

氏名・(本籍)	き　　ら　　みつ　　お 吉　　良　　満　　夫
学位の種類	理　　学　　博　　士
学位記番号	理　第　4　1　7　号
学位授与年月日	昭和49年1月30日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
最終学歴	京都大学大学院工学研究科修士課程 合成化学専攻修了
学位論文題目	Electronic Structures and Oxidation Reaction of Arylpolysilanes (アリアルポリシランの電子構造および酸化反応)
論文審査委員	(主査) 教　授　桜井　英樹 教　授　伊東　　椒 教　授　高瀬　嘉平

## 論　文　目　次

Preface	
General Introduction	
Chapter 1	Ultraviolet Absorption Spectra of Substituted Phenylpentamethyldisilanes.
Chapter 2	Charge Transfer Spectra of p-Substituted Phenylpentamethyldisilanes.
Chapter 3	Electronic Spectra of 1, 1, 2, 2-Tetramethyl-3, 4-benzo-1, 2-disilacyclopentene-3 and Related Compounds. Stereoelectronic Verification of $\sigma$ - $\pi$ Conjugation between Silicon-Silicon $\sigma$ Bonds and Benzenoid $\pi$ System.
Chapter 4	Charge Transfer Spectra of some Phenyl and Naphthyl Derivatives. Relative Importance of $\sigma$ - $\pi$ and n- $\pi$ Conjugation Involving the Si-Si System.
Chapter 5	Ultraviolet and Charge-Transfer Spectra of Benzylsila-

nes.

- Chapter 6 Mass Spectra of Phenylpentamethyldisilane and Related Compounds.
- Chapter 7 Kinetics and Mechanism of Oxidation Reaction of Organodisilanes with Peroxybenzoic Acids I. Oxidation of Hexamethyldisilane with *m*-Chloroperoxybenzoic Acid.
- Chapter 8 同 II Oxidation Reaction of Substituted Phenylpentamethyldisilanes with Peroxybenzoic Acids.
- Chapter 9 同 III Oxidation Reaction of Substituted Phenoxy-pentamethyldisilanes and Methoxy-Substituted Methyldisilanes with Peroxybenzoic Acids.
- Chapter 10 Oxidation Reaction of Organodisilanes with Tertiary Amine N-Oxides.

# 論 文 内 容 要 旨

## 序 論

ケイ素-ケイ素結合と $\pi$ 系間の相互作用を研究する上で最も代表的な化合物と考えられるフェニルペンタメチルジシラン ( $\text{PhSiMe}_2\text{SiMe}_3$ ) は 1958年 Gilmanらによって最初に合成された。しかし、ケイ素-ケイ素カテナートの化学におけるその重要性は、1964年、桜井と熊田、Gilmanら、および Hague と Prince によってそれぞれ独立に、紫外吸収スペクトルにおいて始めて認識された。アリアルポリシランは対応するモノシランよりもかなり長波長に吸収極大を示し、ケイ素-ケイ素結合と $\pi$ 系間の共役の存在がここに明らかにされた。当初、この共役は、励起状態における“ $d-\pi^*$ ”相互作用として説明されたが、後にケイ素-ケイ素 $\sigma$ 結合と $\pi$ 系間のいわゆる $\sigma-\pi$ 共役の重要性が認められて来た。

本論文は置換フェニルペンタメチルジシランおよび他のアリアルポリシラン類の紫外吸収スペクトル、電荷移動スペクトルおよびマスマスペクトルを観測し、得られた $\sigma(\text{Si}-\text{Si})-\pi$ 共役に関する知見をまとめた。同時に、ケイ素-ケイ素結合切断反応として重要なジシランの過安息香酸による酸化反応の動力学的研究の結果を述べる。フェニルペンタメチルジシランの過酸化の速度に及ぼす置換基の効果は、上で得られたその電子構造に関する知見によって合理的に説明出来た。

## 第一章 置換フェニルペンタメチルジシランの紫外吸収スペクトル

フェニルペンタメチルジシランの231nm ( $\epsilon$  12,200)の吸収極大は $p$ 位置換基により大きくシフトし、 $m$ 位置換基によってはほとんど変化しない。このことより、このバンドをベンゼンの ${}^1\text{La}$ バンドに帰属した。 ${}^1\text{La}$ バンドの置換基効果は、置換ベンゼンをアニソール等のドナー置換ベンゼン(D-ベンゼン)とニトロベンゼン等のアクセプター置換ベンゼン(A-ベンゼン)とに分類することにより統一的に解釈しうることを見出した。すなわち(1)式を満足するものをD-ベンゼン、(2)式を満足するものをA-ベンゼンとして置換ベンゼンを分類出来た。

$$\nu_{\max}({}^1\text{La}, p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{-D}) = a \cdot \nu_{\max}({}^1\text{La}, p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3) + b \quad (1)$$

$$\nu_{\max}({}^1\text{La}, p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{-A}) = a' \cdot \nu_{\max}({}^1\text{La}, p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{NO}_2) + b' \quad (2)$$

