

氏 名	沖 之 島 弘 茂 おきのしま ひろ しげ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 437 号
学位授与の日付	昭 和 50 年 9 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 合 成 化 学 専 攻
学位論文題目	The reaction of hydrodisilanes catalyzed by transition metal complexes: Novel features of divalent silicon species (遷移金属錯体によるヒドロジシランの反応—二価ケイ素活性種の新しい特性)
論文調査委員	(主 査) 教 授 熊 田 誠 教 授 古 川 淳 二 教 授 三 枝 武 夫

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、著者の発見にかかる二価ケイ素活性種（シリレン）の新発生法——すなわち、水素-ケイ素結合含有オルガノジシランを触媒量のニッケル、パラジウムまたは白金のホスフィン錯体で処理する方法——と、この不安定化学種を種々の物質で捕捉することによる新しい有機ケイ素化合物の合成法について研究して得た結果をまとめたもので、緒論と8章の本論から構成されている。

緒論では、シリレンの化学に関する従来の研究を簡単にレビューした後、本論文の内容の概要と結果の総括を述べている。

第1章では、メチルジシラン $\text{HMe}_2\text{SiSiMe}_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{H}, \text{Me}$) が触媒量の白金錯体 $\text{trans-PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2$ の存在において容易に不均化反応をうけることを述べ、かつこの反応は白金錯体上でジシランから発生したジメチルシリレン中間体を介して進行することをジフェニルアセチレンを用いた中間体捕捉実験（1, 4-ジシラシクロヘキサジエン誘導体の生成）によって明らかにし、かくして本研究全般を通じて基礎となった重要な素反応をまず確立している。

第2章は第1章で述べた不均化反応の機構を混合オルガノジシランからの反応生成物を基礎にして詳細に論じたものである。

第3章では、 $\text{NiCl}_2(\text{PEt}_3)_2$ など3種のニッケル錯体が $\text{HMe}_2\text{SiSiMe}_2\text{H}$ の不均化反応の良好な触媒となることを示した後、もし反応系内に二置換アセチレンを存在させるときには不均化は阻止され、そのかわりにジメチルシリレンが効率よく置換1-シラシクロペンタジエンとなって取りこまれることを明らかにし、この反応を利用して他の方法では得にくいこのタイプの有機ケイ素化合物を多数合成している。

第4章においては、4種の1, 3-ブタジエンを $\text{HMe}_2\text{SiSiMe}_2\text{H}/\text{NiCl}_2(\text{PEt}_3)_2$ 系で処理するときブタジエンの二重シリル化が主反応として進行し、他の方法では合成困難な $\text{cis-1, 4-ビス(ジメチルシリル)-2-ブテン}$ が高収率で得られることを示し、この反応の機構について論述している。

第5章は、 $\text{HMe}_2\text{SiSiMe}_2\text{H}/\text{NiCl}_2(\text{PEt}_3)_2$ 系から発生するジメチルシリレンを数種のジオルガノシラン

$\text{H}_2\text{SiRR}'$ と反応させることによって他の方法では得にくい非対称置換ジシラン $\text{HMe}_2\text{SiSiRR}'\text{H}$ あるいは対称置換ジシラン ($\text{HRR}'\text{Si}-$)₂ を合成する方法を述べたもので、その反応の機構にも論及している。

第6章では、3-5章で用いたジシラン以外のジシランとして ($\text{HMePhSi}-$)₂ および ($\text{HPh}_2\text{Si}-$)₂ を選び、これらをニッケル錯体触媒で処理することによりそれぞれから予期されるジオルガノシリレンの発生することを数種の二置換アセチレンを用いる捕捉実験によって検証し、いくつかの新しい置換1-シラシクロペンタジエン誘導体を合成している。

第7章は、パラジウム錯体 $\text{PdCl}_2(\text{PEt}_3)_2$ を触媒としてアセチレンジカルボン酸ジメチルを $\text{HMe}_2\text{SiSiMe}_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{H}, \text{Me}$) と反応させることによるこのアセチレン化合物の新しい二重シリル化反応（ジシリルマレイン酸ジメチルの生成）について述べたもので、この反応もまたジメチルシリレンの中間生成を経由して進行することを提唱している。

