

氏 名	佐 伯 友 之
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2206 号
学位授与の日付	平成 15 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 物 質 エ ネ ル ギ ー 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	The Chemistry of Silylenes Intramolecularly Coordinated by Group 15 and 16 Elements (15族および16族元素の分子内配位したシリレンの化学)
論文調査委員	(主 査) 教 授 玉 尾 皓 平 教 授 小 松 紘 一 教 授 吉 田 潤 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、15族および16族元素の分子内配位したシリレンについて、配位元素を変換することによるシリレンの反応様式の変化や、その特異な反応性を応用した新規化合物合成の可能性についてまとめたものであり、全7章からなっている。

第1章では、窒素配位シリレンのフェニルアセチレンを用いた捕捉反応をおこなっており、中心ケイ素上に二分子のアセチレンが付加した生成物が得られている。その反応機構の解明から、シリレンがアセチレンに求核攻撃することによって生じる双性イオン中間体を經由して反応が進行することが明らかとなり、塩基配位シリレンが求核性を有するシライリドとして振る舞うことを明らかにしている。また、フルベン化合物を用いた捕捉反応もおこなっており、水素原子のシグマトロピー転位を伴う分子内環化反応が進行することを明らかにしている。

第2章では、配位元素を窒素から、同族高周期元素であるリンへと変換したリン配位シリレンの発生をおこなっている。ジフェニルアセチレンを用いた捕捉反応において、リン上がフェニル基の場合には、ジフェニルアセチレンはケイ素とリンの間に導入され、リン上のフェニル基がリンからケイ素に転位した七員環生成物が得られている。これは、高配位リン構造を有するホスホラン中間体を經由するものと考えられている。また、リン上がエチル基の場合には、リン上の置換基の α 位にアニオンを有するリンイリド中間体を經由して六員環生成物が得られている、窒素配位シリレンとの比較により、リン化合物の有する特性が生成物の構造に強く反映されていることが分かる。

第3章では、より一般的な知見を得るために、配位元素を16族元素である硫黄およびセレンへと変換したカルコゲン配位シリレンの反応性について検討しており、三員環構造を有するシラシクロプロペンを經由した生成物が得られるなど、配位元素の族の違いに由来する反応性の変化を見出している。

第4章では、窒素配位シリレンの反応性を応用した新規化合物合成の可能性について検討している。1分子中に2つの五配位フルオロジシランユニットを有する、ビス五配位ケイ素化合物の熱分解反応をジフェニルアセチレン存在下で行い、ジシラピレン誘導体を合成している。また、シロキサン結合により架橋されたシクロファン構造を有する環状ダイマーを合成しており、その光物性の評価から、412nmに電荷移動に由来すると考えられる幅の広い吸収を有し、また、488nmにモノマーと比較して約10倍の量子収率を有する強い発光を有することを明らかにしている。

第5章では、ケイ素化学と炭素化学との比較を行うため、中心元素をケイ素から炭素へと変換した塩基配位カルベンの発生を試みており、その過程において見られた、ナフチル環の芳香族二重結合を含む S_N2' 型置換反応についてまとめている。

第6章では、高配位ケイ素ユニットから成るポリシランの合成を目指し、そのモデル反応として五配位ハロジシランのマグネシウムを用いた還元的二量化反応をおこなっている。クロロジシランを用いると室温において反応が進行するのに対して、フルオロジシランを用いると臭化マグネシウムの添加と加熱条件が必要であるなど、五配位ケイ素化合物のケイ素—ハロゲン結合のマグネシウムに対する反応性についてまとめている。

第7章では、五配位ジクロロシランとマグネシウムとの反応により、シリレンのマグネシウム塩付加体であるシライリド

が生成することを明らかにしている。ケイ素上の置換基がフェニル基の場合には、自己縮合により二量化したジシランが生成するのに対して、ケイ素上の置換基がメチル基の場合にはアミノ基の転位を伴う分子内環化反応により、ジシラアセナフテンが生成するなど、置換基の違いによる反応性の変化について明らかにしている。また、対応するシリレンとの反応性の比較もおこなっている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、15族および16族元素の分子内配位したシリレンについて、配位元素を変換することによるシリレンの反応様式の変化や、その特異な反応性を応用した新規化合物合成の可能性についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 窒素の配位したシリレンとフェニルアセチレンとの反応の機構を解明することにより、双性イオン中間体が存在することを明らかにし、窒素の配位したシリレンが求核性を有するアンモニウムシライリドとして振る舞うことを明らかにしている。

2. 配位元素を窒素から同族高周期元素であるリンや、16族元素である硫黄・セレンへと変換した塩基配位シリレンの反応性について検討し、ジフェニルアセチレンとの反応において、配位元素の族および周期の違いによる反応様式の変化について明らかにしている。

3. 塩基配位シリレンの反応性を合成化学的に応用し、ビス五配位ケイ素化合物の熱分解反応により、ジシラピレン誘導体の合成をおこなっている。また、シクロファン構造を有する環状シロキサンドイマーを合成し、その光学物性の評価をおこなっている。

4. 五配位ジクロロシランとマグネシウムとの反応により、同一ケイ素上にマグネシウムと塩素原子を有するシリレノイドが生成することを見出している。また、ケイ素上の置換基の違いによる反応性の変化や、対応するシリレンとの反応性の相違について明らかにしている。

以上のように、本論文は、塩基配位シリレンの反応性と配位元素の特性との相関を明らかにし、また、塩基配位シリレンの反応性を応用した新規化合物合成を行うなど、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成14年12月18日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。