フェニルペンタメチルジシランは、上述の取り扱いにより、D-ベンゼンに分類されることがわかった。すなわち、ペンタメチルジシラニル基は、ベンゼンに対し供与基として作用していることがわかった。

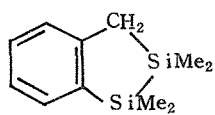
フェニルヘプタメチルトリシランはフェニルペンタメチルジシランより約10nm長波長シフトする。このシフトは $p$ -位に電子受容基を導入することによりさらに大きくなる。

## 第二章 $p$ -置換フェニルペンタメチルジシランの電荷移動スペクトル

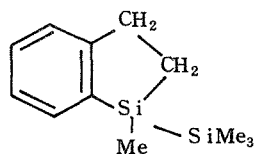
フェニルペンタメチルジシランとテトラシアノエチレン (TCNE) の CT 錯体のスペクトルは著しく強度の異なる 2 つのバンドからなることが知られている。長波長側のもの (CT-I) は短波長側のもの (CT-II) よりも著しく強度が小さい。この原因がペンタメチルジシラニル基のかさ高さによるのではなく、 $\sigma(\text{Si}-\text{Si})-\pi$  共役によることをいくつかの  $p$ -置換フェニルペンタメチルジシランと TCNE の錯体のスペクトルを解析することにより明らかにした。2 つのバンドの相対面積比は置換フェニルペンタメチルジシランの最高被占軌道の  $\pi$  性と直線関係のあることがわかった。

## 第三章 1, 1, 2, 2-テトラメチル-3, 4-ベンゾ-1, 2-ジシランクロペンテン-3 および関連化合物の電子スペクトル。ケイ素-ケイ素 $\sigma$ 結合とベンゼノイド $\pi$ 系間の $\sigma-\pi$ 共役の立体電子的証拠

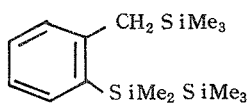
$\sigma-\pi$  共役の最も顕著な特徴の一つは、 $\sigma$ -結合と  $\pi$  平面が共平面にあるとき共役が最大になるという、いわゆる立体電子的効果である。 $\sigma(\text{Si}-\text{Si})-\pi$  共役における立体電子的効果を検討する目的で (I) - (IV) の化合物を合成し、その紫外吸収スペクトルを測定した。ケイ素-ケイ素  $\sigma$  結合がベンゼン環平面内にある (I) ではフェニルジシランに特徴的な 230 nm 付近の吸収がなく、 $\sigma(\text{Si}-\text{Si})-\pi$  共役に一致する立体電子効果を示すことが明らかになった。



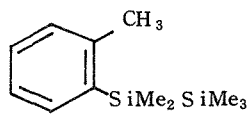
(I)



(II)



(III)



(IV)

## 第四章 若干のフェニルおよびナフチル誘導体の電荷移動スペクトル。Si-Si 系を含む $\sigma-\pi$ および $n-\pi$ 共役の相対的重要性

$\sigma(\text{Si}-\text{Si})-\pi$  共役はケイ素-炭素二重結合を含まねばならない。ケイ素-炭素二重結合は炭素-炭素二重結合に比して、著しく有効でないと考えられるので、一般的に  $\sigma(\text{C}-\text{H})-\pi$ ,  $\sigma(\text{C}-\text{SiMe}_3)-\pi$ ,  $\sigma(\text{Si}-\text{Si})-\pi$ , および  $n(\ddot{\text{O}}\text{Me})-\pi$  共役の有効性を調べ



る目的で、ベンゼンおよびナフタリンのこれらの誘導体を合成し、TCNE錯体のCT遷移エネルギーを観測した。二次摂動論によって、 $\sigma(\text{C-H})$ 、 $\sigma(\text{C-Si})$ および $n(\ddot{\text{O}}\text{Me})-\pi$ 共役の相互作用の程度は本質的にはあまり差がなく、みかけ上、大きな $\sigma(\text{C-metal})-\pi$ 共役は $\sigma$ 軌道エネルギー準位と $\pi$ 軌道エネルギー準位の近接によるものであることがわかった。

$\sigma(\text{Si-Si})-\pi$ 共役は $\sigma(\text{C-Si})-\pi$ 共役に比して著しく有効でないが、みかけ上、ほぼ同程度の共役を示すのは、 $\sigma(\text{Si-Si})$ 軌道準位がさらに $\pi$ 軌道準位に近接しているためであることがわかった。

