

氏名・（本籍）	さか もと けん きち 坂 本 健 吉
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理博第 974 号
学位授与年月日	昭和 61 年 3 月 25 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	Photochemistry of Polysilanes Bonded to Biphenyl or Anthracene （ビフェニルもしくはアントラセンと結合したポリシランの光化学）
論文審査委員	（主査） 教 授 櫻 井 英 樹 教 授 向 井 利 夫 教 授 伊 東 楳 助 教 授 中 平 靖 弘

論 文 目 次

General	Introduction
Chapter 1.	Preparation and Photochemistry of Dibenzodisilacyclohexadiene and Related Compounds.
Chapter 2.	Photoaddition of Dibenzodisilacyclohexadiene with Ketones
Chapter 3.	Oxidation of Dibenzodisilacyclohexadiene with Molecular Oxygen under Irradiation.
Chapter 4.	Preparation and Photochemistry of Biphenyls Bridged by Si-X-Si Chains
Chapter 5.	Preparation and Spectroscopic Properties of Anthrylpolysilanes.
Chapter 6.	Photochemical Intramolecular (4+2) Addition of Di(9-anthryl) dimethylsilane and Related Compounds.

論文内容要旨

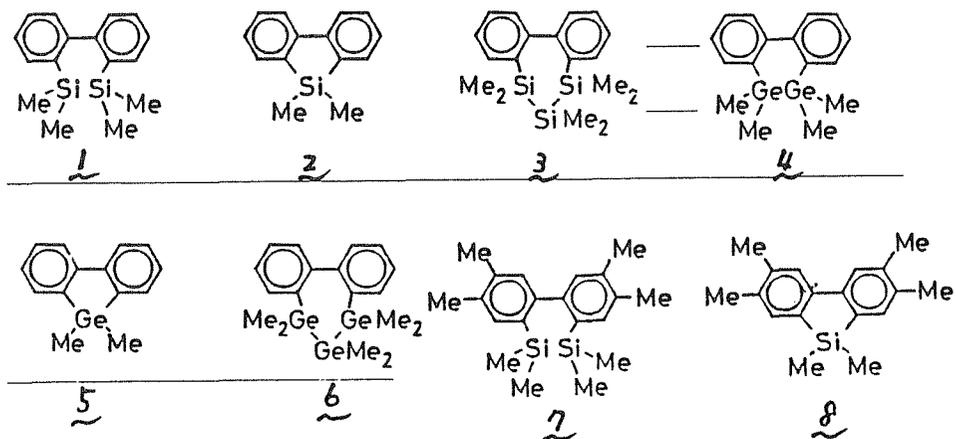
序 論

フェニルポリシラン類のSi-Si σ 結合はベンゼン核の π 系と相互作用し、その電子状態に大きな摂動を与える(σ - π 共役)。このような特異な電子構造との関連から、フェニルポリシラン類の光化学に関する数多くの研究がなされており、種々の興味深い反応が見出されている。これらの反応の機構について協奏反応、ラジカル反応など種々の説明がなされていたが、最近櫻井らはESRによるスピントラップ実験などにより、これらの反応が光励起によって生じたシリルラジカル対のかご内反応として統一的に理解しうることを示した。

