体($\text{cis}-(\text{HMe}_2\text{Si})_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2$)の他にジシランの不均化によるオリゴシラン($\text{H}(\text{SiMe}_2)_n\text{H}$, $1 \leq n \leq 7$)も生成している。このビス(ヒドロシリル)白金錯体は、アセチレンとの反応で(シリレン)白金錯体を經由したと形式的には考えられる6員環錯体を主生成物として与えている。一方、高活性触媒系によるジシラン類へのアセチレン化合物の挿入反応は立体的に小さく電子供与性の弱いホスファイト配位子を含むパラジウム触媒系を用いると、ハロゲン、アルコキシ基のような活性化基をもたないジシラン類でも、高収率で付加生成物を与えることを見いだしている。この触媒系は、Si-Si結合を主鎖に有するポリカルボシランやポリシランへのアセチレン挿入にも応用でき、種々の新規ポリカルボシラン類を合成している。p- $\text{Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ 基、4-pyridyl基、または、 $\text{Me}_3\text{SiOCH}_2$ 基で置換されたアセチレン類では、それらの官能基で修飾されたポリマーが得られ、ジインをポリ

[フェニレン (ジシラニレン)] と反応させると架橋反応が進行し、 $M_w \geq 10^5$ の高分子量架橋ポリマーが生成している。その他の不飽和化合物 (キノン, ジケトン) でも, シジランとのモデル反応系で高活性触媒系を見出すことができ, ポリマーの主鎖変換反応に応用できている。これらの反応で得られたポリマーは, 電導性, 熱安定性, 光反応性等の面で, 原料ポリマーとは異なるすぐれた特性を示している。シラシクロブタン等の小員環ケイ素化合物は環歪による特異的な化学反応性, 化学物理的特性を示し, ケイ素-炭素結合開裂を伴う (ケイ素-炭素結合の反応 (第12-13章) 錯体レベルでの触媒反応が検討された。シラシクロブタン類と0価白金錯体との反応は, ケイ素上置換基として Cl, Ph, Me 基を有するシラシクロブタンの環内 Si-C 結合が白金錯体に酸化的付加し, 5員環シリル白金錯体 (1-プラチナ-2-シラシクロペンタン) を与えている。ジメチルシラシクロブタンの反応では, 2量体 (1,4-ジシラシクロオクタン) の生成が触媒的に進行している。一方, 1-プラチナ-2-シラシクロペンタンをアセチレン類と反応させると, Si-Pt 結合へのアセチレンの選択的挿入を経てアリル (ビニル) シラン等が得られている。ジフェニルアセチレン, フェニルアセチレンの反応では中間体としての7員環錯体が単離されている。

審 査 の 結 果 の 要 旨

ケイ素化合物は特異的な化学反応性や物理化学的特性を有し, 有機合成用試薬や構造材料, 機能性材料等としての応用が期待されているが, 主要な合成反応に限られている。このため, 実際に利用できる化合物の種類はまだ特定のものに限定されている。この研究では, 遷移金属触媒反応を用いて合成法を多様化・拡充することにより, ケイ素化合物の種類 of 拡張, 合成の効率化を図った研究といえる。特に工業的に比較的入手が容易な化合物群, すなわちケイ素-ハロゲン, ケイ素-ケイ素, またケイ素-炭素結合を持つ化合物にたいして, 不飽和化合物の仕込量により容易に反応制御できること, またこの反応 (手法) が Si-Si 結合を有するポリマーの物性制御に極めて有効であることがわかった大きな成果といえる。この成果は, これからのケイ素化学の発展に大きく寄与するものと信じる。

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。