## 第五章 ベンジルシランの紫外および電荷移動スペクトル

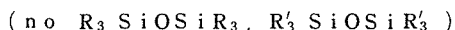
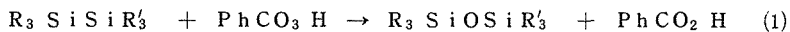
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SiX}^1\text{X}^2\text{X}^3$  ( $\text{X}^1, \text{X}^2, \text{X}^3$  は置換基)型の1,4-ベンジルシランの紫外およびTCNE錯体のCTスペクトルを測定した。CT遷移エネルギーは置換基の $\sigma_I$ 定数の和と直線関係を示し、 $\sigma(\text{C-Si})-\pi$ 共役の一つの証拠として提出した。CT遷移エネルギーは又、UV遷移エネルギー( ${}^1\text{La}$ )とも直線関係があることを見出した。

## 第六章 フェニルペンタメチルジシランおよび関連化合物のマススペクトル

三価のケイ素陽イオン“シリセニウムイオン”の溶液中、化学反応による生成にはまだ成功していない。フェニルジメチルシリセニウムイオンはベンゼン環の $2p\pi$ 軌道と、シリセニウムイオンの空の $3p\pi$ 軌道との相互作用を知る上で重要な化学種であるが、このものをイオン室中で発生させ、マススペクトルにより観察した。いくつかの置換フェニルペンタメチルジシランのマススペクトルにおける $\{\text{XC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\} / \{\text{SiMe}_3\}$ なる量を求めた。この量の対数は $\sigma^+$ と直線関係があり、電子供与性核置換基によって、フェニルジメチルシリセニウムイオンが安定化されるが、その程度は対応するカルベニウムイオンよりも小さいことがわかった。

## 第七章 オルガノジシランの過安息香酸による酸化反応の動力学と機構 I。ヘキサメチルジシランの $m$ -クロル過安息香酸による酸化

1965年、桜井、井本、林および熊田は、オルガノジシランがベンゼンのような非極性溶媒中、過安息香酸によって酸化され、相当するオルガノジシロキサンを与えることを報告した。



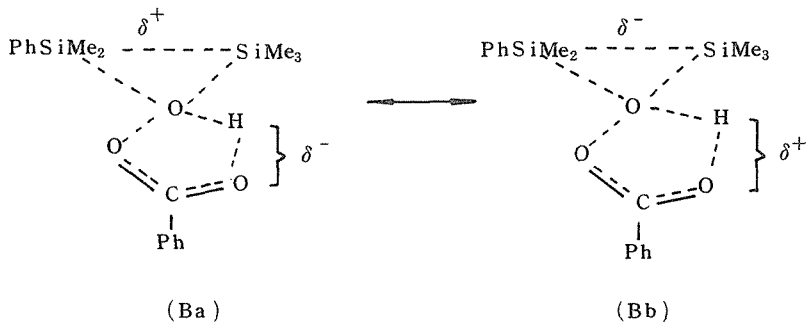
この反応は過酸に 1 次、ジシランに 1 次の二次反応であり、形式的にオレフィンのエポキシ化に類似している。この反応の種々の条件下での動力学的研究の結果を 7, 8, 9 章で述べるが、本章では溶媒効果と、プロトン酸添加効果について述べる。

ヘキサメチルジシランと *m*-クロル過安息香酸の反応速度はトリクロル酢酸を当モル添加しても変化せず、酸触媒作用はない。又、ベンゼン、 $\text{CCl}_4$  のような無極性溶媒に比べ、*t*-BuOH のような塩基性溶媒中では、著しく減速されることがわかった。分子内水素結合した過酸が反応種であるという。

### 第八章 オルガノジシランの過安息香酸による酸化反応の動力学と機構 II。置換フェニルベンタメチルジシランの過安息香酸による酸化反応

置換フェニルベンタメチルジシランと過安息香酸の反応はそれぞれの濃度に 1 次の二次反応であり、他の親電子試剤との反応のようにフェニル-ケイ素結合の切断を伴わない。この点が核置換基の効果を検討する上で他の反応と異なる有利な点であったが、この置換基効果は次の諸点で、他のケイ素上の反応と異なる特徴をもつ。

- 1) 有機ケイ素化合物における多数の親電子反応が  $\sigma$  依存性を示すことが知られているのに、ここでは  $\sigma^+$  依存性が観察された。
- 2) 大きな負の活性化エントロピーと、比較的小さい活性化エンタルピーを有し、協奏機構と一致するが、置換基効果は、エントロピー支配である。
- 3) V 字型のハメットプロットを示し、強い電子求引基によっても加速される。



B のようなスピロ型遷移状態を経る協奏機構として結果を説明し得た。エントロピー支配の置換基効果は、反応の初期において、ジシランをドナー、過酸をアクセプターとする CT 相互作用があり、これが立体的束縛を要求するためとして説明し得た。