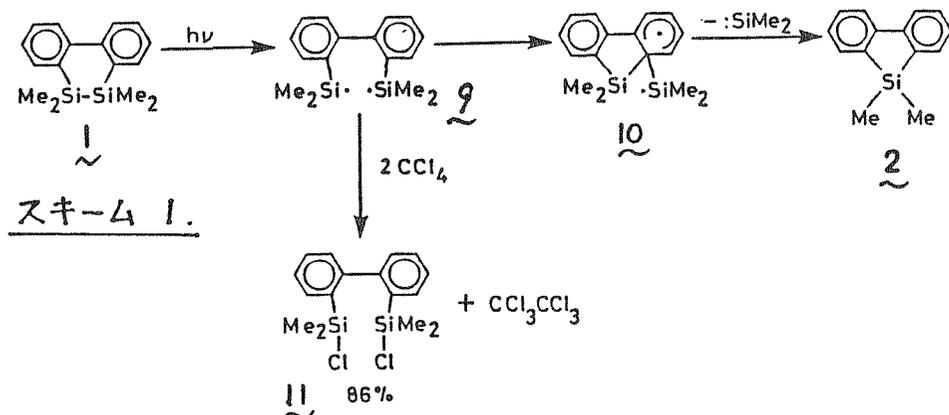
本論文の1~4章ではこのラジカル機構を踏まえて設計、構築したジベンゾジシラシクロヘキサジエン $\underline{1}$ およびその関連化合物の光化学について検討し、従来全く例を見なかったシリルビラジカル種の興味深い反応性を明らかにした。また5、6章では新しい σ - π 共役系であるアントリルポリシラン類を合成し、その特性、反応性について検討した。

第1章 ジベンゾジシラシクロヘキサジエンおよび関連化合物の光反応

2,2'-ジリチオビフェニルと1,2-ジハロジシランの反応により標題化合物 $\underline{1}$ を合成した。この時シラフルオレン、 $\underline{2}$ およびジベンゾトリシラシクロヘプタジエン $\underline{3}$ も副生した。同様の反応によりゲルマニウム類縁体 $\underline{4}$ 、 $\underline{5}$ および $\underline{6}$ 、またビフェニル環上にメチル基を持つ $\underline{7}$ および $\underline{8}$ を合成した。



$\underline{1}$ は光照射によりジメチルシリレンを放出して、 $\underline{2}$ を高収率で与えた。この時発生したジメチルシリレンはヒドロシランやオレフィンなどにより捕捉された。この反応は光励起によって生じたシリルビラジカル種、 $\underline{9}$ の分子内イプリ付加脱離反応として理解できる。 $\underline{9}$ は四塩化炭素によりジクロロ体、 $\underline{11}$ として捕捉された(スキーム1)。 $\underline{4}$ および $\underline{7}$ も同様の光反応により各々ゲルミレンおよびシリレンを放出し $\underline{5}$ および $\underline{8}$ を与えた。

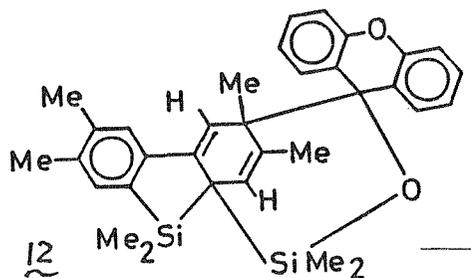


3 および 6 も光照射により金属-金属結合が開裂してビラジカル種を与える。3 の場合には、1 の場合と同質的な反応によりシリレンとジシレンを放出するが、6 の場合にはイプソ付加反応を経由せずにゲルミレンのみを放出することがわかった。

第2章 ジベンゾジシラシクロヘキサジエンとケトンの光付加反応

7 の光励起によって生じたシリルビラジカル種はケトンによって捕捉され、様々な様式の付加生成物を与えた (スキーム 2)。その付加様式はケトンの構造に大きく依存する。特にキサントンの付加体 12 は新奇な構造を持ち、またフェニルジシラン類の光反応機構との関連からも興味深いため X 線による構造解析を行った。

