

氏 名	細 見 彰 ほそ み あきら
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 194 号
学位授与の日付	昭 和 45 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	FREE RADICAL REACTIONS OF ORGANOSILICON COMPOUNDS AND STRUCTURE AND REACTIVI TIES IN HOMOLYTIC PROCESS (有機ケイ素化合物の遊離基反応と遊離基過程における構造と 反応性)
論文調査委員	(主 査) 教 授 熊 田 誠 教 授 小 田 良 平 教 授 松 浦 輝 男

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は有機ケイ素遊離基の生成とこれら遊離基の関与するいくつかの新しい反応を中心に、合成化学的、速度論的ならびに機構論的に研究した結果をまとめたもので、3編16章よりなっている。

第1編では水素化ケイ素と過酸化物との反応あるいは水素化ケイ素の熱分解によって有機ケイ素遊離基が生成することを確証し、これらの関与するいくつかの反応について論じている。

まず第1章においては、シクロプロピルジメチルシランを過酸化ジ第三ブチルと加熱するときシクロプロピルジメチルシリル遊離基が生成することを確証している。つぎに第2章において、数種の有機水素化ケイ素から発生するシリル遊離基はベンゼンおよびトルエンなどと容易に反応してシリル置換生成物を与えることを述べ、この反応が遊離基機構で進むことを論じている。

第3章では、ペンタメチルジシラニル遊離基と数種の置換ベンゼンとの反応の速度論的研究の結果から、この遊離基は求核的であることを結論している。

第4章においては(3-フェニルプロピル)ジメチルシランを過酸化ジ第三ブチルと加熱するとき遊離基機構によって環化がおこり、1, 1-ジメチル-1-シラテトラリンが生成するという新しい反応を見出し、さらに(4-フェニルブチル)ジメチルシランでは環化と、フェニル基の1,5-転位が競争的におこることを観察している。

第5章では、遊離基開始剤の存在における水素化ケイ素によるハロゲン置換ベンゼンの還元的脱ハロゲン反応を述べ、遊離基による付加・脱離の機構を論じている。

第6章では、各種の ω -アリーールアルキル水素化ケイ素を合成し、それらの熱反応と過酸化物の存在における挙動を調べている。かくして、 $\text{phCH}_2(\text{CH}_2)_n\text{SiMe}_2\text{H}$ 型化合物は封管中 $370\sim 525^\circ$ においてフェニル基の炭素からケイ素への移動を含む分子内転位を受け、転位しやすさは n の値によって大きく異なることを観察している。一方、これらの水素化ケイ素を過酸化ジ第三ブチルと加熱するときには、 $n=2$ ではシリル基による遊離基的環化反応のみが見られるのに、 $n=3$ では環化とフェニル基の転位が競争的に起

こり、その生起の比率は用いる過酸化ジ第三ブチルの量に依存することを見出している。そして、これらの結果に基づき、フェニル基の移動に対しても、分子機構よりは遊離シリル基を含む機構のほうが妥当であることを結論している。

第2編は高温におけるオルガノポリシランの化学的挙動について研究した結果をまとめたもので、これらの化合物はその構造のいかんによって、遊離基を含む分子内転位とシレン (Silene) の脱離とそう入によるポリシラン骨格の再編成という2種の異なる形式の反応を行なうことを見出し、それらの機構ならびに関連反応を取扱っている。

まず第1章では、ヘキサメチルジシランの高温における流通系および封管中での分子内転位反応を詳細に調べ、いずれの場合も少なくとも一部は遊離基機構で進行することを結論している。ついで第2章では、ヘキサメチルジシランと遊離基開始剤との比較的低温での反応を研究し、これらの条件下では遊離基機構による分子内転位は進行しないことを確かめ、これには高い活性化エネルギーの必要なことを推論している。

第3章では、ヘキサアルキルジシランとN-ブロムスクシンイミドとの反応を調べ、炭化水素の臭素化の場合と異なり、この場合の反応は非遊離基機構で進行することを結論している。

第4章では、ペンタメチルジシランおよび IH-ヘパタメチルトリシラン は封管中 300° において不均化を受け、一般式 $\text{Me}(\text{Me}_2\text{Si})_n\text{H} (n=1-7)$ のポリシラン混合物を与えることを述べ、この結果を、ジメチルシリレンの脱離とケイ素・水素結合へのそう入を含む機構によって説明している。

第5章では数種のシクロプロピル置換シランを合成し、これらの高温におけるアリルシランへの熱転位とその可能な機構について論じている。

第6章においては、アリルシランを 500°C に加熱した管に通すとビニルシランとメチレンになることについて研究し、その結果に基づいて、ケイ素とビニル基との間のホモ共役効果を議論している。