第8章は、前章で述べたジメチルシリレン中間体の生成を更に確証する目的で行なわれた研究である。すなわち本章では、フェニルアセチレンを前章と同じパラジウム触媒の存在においてテトラメチルジシランと反応させることにより、このアセチレンの二重シリル化生成物である *cis*- α, β -ビス（ジメチルシリル）スチレンを得ると同時に1, 1-ジメチル-3, 4-ジフェニル-1-シラシクロペンタジエンを高収率で得ることに成功し、これら両物質はいずれもジメチルシリレン中間体を含む機構によって最も合理的に説明しうることを示している。なお同様な反応を他のオルガノジシランおよびトリシランを用いておこない、それらの結果を一貫して上と同様な機構でうまく説明している。

論文審査の結果の要旨

有機ケイ素化合物はシリコーンポリマー、シランカップリング剤、シリル化剤などとしてすでにかかなり古くから工業的にも広く用いられ、また学術的にも深く研究され、これまでに合成された化合物の数は数万に及ぶが、なお在来の合成法によっては容易に得にくい潜在的興味ある構造の化合物も多々あるので、新規な合成手法の発見と開発が強く望まれている。

本論文は、著者の発見にかかる二価ケイ素活性種（シリレン）の新発生法——すなわち H-Si 結合含有オルガノジシランの遷移金属錯体触媒による分解法——とこの不安定中間体を種々の物質で捕捉することに基づく新しい有機ケイ素化合物の合成法についてまとめたもので、得られた主な成果は次のとおりである。

(1) H-Si 結合を有するメチルジシラン $\text{HMe}_2\text{SiSiMe}_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{H}, \text{Me}$) は触媒量の白金錯体 $\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2$ の作用によって容易に不均化をうけ、一連の同族体 $\text{H}(\text{Me}_2\text{Si})_n\text{X}$ (n は整数) を形成することを示し、かつこの反応は二価ケイ素活性種（ジメチルシリレン）の生成を経て進行することを中間体捕捉実験によって明らかにした。更にこの反応の可能な機構を混合オルガノジシランの生成物を基礎にして詳細に論じた。

(2) ニッケル錯体 $\text{NiCl}_2(\text{PEt}_3)_2$ も $\text{HR}_2\text{SiSiR}_2\text{H}$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{Ph}$) 型のジヒドロジシランの不均化には良好な触媒となることを見出すとともに、この場合は中間に発生するシリレンが各種の二置換アセチレンによって容易に捕捉され他の方法では合成困難な置換1-シラシクロペンタジエンを高収率で与えることを明ら

かにした。またジメチルシリレンの場合には、1, 3-ブタジエンによっても効率よく捕捉されて在来の方法では得にくい cis-1, 4-ビス(ジメチルシリル)-2-ブテンが高収率で合成できることを示した。更に $\text{HMe}_2\text{SiSiMe}_2\text{H}/\text{NiCl}_2(\text{PEt}_3)_2$ 系中に各種のジオルガノシラン $\text{H}_2\text{SiRR}'$ を加えることによって非対称置換ジシラン $\text{HMeSiSiRR}'\text{H}$ あるいは対称置換ジシラン $(\text{HRR}'\text{Si-})_2$ を容易に得ることに成功した。

(3) パラジウム錯体 $\text{PdCl}_2(\text{PEt}_3)_2$ も適当な置換アセチレンの存在においてはメチルジシラン $\text{HMe}_2\text{SiSiMe}_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{H}, \text{Me}$) からのジメチルシリレンの発生に有効な触媒となることを見出し、かくしてアセチレンジカルボン酸ジメチルの新しい二重シリル化反応(ジシリルマレイン酸ジメチルの生成)と、フェニルアセチレンからの1, 1-ジメチル-3, 4-ジフェニル-1-シラシクロペンタジエンの合成に成功した。これらはいずれも他の方法では得にくい興味深い新化合物である。

これを要するに、本論文は水素-ケイ素結合を含むオルガノジシランを触媒量のニッケル、パラジウムまたは白金のホスフィン錯体で処理することによる二価ケイ素活性種(シリレン)の新しい発生法と、この不安定中間体を各種の物質で捕捉することによる新しい有機ケイ素化合物の合成法を詳細に研究し、従来まったく研究のなかった化学の分野に新しい境地を開いたもので、ここで得られた知見は有機ケイ素化学のみならず均一系遷移金属触媒反応の化学の発展にも寄与するものであり、学術上、工業上貢献するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。