

氏名・(本籍)	かみ 神	やま 山	よし 義	やす 康
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	理博第	571	号	
学位授与年月日	昭和53年3月24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	東北大学大学院理学研究科 (博士課程)化学専攻			
学位論文題目	Some Novel Reactions of Organodisilanes Induced by Transition Metals and Light (遷移金属および光によって誘起されるオルガノジシランの新しい反応)			
論文審査委員	(主査) 教授 桜井 英樹 教授 向井 利夫 教授 伊東 榎 助教授 中平 靖弘			

論 文 目 次

Introduction

- Chapter 1. Novel ($\delta + \pi$) Reactions of Organodisilanes with Acetylenes Catalyzed by Palladium Complexes
- Chapter 2. Novel ($\delta + \pi$) Reactions of Organodisilanes with Dienes Catalyzed by Palladium Complexes
- Chapter 3. Si-Si/Si-Si Metathesis Catalyzed by Palladium Complexes
- Chapter 4. Reactions of Enneacarbonyldiiron with Vinylidisilanes — Preparation of η^3-1 -Silapropenyltricarbonyliron Complexes
- Chapter 5. Thermal and Photochemical Reactions of Vinylidisilanes and Vinylhydrosilanes in the Presence of Iron Carbonyl
- Chapter 6. Reactions of Enneacarbonyldiiron with Hydrodisilanes — Preparation of Silylenetricarbonyliron Complexes
- Chapter 7. Photochemical Reaction of Vinylidisilanes
- Chapter 8. Photochemical Generation and Some Reactions of Silacyclopropene

論文内容要旨

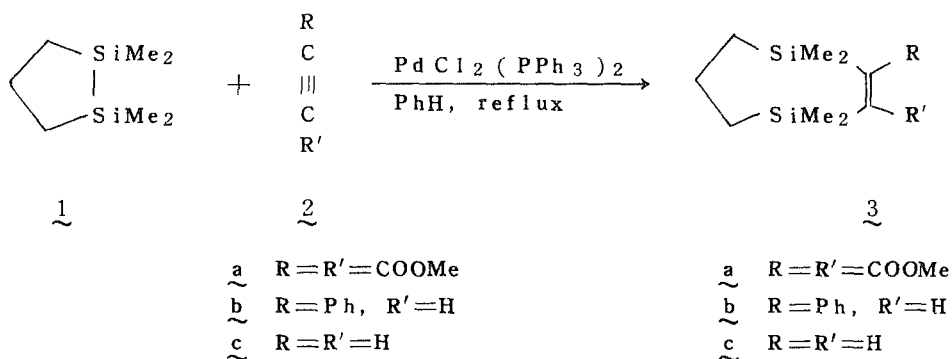
序 論

ケイ素-ケイ素結合の反応の多くは炭素-炭素 π 結合の関与する反応と形式的に類似する。すなわち、典型的な求電子試剤である臭素、過酸、陽性ハロゲン試剤、求電子ラジカル等で容易にケイ素-ケイ素結合は切断する。反応機構論的にはケイ素-ケイ素結合の σ 電子が求電子試剤に供与された遷移状態を経由して進行するものとして理解される。著者はケイ素-ケイ素結合の σ 供与性に着目し、オルガノジシランの遷移金属錯体および光によって誘起される反応についての検討を行なった。それらの結果を以下順次述べる。

これらの反応の多くにおいて、ケイ素-ケイ素結合は炭素-炭素 π 結合と形式的に類似の反応性を示すことが明らかになった。

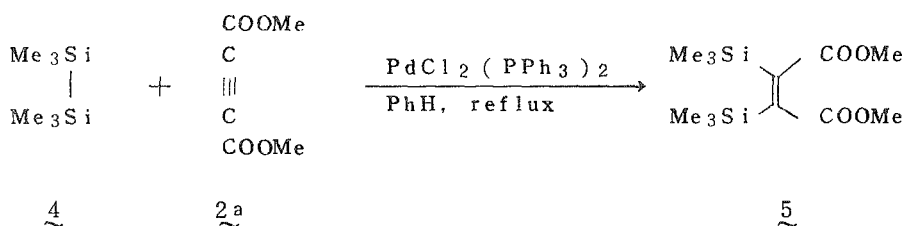
第1章 オルガノジシランとアセチレンのパラジウム錯体触媒による ($\sigma + \pi$) 反応

