

論文内容要旨

序 論

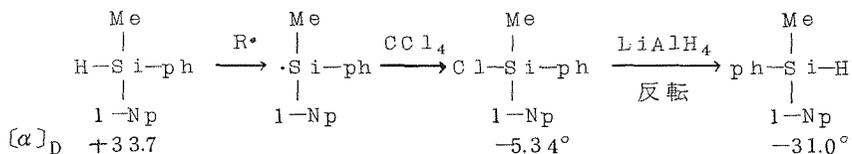
ケイ素は周期律表において炭素と同族のⅣB族の元素であり、炭素と同様に安定な四配位化合物を作る。有機ケイ素化合物は有機化合物との類似において類有機化合物 (organoidal compounds) と呼ばれ、あるいは空の d-軌道の関与が考えられることから類金属化合物 (metalloidal compounds) とも呼ばれている。

有機ケイ素化学における先駆者の Kipping 以来の中心課題の一つは類似炭素化合物との構造や反応性の比較であった。不安定有機ケイ素中間体については、炭素の化学より得られた知見を基にその構造を類推することが多かったが、近年光学活性な有機ケイ素化合物を使用して、この分野の知見が急激にふえつつある。一方不安定有機ケイ素中間体の一つであるシリル遊離基に関する知見は急激に増大しつつあるが、シリル遊離基そのものの構造や、反応の立体化学的検討はほとんど行われていなかった。

そこで本論文では不安定有機ケイ素中間体、中でもシリル遊離基の立体化学的検討を光学活性な有機ケイ素化合物あるいは著者が新に合成した配座異性有機ケイ素化合物を用いて検討した。又その結果を類似の不安定炭素中間体の知見と比較検討を行うことにより有機ケイ素化合物の不安定中間体のみならず、類似炭素化合物の不安定中間体についての理解をも深めるべく研究を進めた。

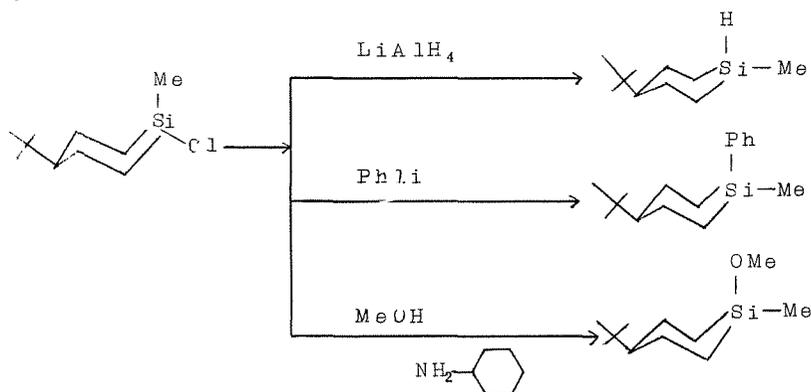
第1章 遊離基反応機構による四塩化炭素と光学活性ヒドロシランの反応

光学活性なヒドロシラン (1-Np Ph Me Si^{*}H) を遊離基反応条件下で四塩化炭素と反応させると立体特異的に、90%以上の立体配置が保持された、対応するクロルシラン (1-Np Ph Me Si^{*}Cl) が高収率で得られた。これは炭素遊離基が一般的にラセミ化生成物を与えるのと異なる結果で、シリル遊離基がピラミッド状の形状で存在し、遊離基の反転過程よりも四塩化炭素からの塩素引き抜きの過程が速かに起ると結論した。



シリル遊離基のピラミッド状態が安定な理由として、(1) ケイ素の共有結合半径が大きいいためピラミッド状態での立体反撥が軽減される。(2) ケイ素を含む多重結合ができにくいいため平面状態での安定化寄与が期待できない。(3) 中心ケイ素原子の電気陰性度が置換炭素のそれに比して小さいため不対電子軌道の s 性が增加する。以上の3点を指摘した。

この化合物の配座はまず4-*t*-ブチル-1-メチル-1-シラシクロヘキサン(I, X=H)のnmrスペクトルより, ケイ素上の水素と環メチレンの水素とのカップリング定数の考察により決定した。この結果この化合物の誘導体ではアキシヤルSi-Meのシグナルが, エクアトリアルSi-Meのシグナルより低磁場にあると決定した。他の誘導体についてもSi-Meシグナルによって配座が決定できることを見いだすとともに, *cis*体が*trans*体よりもガスクロマトグラフィーでの保持時間が長いことを利用して, *cis*体と*trans*体の分離を行った。若干の反応の立体化を示す。