第3編は、遊離基によるメチル水素の引抜き反応および遊離基の二重結合への付加の反応を基礎にして、有機ケイ素化合物ならびに関連炭素化合物の、遊離基反応における構造と反応性の関係を論じたものである。

第1章では、第三ブトキシ遊離基による置換トルエンのベンジル水素の引抜きにおよぼす極性ならびに溶媒効果を論じている。

第2章では、第三ブトキシ遊離基による有機ケイ素化合物のメチル水素引抜きについて研究し、 α -シリルメチル基の共役安定化は無視しうる程度であること、さらにペンタメチルジシラニル基はトリメチルシリル基より電子供与性であることを結論している。

第3章においては、第三ブトキシ遊離基に対する核置換アニソールのメチル水素の相対反応性を1,1,2-トリクロロトリフルオロエタン中で調べており、トルエンの場合の結果と比較して、水素引抜きに対するアニソールの極性効果の伝達能率が予期に反して高いという結果を得ている。

第4章では、過酸化ベンゾイルの存在におけるブロムトリクロルメタンのビニルおよび ω -アルケニルシランへの付加反応を速度論的に研究し、ビニルシランのケイ素上の置換基の性質に従って、その立体効果または極性効果のいずれかが、反応の速度に支配的に働くことを明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

有機ケイ素遊離基は、過酸化物の存在あるいは紫外線、 γ 線などの照射下における水素化ケイ素の不飽和化合物への付加、シリコーンゴムの酸素加硫など、二、三の反応において中間に生成する活性種として比較的古くから仮定されてはきたが、その生成法、物理的および化学的性質の詳細な研究が行なわれるようになったのは極めて最近のことである。本論文は、各種構造の有機ケイ素遊離基について、それらの生成と反応のいくつかを合成化学的、速度論的ならびに反応機構論的に研究し、併せて関連ある炭素遊離基の構造と反応性の関係についても研究して得た結果を総括したものであって、主なる成果は次のとおりである。

(1) オルガノシリル、ジシラニルおよびトリシラニルなどの遊離基が相応する水素化物から有機過酸化物との加熱によって発生することを、各種の化学反応の結果に基づいて実証した。

(2) これらの有機ケイ素遊離基は芳香族化合物と遊離基機構によって容易に反応し置換生成物を与えることを見出し、かつ、ペンタメチルジシラニル基は求核的遊離基であることを速度論的研究によって確立した。

(3) アルキル基上の適当な位置に芳香環をもつ有機水素化ケイ素から生成するシリル遊離基は分子内で容易に芳香環と反応して含ケイ素異節環化合物を与えることを見出した。

(4) ω -アリーールアルキルシラン、 $\text{Ar}(\text{CH}_2)_n\text{SiMe}_2\text{H}$ は、高温 (370—525°C) においてアリーール基の炭素からケイ素への移動を含む分子内転位を受け、かつ、転位の容易さは上式中の n の値に依存することを解察し、また上記シランは過酸化ジ第三ブチルの存在においては、 n の値に依存して競争的に起こるアリーール基の移動と環化の両反応をとともに受けることを見出し、いずれの反応も遊離シリル基の生成を含む機構で進むことを明らかにした。

(5) ヘキサメチルジシランが高温において受ける分子内転位は、流通系、密閉系のいずれの場合も、少なくとも一部は逸離基機構で進行することを実証した。

(6) ケイ素・水素結合をもつメチルジ-およびトリシラン、 $\text{Me}(\text{Me}_2\text{Si})_n\text{H}$ ($n=2, 3$)、は 300°C において不均化を受け、ポリシラン同族体、 $\text{Me}(\text{Me}_2\text{Si})_n\text{H}$ ($n=1-7$)、の混合物を与えることを見出し、この反応をジメチルシリレンの脱離とケイ素・水素結合へのそう入を含む機構によって合理的に説明した。

(7) アリルシランにおいては、ケイ素原子と炭素・炭素二重結合の間にホモ共役の存在する可能性のあることを、熱分解でビニルシランとメチレンの生成する事実に基づいて示した。

(8) 遊離基によるメチル水素引き抜き反応の結果に基づき、 α -シリルメチル遊離基の ($p \rightarrow d$) π 共役安定化は無視しうる程度にすぎぬこと、さらにペンタメチルジシラニル基はトリメチルシリル基に比し電子供与性であることを確立した。

(9) トリクロルメチル基のビニルシランへの付加の速度は、ケイ素上の他の置換基の性質に従って立体効果または極性効果のいずれかによって強く支配されることを明らかにした。

以上を要するに本論文は、従来研究の数も少なかった有機ケイ素遊離基についてその生成と諸種の反応を合成化学的、速度論的ならびに反応論の見地より系統的に研究することにより、多くの重要な知見を得

て、有機ケイ素化学のなかに新しい分野を開拓したものであり、学術上および實際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。