遷移金属錯体の化学の急速な発展により、炭素-炭素 π 結合の多数の遷移金属錯体触媒反応が知られるようになった。しかし、ケイ素-ケイ素結合に関する遷移金属錯体触媒反応についての研究はほとんどなされていない。著者は、オルガノジシランがアセチレンとパラジウム錯体触媒によって容易に“対称禁制”な ($\sigma 2s + \pi 2s$) 付加反応をすることを見出した。1, 1, 2, 2-テトラメチル-1, 2-ジシランシクロペンタン (1), ジメチルアセチレンジカルボン酸エステル (2a), 触媒量の $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ のベンゼン溶液を3時間加熱還流すると高収率で ($\sigma + \pi$) 付加体 3a が得られた。同様に 1 はパラジウム錯体存在下フェニルアセチレン (2b), アセチレン (2c) と反応し、それぞれ, 3b, 3c を与えた。一方、ひずみの全くないジシラン



4もゆっくりとはあるが 2a とパラジウム錯体存在下反応し、($\sigma + \pi$) 付加体 5 を与えた。

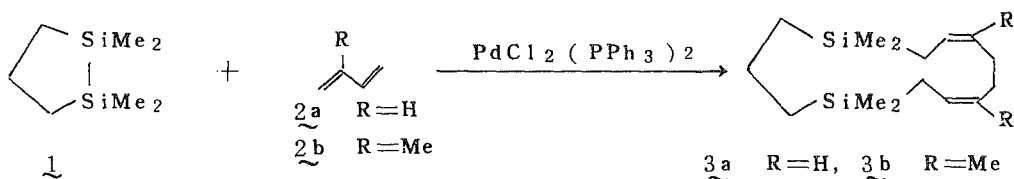
この反応について各種遷移金属錯体、最も良好な触媒活性を示したパラジウム錯体でその配位子、アセチレンおよびジシランの構造等の効果についての検討を行なった。特に、種々のパ



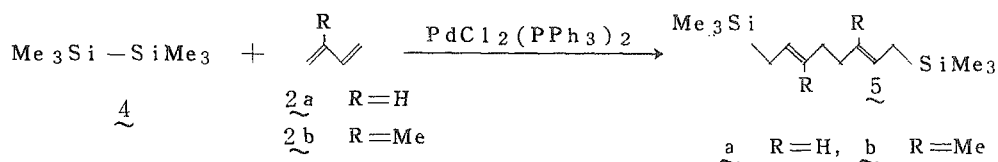
ラジウム錯体はこの反応の有効な触媒であるが反応速度，収率，副生成物の有無等が若干配位子により変化することを明らかにした。

第2章 オルガノジシランとジエンのパラジウム錯体触媒による ($\sigma + \pi$) 反応

前章でパラジウム錯体触媒によるオルガノジシランとアセチレンの ($\sigma 2s + \pi 2s$) 付加反応について明らかにした。著者はオルガノジシランがジエンとパラジウム錯体触媒によって1:2付加体を与える新しい ($\sigma + \pi$) 反応を見出した。反応性の高いジシラン 1，ブタジエン (2a)，触媒量の $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ のベンゼン溶液を 100°C ，13時間反応させると1:2付加体 3a が高収率で得られた。