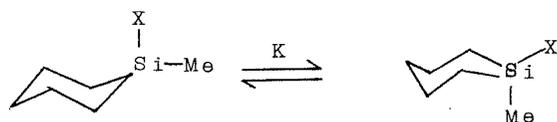
種々の反応の立体化学的挙動を, 光学活性体を使用した反応の立体化学的挙動と比較検討することにより著者の新しく合成した配座異性化合物は立体化学的検討に便利に使用され得る次の様な特性を持つことを明かにした。

1. *cis*体, *trans*体の分離が比較的容易である。
2. 立体化学的挙動がnmr, あるいはガスクロマトグラフィーにより検討できる。したがって少量の化合物で研究が行える。
3. *cis*体, *trans*体あるいは両異性体の混合物を使用して立体化学が検討できる。
4. 基本骨格が全てアルキル置換体であるので, 種々の反応試薬に比較的安定であり, また光吸収基を持たないのでこれら配座異性化合物を共存させた光反応が行える。したがって立体化学的検討を行う反応に, 化合物による制限がない。

第5章 1-置換-1-メチル-1-シラシクロヘキサンの配座平衡

前章で合成を行った4-*t*-ブチル-1-メチル-1-置換-1-シラシクロヘキサン(I)を使用して反応の立体化学を検討する際に必要とされる各々の置換基による*cis-trans*の配座間のエネルギー差を求めた。nmrスペクトルにおいて表題化合物のSi-Meシグナルを同一置換基を持つ化合物IのSi-Meのシグナルと比較検討することで, 1-置換-1-メチル-1-シラシクロヘキサン化合物におけるシラシクロヘキサン環の環反転平衡の平衡定数を測定した(表1)。また得られた値から自由エネルギー差を求めた。

表1 シランシクロヘキサン誘導体の配座平衡

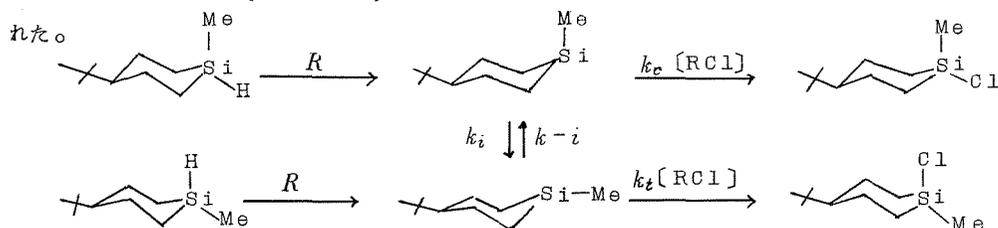


X	溶媒	K	-ΔG
H	C ₆ H ₆	~ 0	-
H	CS ₂	2.03	0.44
H	CCl ₄	2.23	0.46
Cl	CCl ₄	0.38 ₈	-0.56
OCH ₃	CCl ₄	1.35	0.18
OC(CH ₃) ₂ H	CCl ₄	1.70	0.31
OC(CH ₃) ₃	CCl ₄	7.70	1.20
Ph	CCl ₄	1.61	0.29

置換基がメチル基にくらべて大きな基であれば自由エネルギー差が大きくなることを見出した。また置換基が水素である場合については大きな溶媒効果が現れることが観察された。この章では得られた結果についてシラシクロヘキサン環のひずみ、あるいは環反転の活性化自由エネルギー差などの見地から考察を行った。

第6章 シラシクロヘキシル遊離基の立体化学

4-t-ブチル-1-メチル-1-シラシクロヘキサン (I, X=H) の cis 体および trans 体を用いて遊離基反応条件下で四塩化炭素と反応させると対応するクロルシラン (I, X=Cl) が立体特異的に保持の反応で得られた。しかし同一条件でヒドロシラン (I, X=H) とクロロホルムの反応を行うと立体特異性は著しく失われ、得られたクロルシラン (I, X=Cl) は cis, trans いづれのヒドロシラン (I, X=H) からも trans 体のクロルシラン (I, X=Cl) が多く検出された。