その ORTEP 図を Fig. 1 に示す。



スキーム 2

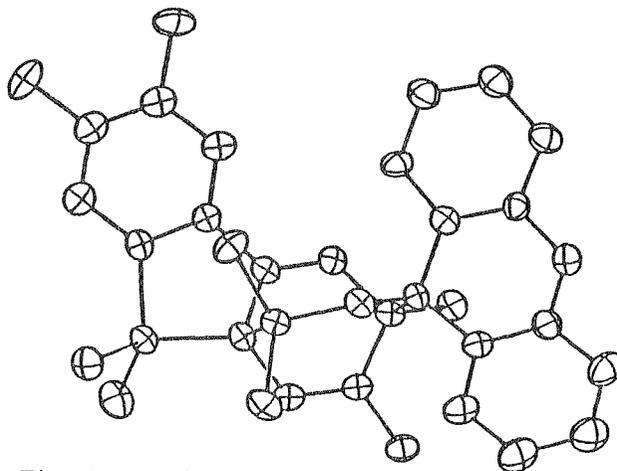
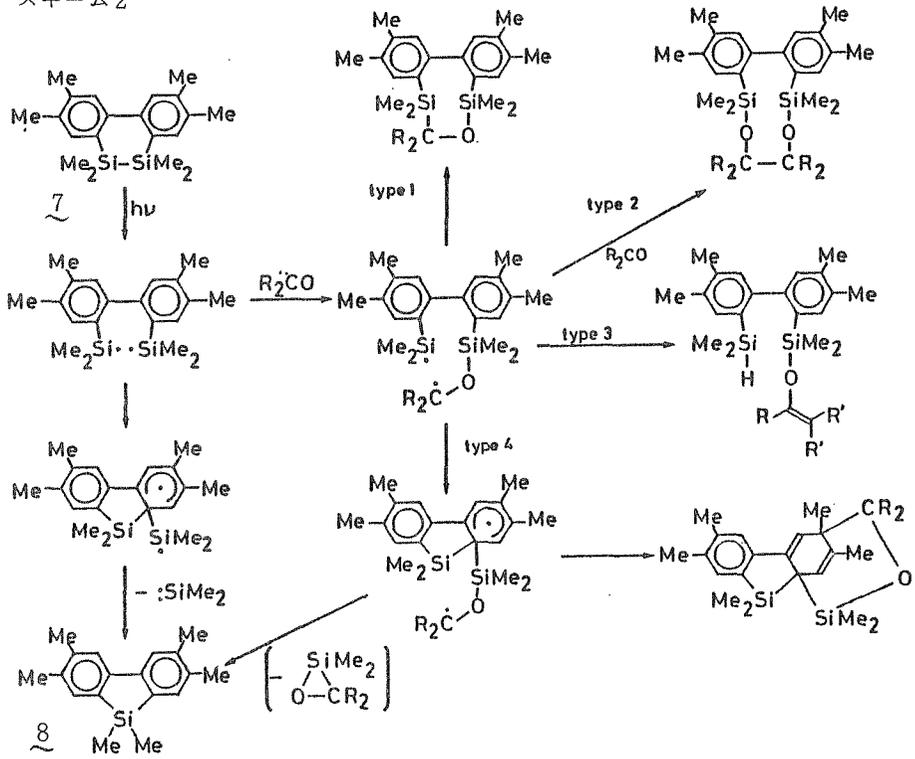
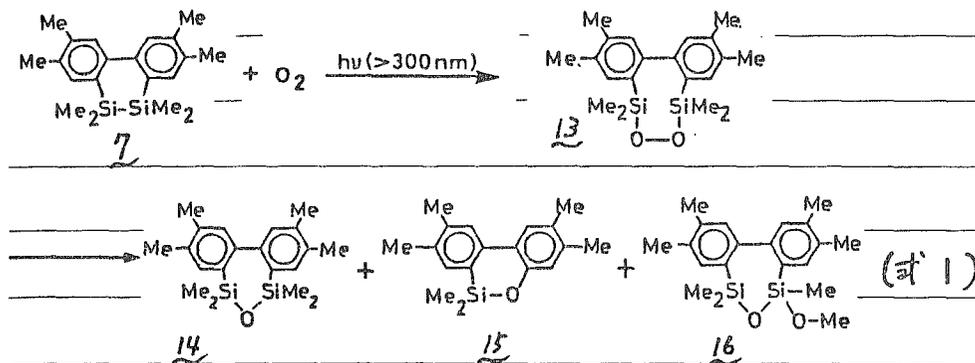