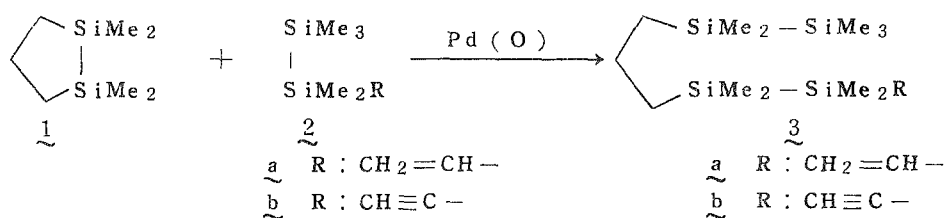
同様に，1とイソプレン (2b) の反応では 3b が得られた。ひずみのないジシラン 4 もゆっくりと 2a，2b と反応し，それぞれ，5a，5b を与えた。



3b，5bともイソプレンの2量化は頭一頭方式のみである点興味深い。上記錯体以外に， $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ， $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3)$ ， $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ ， $\text{PdCl}_2(\text{PEt}_3)_2$ ，等の種々のパラジウム錯体がこの反応に有効であった。しかし，Pt，Ni，Fe，Rh，Ir等の他の遷移金属錯体の触媒活性は著しく低かった。

第3章 パラジウム錯体触媒による Si-Si/Si-Si メタセシス反応

熱的に“対称禁制”なオレフィンメタセシス反応は遷移金属錯体の存在下で非常に温和な条件で進行することが知られている。他方、ジシラン間での Si-Si/Si-Si 再分配反応が苛酷な条件下 (190 °C, 3ヶ月) でゆっくりと進行することが報告されている。著者はパラジウム錯体存在下でこの Si-Si/Si-Si メタセシス反応が温和な条件で進行することを見出した。これは σ 結合の遷移金属触媒再分配反応の最初の例でもある。σ 供与性の大きなジシラン 1, ビニルペンタメチルジシラン (2a), 触媒量の 0 価パラジウム錯体のベンゼン溶液を加熱還流すると Si-Si/Si-Si メタセシス生成物 3a が得られた。同様に 1 と 2b との反応では 3b が得ら



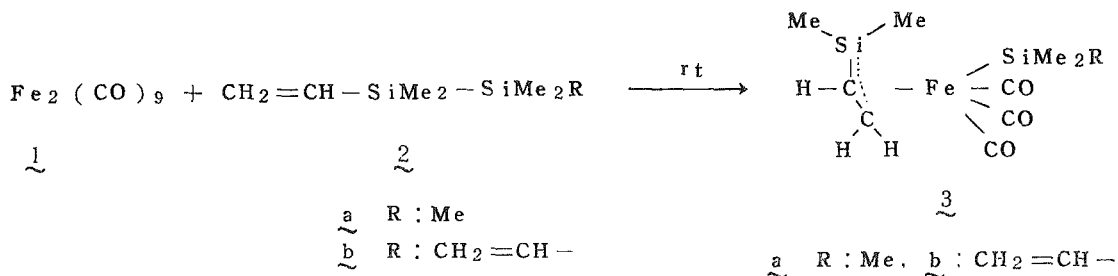
た。この反応において Pd(PPh₃)₄, Pd(PPh₃)₂(C₄H₂O₃) 等の Pd(0) 錯体が最も良好な触媒であり, PdCl₂(PPh₃)₂ も有効である。しかし, PdCl₂(PhCN)₂, Ni(COD)₂, RhCl·(CO)(PPh₃)₂ 等の触媒活性は著しく低い。さらに, 1 の相手としてはビニル基あるいはエチニル基を有するジシランが必須であることから, 反応中間体として (η³-1-シラプロベニル)パラジウム錯体の存在することが示唆された。