この現象が上のスキームで示す cis と trans のシラシクロヘキシル遊離基の反転過程と遊離基の塩素引き抜き過程の競争反応機構によるものであることを見出した。種々のポリクロルアルカン (CCl₄, CHCl₂, CCl₃, CH₂Cl-CCl₃, CHCl₃) 中でも反応を行って得られたクロルシラン (I, X=Cl) の異性体を測定することにより、反転速度に対する塩素引き抜きの相対速度を求

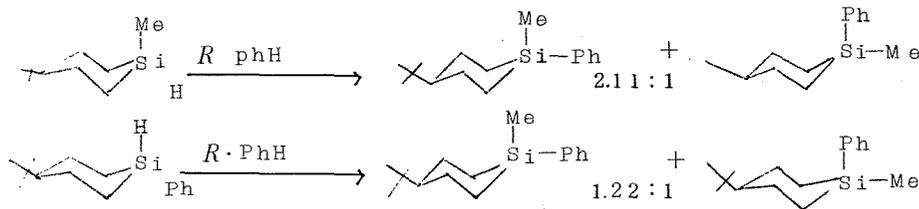
めた。(表2)

表2 シラシクロヘキシル遊離基の反転の相対速度

ポリクロルアルカリ	$\frac{k_t}{k_c} \cdot \frac{k_i}{k_{-i}}$	k_t/k_i	k_c/k_{-i}
Cl - CCl ₃	2.19	1.27 ₈	0.594
CHCl ₂ - CCl ₃	2.02	0.59 ₉	0.295
CH ₂ Cl - CCl ₃	2.40	0.22 ₅	0.039 ₉
H - CCl ₃	2.47	0.048 ₀	0.013 ₉

この結果、cis体とtrans体のシラシクロヘキシル遊離基の塩素引き抜き速度はほぼ等しく、trans体の遊離基がcis体の遊離基よりも基底状態で安定であると結論した。

一方、ヒドロシラン(I, X=H)とベンゼンの遊離基反応条件下での反応で得られるフェニルシラン(I, X=Ph)はcis, transいづれのヒドロシラン(I, X=H)からも熱力学的に安定なcisフェニルシラン(I, X=Ph)がtrans-フェニルシラン(I, X=Ph)より多く得られた。



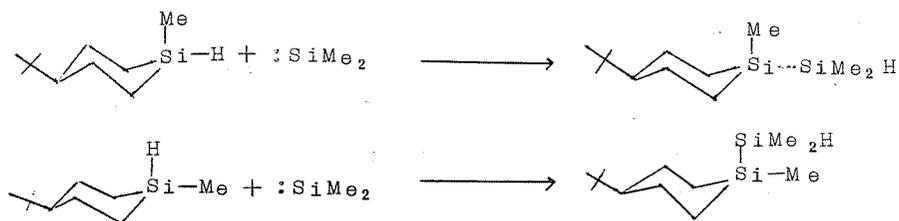
この反応においてもシリル遊離基のcis, transの異性化とシリル遊離基のベンゼン環への付加が競争している機構によって説明され、cis体の遊離基によるベンゼンへの付加がtrans体の遊離基の付加より速いと結論された。

立体異性が失われる原因はいづれの反応でもシリル遊離基のcis-trans異性化速度に比して塩素引き抜き、ベンゼンへの付加の生成物生成速度が遅くなることによるものであるが、生成物の異性体比は前者の場合シリル遊離基のcis, trans異性化の速度により決定され、後者の反応では付加過程におけるcisおよびtrans遊離基の付加速度によって決定されていると結論した。

第7章 ケイ素-水素結合へのジメチルシリレン挿入の立体化学

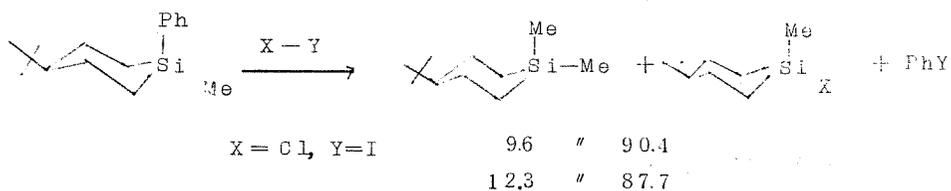
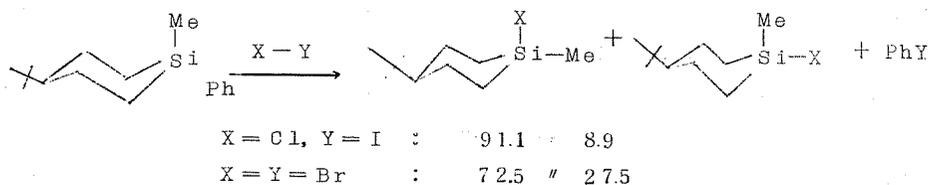
2価ケイ素不安定中間体であるシリレンは最近その存在、あるいは有用な発生源が見い出されて研究されているが、この章ではシリレンの関与する反応の立体化学と得られた結果からその電子状態すなわち三重項状態で反応するのか、あるいは一重項状態で反応するのかを議論した。先の章で述べた4-t-ブチル-1-メチル-1-シラシクロヘキサン(I, X=H)のケイ素-水素結合に光反応によって生じたジメチルシリレン(:SiMe₂)は挿入し、立体的に100%立体を保持した挿入成折物(I, X=SiMe₂H)を与えることが見い出された。

