

氏 名	測 上 高 正 ふち かみ たか まさ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 603 号
学位授与の日付	昭 和 54 年 3 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 Photochemistry of π -Electron System-Substituted Organodisilanes —Formation and Reactions of Reactive Organosilicon Species— (π 電子系置換オルガノジシランの光化学—有機ケイ素活性種の 生成と反応— (主 査) 教 授 熊 田 誠 教 授 庄 野 達 哉 教 授 松 浦 輝 男
論文調査委員	

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、各種の π 電子系置換オルガノジシランの紫外線照射による種々の新規な有機ケイ素活性種の発生法の確立とそれら活性種の化学的性質を究明して得た結果を纏めたもので、総論と3編10章より成る。

総論は本研究の背景と本論文の内容の概要を記述したものである。第1編は6章より構成され、ここでは、アリアルペンタメチルジシランを光分解するとトリメチルシリル基がベンゼン環のオルト位に転位して全く新しい exo-シリレンシクロヘキサジエン型のケイ素-炭素二重結合を含む中間体（以下Aと呼ぶ）が効率よく発生することを詳細な捕捉実験に基づいて確立している。第1章ではメタノールの存在下における p-トリルペンタメチルジシランの光分解の結果、中間体Aにメタノールが1,4-及び1,6-付加したメトキシシリルシクロヘキサジエンを主生成物としてとらえ、その生成機構を論じている。第2章では1,3-共役ジエンの存在下における8種のアリアルジシランの光分解により中間体Aとジエンとの1/1付加体である o-シリル置換(3-ブテニルシリル)アレーンが高収率で生成することを記述している。第3章は各種のモノオレフィン存在下での3種のアリアルジシランの光分解の研究で、ほとんどの場合、中間体Aとオレフィンとの1/1付加体が生成し、その収率と生成速度はオレフィンの構造に大きく依存することを明らかにして付加反応の機構を詳細に論じている。第4章では中間体Aとアセチレン誘導体との反応を調べており、生成付加体の構造と異性体の相対量の経時変化から付加過程の機構に論及している。第5章ではアリアルジシランを特定な不飽和化合物の存在下で光分解すると通常の付加体以外に新規な含ケイ素七員環誘導体(シレピン)も生成することを述べその生成機構を提案するとともに、シレピンの熱分解によるシライندانへの変換を記述している。第6章は中間体Aと各種のカルボニル化合物との反応を主として調べたもので、生成物の形式は従来の単純なシラエテン中間体からのものと異なり常に2-シリル(アルコキシシリル)ベンゼン誘導体であることを明らかにしている。第2編は2章から成り、アルケニルジシランの光分解で生成するケイ素-炭素二重結合活性種とその化学的性質について研究したものである。第7章では1-アルケニルジシランの光分解により末端シリル基が不飽和炭素上に1,3-転位することに伴

って鎖状シラエテン中間体を専ら生成することを捕捉実験によって確立するとともに、特定な系では中間体の頭尾環状二量体が高収率で生成することを明らかにしている。第8章は共役 π 電子系置換ジシランの光分解の研究で、シリル基の1,2-転位の結果含ケイ素環状化合物が生成することを明らかにしその機構を論じている。第3編は2章より成り、アルキニルジシランの光分解を纏めたものである。第9章ではフェニルエチニルジシランから1-シラシクロプロペンと1-シラプロパジエンが主として生成することを明らかにし、単離した前者の熱ならびに触媒による1,4-ジシラシクロヘキサジエンへの二量化を行い、熱二量化に対して新しい機構を提案している。第10章は1-(トリメチルシリルエチニル)-1,1-ジフェニルトリメチルジシランの光分解を研究したもので、特に捕捉剤の不在において生成する黄色化合物は1-シラプロパジエン中間体の頭頭環状二量体である1,2-ジシラシクロブタンであることをX線結晶解析によって決定し、更にこの物質の熱異性化反応をも行っている。

論文審査の結果の要旨

π 電子系置換オルガノジシランが紫外領域に吸収帯をもつことは十数年前から知られていたにもかかわらずその光化学反応については一、二の断片的な研究が報告されたに過ぎなかった。本論文はこの背景のもとに、各種の π 電子系置換オルガノジシランの紫外線照射下における化学的挙動の解明を目的として行った系統的研究で、その途上著者が発見した各種の新規有機ケイ素活性種の生成と反応、および可能な反応機構について述べたものである。得られた主な結果を要約すれば次の通りである。

(1) アリールペンタメチルジシランを紫外線照射するとトリメチルシリル基がケイ素からベンゼン環のオルト炭素上へ転位すると同時に全く新しい exo-シリレンシクロヘキサジエン型のケイ素-炭素二重結合を含む活性中間体が効率よく生成することを各種の有機化合物（オレフィン、共役ジエン、アセチレン、アルコール、カルボニル化合物など）による捕捉実験によって実証した。

(2) 上記中間体と捕捉剤から生成する 1/1 付加体の構造はシラシクロブタンの熱分解で生ずる従来の単純なシラエテン活性種からのそれと著しく異なることを観察し、その相違の主要因は反応の遷移状態における立体効果の違いに帰しうることを示した。

(3) アリールジシランを特定な不飽和化合物の存在下で光分解すると通常の付加体以外に、他の方法では合成至難な新規含ケイ素七員環誘導体（シレピン）が1段階で生成すること、更にシレピンの加熱によってインダン誘導体に変換できることを観察して、これらの反応に対し確からしい機構を提案した。

(4) 1-アルケニル置換ジシランの光分解では常に、アルケニル基から離れて存在するシリル基が不飽和炭素上に1,3-転位することにより鎖状シラエテン活性種を生成する事実を捕捉実験により確立するとともに、捕捉剤の不在ではこの型のシラエテンはシラシクロブタンの熱分解で発生する従来のシラエテンと同様、高収率で頭尾環状二量体になることを明らかにした。

(5) 共役ポリエニル置換ジシランの光分解では、この置換基から離れて存在するシリル基が不飽和炭素上に1,2-転位すると同時に他の方のケイ素原子を含む三員及び五員環化合物が生成することを観察し、その転位機構を明らかにした。

(6) フェニルエチニルジシランの光分解でもシリル基の1,2-転位に伴う高歪含ケイ素三員環（1-シラ

シクロプロペン) が形成するが, さらに含ケイ素累積二重結合化合物 (1-シラプロパジエン) も生成することを明らかにした。しかも前者の蒸留単離に成功し, それが熱および触媒で1,4-ジシラシクロヘキサジエンに二量化することを示して後者の生成に関し新しい機構を提案した。

(7) エチニルジシランの光分解では置換基の種類と位置により, 捕捉剤不在において, 1-シラプロパジエン中間体の頭頭環状二量体が生成することをそのX線結晶解析によって証明した。

以上要するに本論文は, 種々の π 電子系置換オルガノジシランの光分解による各種の新しい有機ケイ素活性種の発生法の確立とそれらの反応を利用した多数の新規有機ケイ素化合物合成法への展開, 更に反応機構の詳細な解明について系統的な研究を行い多くの重要な知見を得て有機ケイ素化学の進歩とファインケミカルズへの応用の可能性とに有力な指針を与えたものであり, 学術的にも工業的にも寄与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。