第4章 エニアカルボニル二鉄とビニルジシランの反応 —— (η³-1-シラプロベニル)トリカルボニル鉄錯体の合成

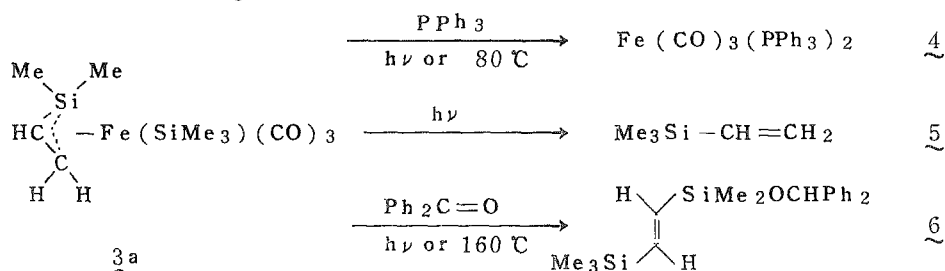
アリルラジカル, シクロブタジエン, トリメチレンメタン等の不安定化合物を錯体化させると安定な遷移金属錯体を生成することは広く知られている。しかし, これら炭素化合物に比較すると, ケイ素を含む不安定化合物の錯体化による安定な遷移金属錯体の合成に成功した報告は今までなされていない。著者はエニアカルボニル二鉄とビニルジシランの反応で (η³-1-シラプロベニル)トリカルボニル鉄錯体を合成, 単離することに成功した。これは配位子に含ケイ素不安定化合物を有する安定な遷移金属錯体の最初の例である。

エニアカルボニル二鉄 (1) とビニルペンタメチルジシラン (2a) のベンゼン懸濁液を室温で 17 時間反応させる。得られた黄褐色溶液を減圧蒸留し, 黄色液体として (η³-1-シラプロベニル)鉄錯体 3a を 60% 収率で得た。

同様に, 1 と 2b の反応では相当する η³-1-シラプロベニル鉄錯体 3b が得られた。これらの錯体は空気に鋭敏である。その構造は NMR, IR, Mass 等各種スペクトルで決定された。

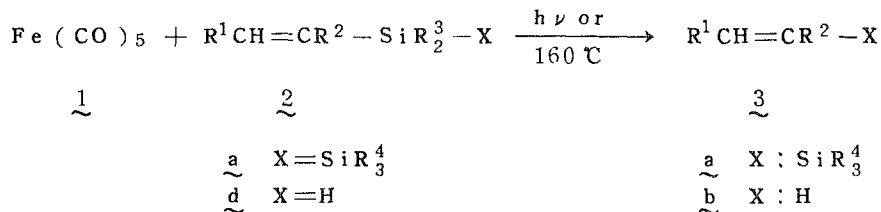


$\underline{3a}$ は PPh_3 と反応し $\underline{4}$ を与えた。さらに興味深いことに、 $\underline{3a}$ の光照射では $\underline{5}$ を、ベンゾフェノンとの光、熱反応では $\underline{6}$ を生成した。

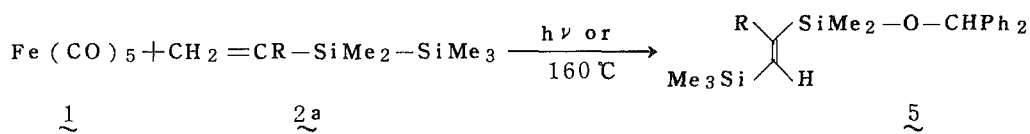


第5章 鉄カルボニル存在下でのビニルジシランおよびヒドロビニルシランの光、熱反応

前章でエニアカニボニル二鉄とビニルジシランの反応が (η^3-1 -シラプロベニル)トリカルボニル鉄錯体を与えることを明らかにした。著者はさらに、種々の条件下での鉄カルボニルとビニルジシランの反応を検討し、新しいシリレン脱離反応を見出した。ペンタカルボニル鉄 ($\underline{1}$) 存在下、ビニルジシラン ($\underline{2a}$) の光反応および 160°C での熱反応は形式的にシリレンが脱離してビニルシラン ($\underline{3a}$) を与えた。



