

氏名(本籍)	関	口	章	(群馬県)
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	博	乙	第	77号
学位授与年月日	昭和56年10月31日			
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当			
審査研究科	化学研究科			
学位論文題目	Chemistry of Silylcarbene—Generation and Reaction of Silaethylene—(シリルカルベンの化学—シラエチレンの生成と反応—)			
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	大饗	茂
副査	筑波大学教授	理学博士	表美	守
副査	筑波大学教授	理学博士	柿沢	寛

## 論 文 の 要 旨

炭素とケイ素の $P_{\pi}-P_{\pi}$ 結合によるシラエチレン ( $Si=C$ ) は安定な化合物として存在せず、ケイ素化学の研究に大きな支障をきたしている。この論文はシリルカルベンの分子内転位反応を利用して、シラエチレンの生成とその反応について検討したものである。

第一章ではトリメチルシリルジアゾ酢酸エステルの光及び熱分解反応を検討し、エステル基を有するシラエチレンの生成を明らかにしている。シリルジアゾ酢酸エステルはアルコール中、光分解により、通常のカルベン反応のほかアルコキシランを生成している。これはシラエチレンとアルコールの反応により得られる化合物である。熱分解反応では、アルコキシシリルケテンの生成が見られた。

Si—Si結合を有するペンタメチルジシラニルジアゾ酢酸エステルは、テトラヒドロフラン中、光分解により定量的にアルコキシシリルケテンを生成する。しかし、アルコール中では、シラエチレンのアルコール付加体が見られている。この事実はアルコキシシリルケテンがシラエチレンの転位より生成したことであり、エステル基を持つシラエチレンの分子内反応として興味をひくものである。

第二章ではトリメチルシリルフェニルジアゾメタンの熱分解について検討している。このジアゾ化合物の500°Cの熱分解は、カルベン転位によるシラインダンの生成と、分子内C—H挿入反応によるシラシクプロパンから得られるスチレンの生成である。これら生成物は、いずれもカルベン反応として位置づけることができる。しかしながらこのジアゾメタンのアルコール、ケトン、更に、ブ

タジエンの存在での熱分解は、フェニルシラエチレンとの反応生成物が得られている。ブタジエンとはDiels—Alder付加体を得、アルコール中ではアルコキシシランが得られている。この反応選択性により、シラエチレンは強いイオン構造を示唆している。

第三章では、トリメチルシリルジアゾメタンのアルコール中での光分解を検討し、その反応性を他のジアドメタンの反応性と比較している。その結果、シラエチレンの生成のし易さは、 $\text{Me}_3\text{SiC}(\text{N}_2)\text{H} \gg \text{Me}_3\text{SiC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et} > \text{Me}_3\text{SiC}(\text{N}_2)\text{Ph}$ となっており、カルベンの安定化し易い程、シラエチレンは生成しにくい。

第四章では、環状ケイ素ジアゾ化合物の熱分解について報告している。ジアゾ—2, 2—ジメチル—3, 4, 5, 6—テトラフェニル—2—シラシクロヘキサ—3, 5—ジエンの無水硫酸銅存在下で、 $100^\circ\text{C}$ で反応させるとシリカルベンの環縮少生成物、6—シラフルベンの生成が認められた。シラフルベンはアルコールやケトンに捕足され、シクロペンタジエンやフルベンを生成する。シラフルベンの $\text{Si}=\text{C}$ の結合は、シクロペンタジエニルアニオンを安定化するイリド寄与が大きいとみられる。

第五章では、ビス(トリメチルシリル)—1—アルカノールの熱分解反応による新しいカルベン発生法の研究である。ケイ素は酸素と親和性が強く、この性質を利用してジアゾ化合物を用いず、シリカルベンを生成できる。

ビス(トリメチルシリル)フェニルメタノールの $500^\circ\text{C}$ における熱分解は、トリメチルシリルフェニルジアゾメタンの反応生成物と同一である。

また、この反応によるビニルシランの生成はほぼ定量的に進み、この分野での発展が約束されていると信ずる。

第六章では、シリルケトンの熱分解反応により生成したシロキシカルベンからのシラオキシセタンの生成であり、非常に興味ある。特にシラオキシセタンは、シラエチレンとカルボニルの反応で得る方法が現在まで唯一の方法として知られていたが、シロキシカルベンによる方法は非しい分野の研究と見られる。生成するシラオキシセタンは、 $\text{Si}-\text{C}$ 及び $\text{Si}-\text{O}$ の両方の結合開裂がこの条件下で示され、これは生成するラジカルの安定性によるものとみられる。

以上、ケイ素カルベンを利用したシラエチレンの生成は、ケイ素化学でみられなかった新しいケイ素の性質として内外の雑誌に報告され、大きな注目をあびている。

## 審 査 の 要 旨

炭素化合物と比転してケイ素化合物の数は非常に少ない原因の一つに、ケイ素化合物が多重結合を有しないことにある。ケイ素の資源としては酸素に次ぐほど多いにもかかわらず、その利用はほとんどなく、有機ケイ素に対する期待が大きい現在、ケイ素の多重結合の化学は非常に興味がある。

活性種カルベンの転位反応を利用してシラエチレンの生成が得られたことは、反応条件をいろいろ変えることが出来、その特異性は外国研究者に広く認められ利用されている。特に低温での光照

射はシラエチレンの単離に対して唯一の方法ともいえる。ケイ素を含む非ベンゼン系芳香族化合物は、現在、世界の学者が注目するところであるがこの方法を利用することにより、初めて反応中間体としてのシラフルベンの生成に成功している。

更にケイ素と酸素の高い親和性を利用しての新しいカルベンの発生法は、ケイ素のみならず一般有機化学に広く応用出来るものとして興味がある。

以上、今までもっとも困難とされてきたケイ素-炭素二重結合の生成とその反応に対して基本的性質を明らかにしたことは、今後のケイ素の新しい分野を開くものとして高く評価することができる。

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。