又回収した 4-t-ブチル-1-メチル-1-シランクロヘキサン (I, X=H) には cis, trans の異性化が見い出せないことからシリレンは一重項状態で反応すると結論した。



第 8 章 脱フェニルハロゲン化反応の立体化学

ケイ素-アリール結合はハロゲン分子により容易に切断を受けてハロゲン化アリールとハロゲン化ケイ素化合物を与える。この反応の立体化学は、臭素による切断の一例のみしか知られていない、そこで本章では臭素および塩化ヨウ素による切断反応の立体化学を配座異性フェニルシラン (I, X=Ph) を用いて検討した。反応はいずれの場合も立体特異的に反転の反応であることを見出した。



また cis 体, trans 体の混合物を用いた競争反応の結果, ハロゲンに対する cis-trans-両フェニルシラン (I, X=Ph) の相対速度を求めていづれのハロゲンを用いた場合も trans-フェニルシラン (I, X=Ph) の反応速度が cis-フェニルシラン (I, X=Ph) よりも遅いことを見出した。これらの結果より, この反応の遷移状態では出発物質 (I, X=Ph) よりも混みあった構造をとっていると結論した。

論文審査結果の要旨

村上正志提出の論文は有機ケイ素化学における不安定中間体の立体化学的、ならびに反応機構論的研究であり、序論および8章よりなる本論で構成されている。

序論では本論文の背景となる事実について述べ、研究の展望を行なっている。

第1章では光学活性なヒドロシラン(1-Np Ph Me Si*H)による遊離基反応条件下での四塩化炭素の還元が、ケイ素上の立体配置の保持の反応であることを見出し、その要因等について考察を加えている。この結果は遊離基反応としては従来前例のない重要な知見であって、本論文の出発点ともなっている。

第2章では、第1章の結果と考察に基づき、ケイ素-ケイ素結合を有する光学活性体を合成し、その遊離基の立体配置の安定性を検討した。その結果、遊離基の立体配置の安定性を支配する因子として、電気陰性度の影響による不對電子収容軌道のs性が重要であるなど、いくつかの興味ある結論が導かれている。

第3章では、ヒドロポリシランの四塩化炭素による塩素化が、実際に遊離基機構で進むことを実証した。

第4章では立体化学的研究を更に進めるために有機金属化合物としては初めての立体配座安定な4-*t*-ブチル-1-メチル-1-シラシクロヘキサン誘導体を新たに合成し、その立体配座解析を行った。ここで示された著者の着想および実験技術は卓抜で、この化合物群が立体化学的研究に有利であることから、今後重要な意味を持つであろう。

第5章では、1-メチル-1-シラシクロヘキサン誘導体の配座異性体間の平衡をnmr法によって論じている。これは、6章以下の研究の基礎となるものである。

すなわち、第6章ではシラシクロヘキシル遊離基の反応を塩素ひき抜き、および芳香核置換の両面で検討し、第1、2章で得られた結果を支持するとともに、定量的な考察を行っている。

第7章では2価の有機ケイ素不安定中間体、すなわちシリレンのSi結合への挿入反応が立体配置保持であることを実証し、その電子状態にまで考察した。

第8章では更にフェニル誘導体について脱フェニルハロゲン化学が立体配置反転で進行することを見出し反応機構に考察を加えた。

以上の如く、本研究は有機ケイ素化学におけるいくつかの重要な新知見を得たのみならず、独創的な方法と卓抜なる着想によってこれら新知見の解析を行った点に注目すべき成果がある。よって村上正志提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。