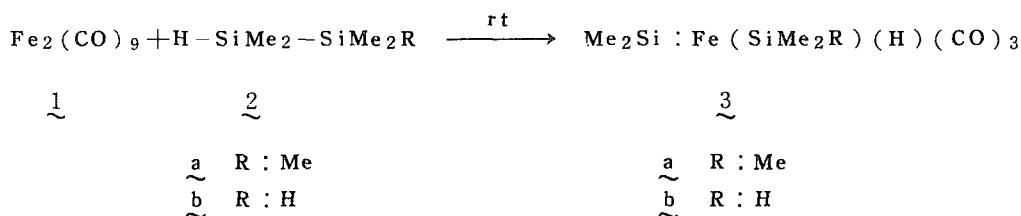
ヒドロビニルシラン ($\underline{2b}$) もビニルジシランと全く同様に $\underline{1}$ と反応してオレフィン $\underline{3b}$ を与えた。すなわち、この反応において $\text{Si}-\text{H}$ 結合と $\text{Si}-\text{Si}$ 結合は全く同様の挙動を示すことが明らかになった。得られる生成物 $\underline{3}$ の立体化学は反応基質のそれには依存せず E -配置である。ベンゾフェノン存在下、この反応は中間体 η^3-1 -シラプロベニル鉄錯体 ($\underline{4}$) がベンゾフェ



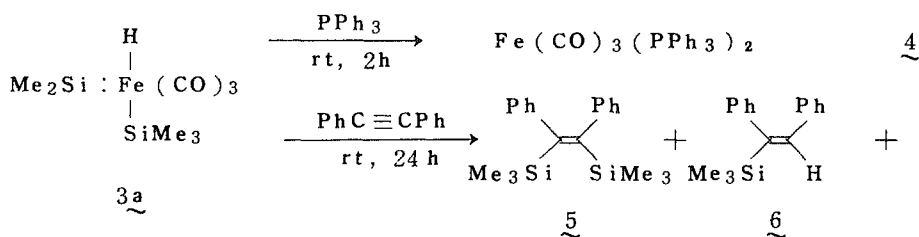
ノンで捕捉された生成物 5 を与えた。4 がこの反応の中間体であることはさらにビニルペンタメチルジシランと 1 の反応が前章で述べた ($\eta^3-1, 1, -$ ジメチル-1-シラプロベニル) (トリメチルシリル) トリカルボニル鉄の反応と同じ生成物を与えたことから明らかにされた。反応機構についての詳細な考察を加え、この反応は中間体 4、さらに 4 の異性化による 1-フェラ-2-シラシクロブタン錯体 (6) を経由することを示唆した。

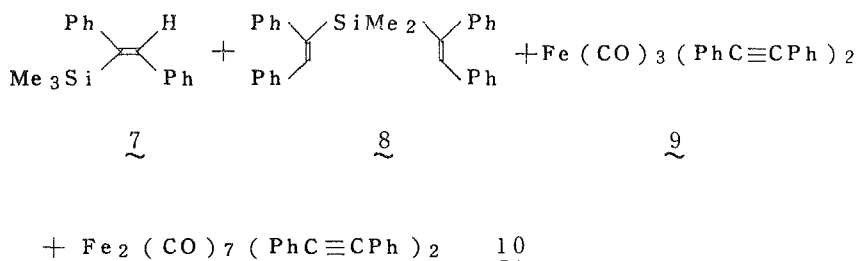
第6章 エニアカルボニルニ鉄とヒドロジシランの反応 —— (シリレン) トリカルボニル鉄錯体の合成