Fig. 1. 12 の結晶構造

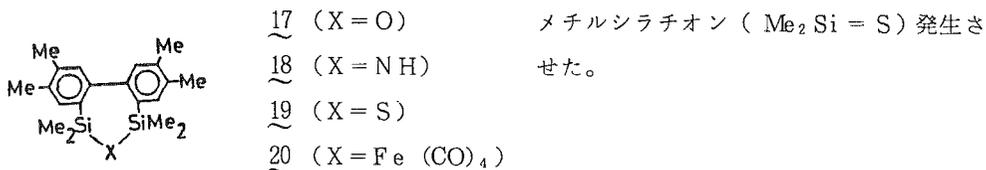
第3章 光照射下におけるジベンゾジシラシラシクロヘキサジエンの酸素による酸化反応

酸素雰囲気下，7の光分解を行い酸化生成物14，15および16を得た。これらの生成は反応中間体として環状ジシリル過酸化化物13が存在していることを示している。このことを別途合成した13の光および熱分解により検証した。



第4章 Si-X-Si 鎖架橋ビフェニル類の合成と光反応

標題化合物17，18，19および20を合成し，その光反応性を検討した。19は光照射によりジ



第5章 アントリルポリシラン類の合成と性質

種々の9-アントリルポリシラン類を合成し，その吸収およびケイ光スペクトルを測定した。アントラセンとポリシランの間の $\sigma-\pi$ 共役はフェニルポリシランにおいて見られた程，顕著ではなかった。しかしながら $\text{An (SiMe}_2\text{)}_n \text{An}$ ($\text{An} = 9\text{-アントリル基}$, $n = 1, 2, 3$)の系列において $n = 2$ の場合にのみ強いエキサイマー発光が観測された。メチレン鎖における $n = 3$ 則(平山則)がポリシラン鎖では「 $n = 2$ 」で成立したこととなり，興味深い。

第6章 ジ(9-アントリル)ジメチルシランの光分子内(4+2)付加反応

ジ(9-アントリル)ジメチルシラン類21は光照射により分子内(4+2)付加体22を与えた。22は加熱により容易に21を再生する(式2)。ゲルマニウム類縁体も全く同一の反応性を示した。ピアセチルを用いた増感実験によりこの反応は励起三重項状態からの反応であることがわかった。

21 ($\text{R} = \text{Ph}$)は同条件下光(4+2)付加体を与えないが，ESRキビティー中の光照射により23と考られるラジカル種が観測された(スキーム3)。このことは21の反応がラジカル機

論文審査の結果の要旨

坂本健吉提出の論文は、最近関心の持たれているポリシラン、とくにアントラセンやピフェニルなどのパイ系が置換して、高度にシグマ-パイ共役の発展した系の光化学について述べたもので、序論および本文6章からなっている。

第1章ではジベンゾジシラシクロヘキサジエン類の合成と光反応について述べており、反応が、ユニークな Si-Si 結合開裂と引き続くビラジカルによるものであることを明らかにし、多くの興味ある知見を得ている。中でもイプソ付加によるシリレン生成は興味深い。またゲルマニウム類縁体でも反応を行って、初めて2価の中間体ゲルミレンをスペクトル的に検出した。第2章では更にこの反応を種々のケトンに対して発展させ、ビラジカルは付加の後、ケトンの種類によって異なる多彩な反応を行うことを明らかにした。これは光化学における構造と反応性に関する貴重な知見である。

第3章では、光照射下におけるジベンゾジシラシクロヘキサジエンの酸素による酸化について、中間体の過酸化物を同定、合成するなど、詳細に研究した。また、第4章では Si-X-Si 架橋ピフェル類を多数合成して Si=X 種を発生させた。特に、Si=S 活性種を捕捉してその興味ある化学について重要な知見を得た。

第5章では種々のアントリル置換ポリシランを初めて合成し、スペクトルの性質を明らかにしている。そして、第6章ではその内のジ(9-アントリル)ジメチルシランが新規の形式の分子内 [2+4] 付加反応を行う事を見い出して、生成物の構造や反応機構について詳細に解析している。

これらの結果は、有機ケイ素化合物のみならず、一般の光化学に対して重要な寄与をなすものであり、本人が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有している事を示している。よって坂本健吉提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。