第九章 オルガノジシランの過安息香酸による酸化反応の動力学と機構Ⅲ。置換フェノキシペンタメチルジシランおよびメトキシ置換メチルジシランの過安息香酸による酸化反応  
置換フェニルペンタメチルジシランと過安息香酸の反応速度は強い電子求引基によっても加速されることを前章で述べたが、無極性溶媒中での過酸の求核反応という意味で興味深い。本章では、ケイ素上にさらに強い電子求引基としてフェノキシ基を導入し、過酸の求核攻撃を明確にしたことを述べる。

置換フェノキシペンタメチルジシランと過安息香酸の反応の速度定数の対数は $\sigma$ と直線関係があり( $\rho = +0.30$ )、小さいながら、勾配は正である。過酸のジシランへの求核攻撃が明らかであるが、 $-3.0 \text{ e.u.}$ 程度の大きい負の活性化エントロピーと、比較的小さい活性化エンタルピーから、二段階機構よりも協奏機構が有利と考えられる。

( $\text{MeO}$ ) $_n\text{Me}_{3-n}\text{SiSiMe}_3$ 型のメトキシジシランでは、モノメトキシ体は母体のヘキサメチルジシランより約6倍はやく反応するが、 $n=2, 3$ と $n$ が大きくなるにつれて速度は減少した。 $\text{Si-O}$ 結合の( $p-d$ ) $\pi$ 共役が示唆される。

#### 第十章 第三アミンN-オキシドを用いるオルガノジシランの酸化反応

オルガノジシランの過酸酸化の推進力の一つは、遷移状態から、安息香酸のような安定中性分子が離れることであろう。このような観点から、第三アミンN-オキシドとオルガノジシランの反応を試みた。

トリメチルアミンN-オキシドは、ヘキサアルキルジシランとも反応して対応するジシロキサンのみを生成するが、ピリジンN-オキシドは、フェノキシペンタメチルジシランのように、ケイ素上に電子求引性を有するジシランとのみ反応する。

置換フェノキシペンタメチルジシランとピリジンN-オキシドの反応のトルエン中 $135^\circ$ での動力学的研究を行なった。反応はそれぞれの基質の濃度に1次の2次反応であった。速度定数の対数は $\sigma$ 定数と直線関係があり、 $\rho$ 値は $+1.18$ で過酸酸化よりも相当大きい。五配位のケイ素中間体を含む二段階機構を提唱した。

## 論文審査の結果の要旨

1964年に日、英、米において独立に、ケイ素-ケイ素結合がフェニル基のような $\pi$ 電子系に結合した化合物、例えば、フェニルペンタメチルジシランが特異な紫外吸収スペクトルを示すこと、一般に $\pi$ 電子系とケイ素-ケイ素結合の間に共役が存在することが認められた。吉良満夫提出の論文は、この興味深い現象の原因を構造化学的に研究し、アリアルポリシランの電子状態がケイ素-ケイ素 $\sigma$ 電子と $\pi$ 電子の相互作用によって特徴づけられることを明らかにし、更にその結果に基づき、アリアルポリシラン類の酸化反応の動力学的研究を行なったものである。

論文は序論および10章からなる本論で構成されている。

第1章では、フェニルペンタメチルジシランの紫外吸収スペクトルの置換基効果を検討し、ジシラン基が $\pi$ 電子系に対する供与性グループであることを確立した。

第2章ではこれら各種フェニルペンタメチルジシラン誘導体とテトラシアノエチレンとの電荷移動スペクトルの検討からアリアルポリシランの最高被占軌道に関する知見を得るとともに、二つの電荷移動吸収帯の相対強度が最高被占軌道の $\pi$ 成分の割合に依存することを示した。

第3章では巧妙な実験によりケイ素-ケイ素結合と $\pi$ 電子系の相互作用において立体電子的効果が顕著であること、従って $\sigma$ - $\pi$ 相互作用が強く支持されることを示した。

第4章では若干のフェニル及びナフチル誘導体について、第5章ではベンジルシラン類の電荷移動スペクトルを詳細に研究し、周期律表における第一列元素と第二列元素を含む $\sigma$ - $\pi$ および $n$ - $\pi$ 相互作用の相対的重要性を明らかにした。この結果は炭素とケイ素の相互作用を初めて定量的に評価したものとして重要である。

第6章はマススペクトルに関するもの、第7章以下は過酸および第3アミノキンドによる酸化反応の動力学的研究に関するものであるが、置換基効果、溶媒効果など物理有機化学的手法を用いて、これら酸化反応の機構を明らかにした。 $\sigma$ 結合の酸化という興味深い反応の機構について重要な知見を加えたものとして価値がある。

以上のように、吉良満夫の研究は有機ケイ素化学における重要な問題である $\sigma$ - $\pi$ 相互作用ならびに酸化反応について新しい重要な知見を与えた。よって吉良満夫提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。