遷移金属カルベン錯体は広く知られているが対応するシリレン錯体についての報告はなされていない。著者はエニアカルボニルニ鉄とヒドロジシランの反応を検討し、(ジメチルシリレン) トリカルボニル鉄錯体の合成に成功した。これは単核シリレン錯体の最初の例である。エニアカルボニルニ鉄 (1) とペンタメチルジシラン (2a) の室温での反応は 70% 収率で (ジメチルシリレン) トリカルボニル鉄錯体 3a を与えた。1 と 2b の反応も同様に進行し、純粋ではないが



3b を与えた。これらの錯体は空気に極めて鋭敏で空気中では瞬時にして分解する。その構造は NMR, IR, Mass 等各種スペクトルに基づいて決定された。3a は PPh_3 と速やかに反応して 4 を与えた。さらにジフェニルアセチレンとの反応では 5 ~ 10 の生成物を与えた。

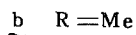
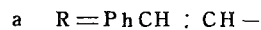
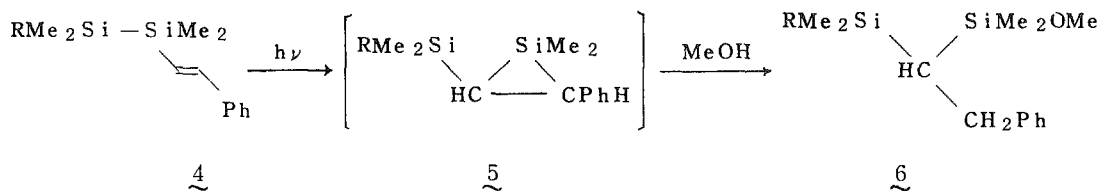
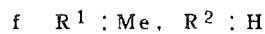
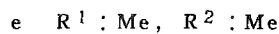
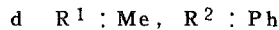
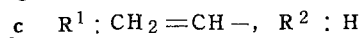
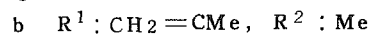
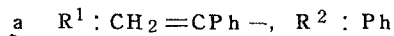
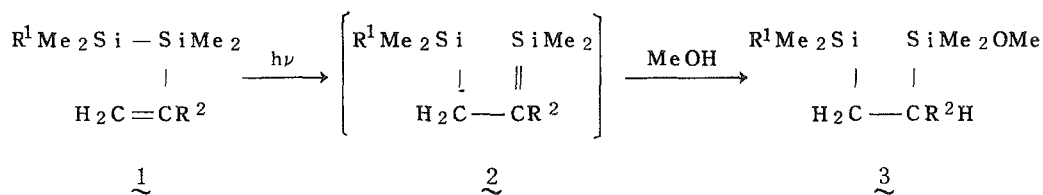




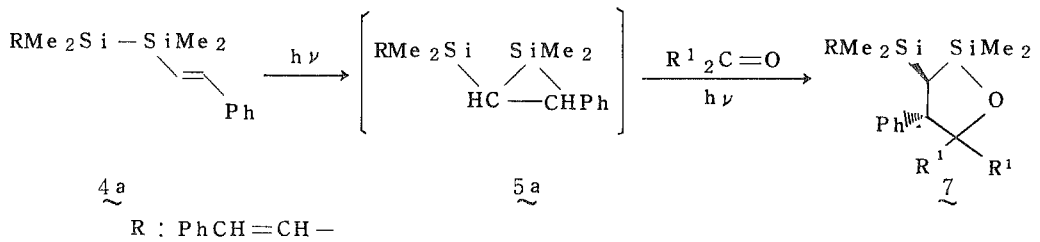
第7章 ビニルジシランの光反応

ビニルジシランは220 - 260 nmに特徴的なUV吸収を示すが、その光反応についての研究はない。著者はビニルジシランが1, 3-ジエンと形式的に同様な光化学的挙動を示して、2種類の分子内(6+π)反応を行なうことを明らかにした。1のビニルジシランのメタノール中での光反応はシリル基が1, 3-転位しシラエテン2を生成し、2がメタノールで捕捉された生成物3を与えた。

他方、β-スチリルジシラン4の同条件下での光反応はシリル基が1, 2-転位しシラシクロプロパン5を生成し、5がメタノールで捕捉された生成物6を与えた。

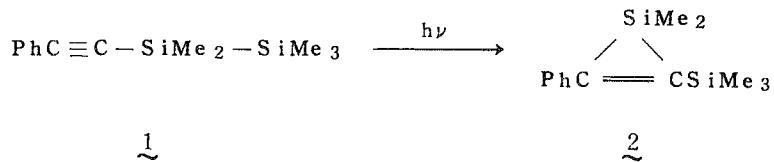


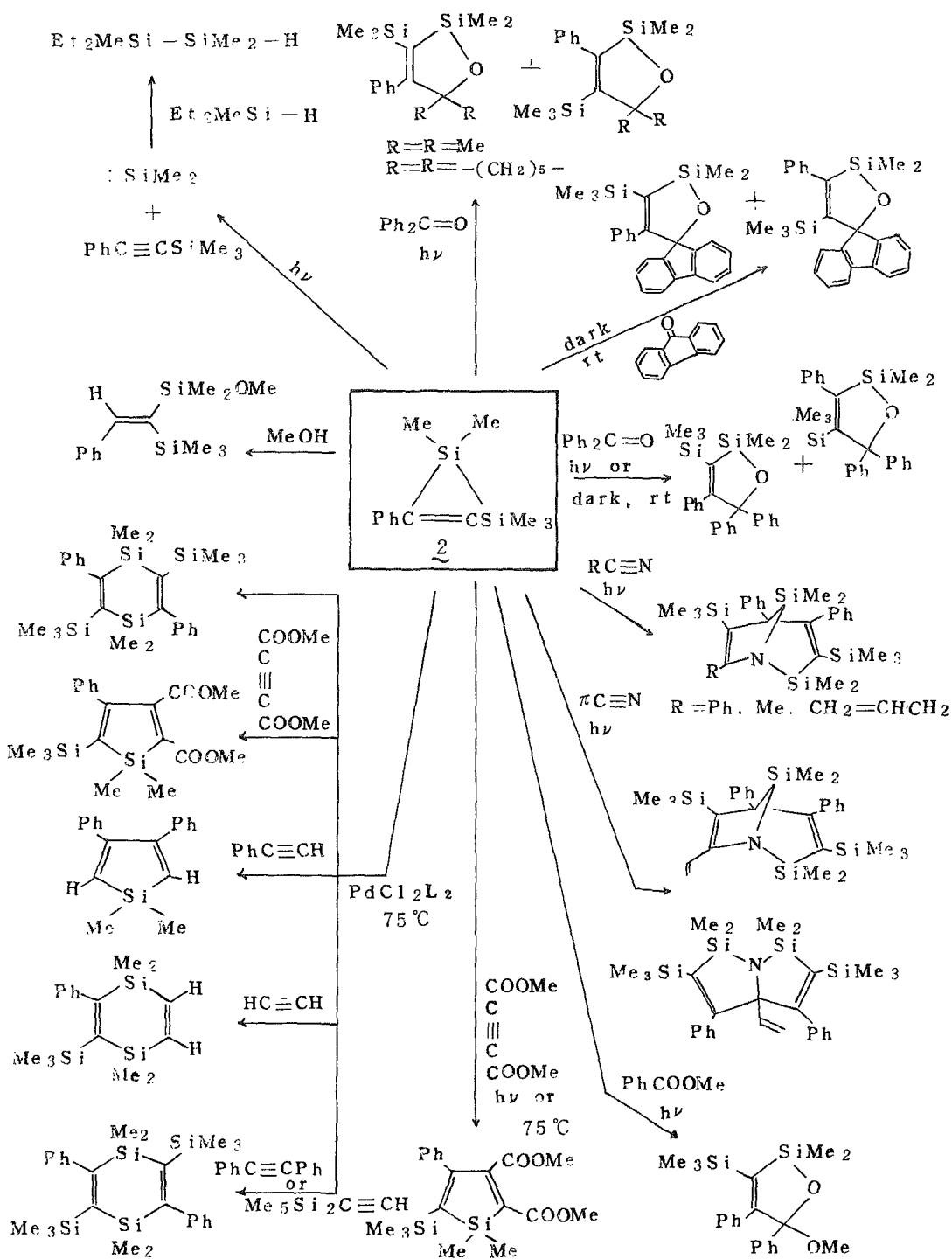
さらにアセトン、ベンゾフェノン等のケトン存在下で4aの光反応は5がケトンに付加した生成物7を与えた。



第 8 章 シラシクロプロペンの光化学的合成とその反応

シラシクロプロペンはケイ素を含む最小の不飽和環状化合物であり非常に興味深い化合物であるが、1976 年までその合成に成功した報告はなされていなかった。しかし、1976 年から 1977 年にかけて 4 つのグループ (Gaspar ら, Seyferth ら, 熊田 ら, 著者 ら) によって独立にその合成に関する報告がなされた。著者は前章で述べた β -スチリルジシランの光反応がシラシクロプロペンを与えることの論理的帰結として (ペンタメチルジシラン) フェニルアセチレン (1) の光反応を検討し、シラシクロプロペンの最初の光化学的合成に成功した。シラシクロプロペン (2) は 1 の光照射により容易に高収率で得られた。さらに、得られたシラシクロプロペン (2) の種々の反応について明らかにした。





論文審査の結果の要旨

神山義康提出の論文は触媒量あるいは化学量論量の遷移金属錯体の存在によって、もしくは光照射によってひき起こされるオルガノジシランの新規諸反応について記述したもので、序論の他8章からなっている。

序論では従来のオルガノジシランの諸反応を概観した後、ケイ素-ケイ素結合のシグマ電子供与性について著者の研究を基にして考察を行っている。

第1章はオルガノジシランとアセチレンのパラジウム錯体による新規($\sigma+\pi$)反応について述べているが、著者の発見したこの反応は多くの有用な化合物を与えると同時に、 σ 結合と遷移金属の相互作用について重要な知見を与えた。第2章ではオルガノジシランとジエンの反応について述べ、パラジウム触媒によって1:2付加体を与える反応が効率よく起こること、特にイソプレンを用いたとき、頭-頭結合13員環生成など顕著な知見について述べている。

第3章では上記の諸反応を更に進めて、遷移金属触媒によるオルガノジシランの σ 結合間のメタセシスという興味深い反応を見出した。この反応の機構を詳細に検討することによって η^3 -シラプロベニル錯体という全く新しい中間体の存在を示唆した。第4章では実際にこの錯体をエニアカニボニル二鉄とビニルジシランの反応でとり出し、その機構や反応をくわしく検討した。この化合物は多くの研究者が求めて作り得なかったものである。

第5章では、第4章の知見を基にして鉄カルボニル存在下でのビニルジシランやヒドロビニルジシランの反応を検討したもので新しいシリレン放出反応を見出している。また、第6章ではこれも全く新しいシリレン鉄錯体を合成し構造や反応の検討を行った。

第7章ではビニルジシラン類の光反応を詳細に検討した。また、第8章ではジシラニルアセチレンの光反応を検討したが、これらの光反応によってシラエテン、シラシクロプロパン、シラシクロプロペンといった興味深い中間体が得られ、これらの反応を詳細に検討した。

以上、神山義康の論文の内容はいずれも全く新しい着想に基づく展開であり、現在の有機ケイ素化学の最先端を行くものである。実際その内容のいくつかが公表されて世界的に大きな反響を呼んでいる。このように、神山義康は自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を示しており、よって、神山義康提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。