オルガノポリシランの合成, 構造および反応 II†

桜 井 英 樹*

Syntheses, Structures and Reactions of Organopolysilanes. Part II.

Hideki SAKURAI*

前号にひきつづき本号ではオルガノポリシランの物理的性質および反応について述べる。オルガノポリシランの反応としては, 合成のところでかなりの部分について述べたし, 多くは相当する官能基を有するモノシランの反応と同一であるからポリシランに特異的なものをとくに注意して述べる。なお有機ケイ素化合物の反応一般については内外の参考書を参照されたい¹⁻³⁾。

III. オルガノポリシランの物理的性質

1. IR および Raman スペクトル ポリシランの IR および Raman スペクトルは, 合成に付随して若干の化合物についての記載があるが系統的な研究は少ない⁶⁾。メチルポリシランに関しては, Stolberg と Fritz の $\text{Me}_{2n+2}\text{Si}_n$ ($n=1\sim5$) の研究がある⁷⁾。これと, $\text{Me}_{2n+2}\text{Si}_n$ ($n=6\sim12$) の IR スペクトルの結果⁸⁾とをあわせて眺めると, 岩塩領域では吸収は CH_3 と Si-C にもとづくものであるから $n>3$ のポリシランではほとんど同一のスペクトルを与えるのが分る。オクタメチルトリシラン Me_8Si_3 を例にとり, 波数 (cm^{-1}): 強度: 帰属を示すと: 2945, s ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$); 2880, m ($\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$); 1394, m (δCH_3); 1246, s ($r_{\text{s}}, \text{CH}_3$); 859, m, sh, 835, vs, 824, s, 726, ms ($\rho_{\text{si}}(\text{CH}_3)_3$); 689, ms ($\nu_{\text{as}}\text{Si-C}$); 649, m 617, s ($\nu\text{Si-C}$) の如くである。

遠赤外部の吸収スペクトルは十分研究されていないがメチルポリシランについて Si-Si の伸縮振動が表 1 のように測定されている。他の置換基を有するオルガノジシランおよび関連化合物についての Si-Si 伸縮振動は表 2 の如くであり, Si-Si 伸縮振動が $350\sim450\text{ cm}^{-1}$ の

表 1 メチルポリシランの Si-Si 伸縮振動⁷⁾ (cm^{-1})

	Me_2Si_2		Me_6Si_3		$\text{Me}_{10}\text{Si}_4$		$\text{Me}_{12}\text{Si}_5$		$(\text{Me}_2\text{Si})_6$	
	Ra	IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra	IR
symmetric	401	—	375	336	358 363		362	387	336	
asymmetric			460	452		402 413	442	401 437	467	386

表 2 種々のジシランの Si-Si 伸縮振動 (cm^{-1})

化 合 物	波 数	文 献
H_3SiSiH_3	434.5	9.10
D_3SiSiD_3	408	9.11
$\text{Cl}_3\text{SiSiCl}_3$	350	7
$\text{Me}_3\text{SiSiMe}_2\text{F}$	420	12
$\text{Me}_3\text{SiSiMe}_2\text{Cl}$	401	7
$\text{Me}_3\text{SiSiMe}_2\text{Br}$	352	7
$\text{Me}_3\text{SiSiMe}_2\text{OH}$	417	7
$\text{Me}_3\text{SiSiMe}_2\text{H}$	410	7
$(\text{Me}_3\text{SiSiMe}_2)\text{O}$	404	7
$\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$	401	7
$\text{FMe}_2\text{SiSiMe}_2\text{F}$	433	10
$\text{FMe}_2\text{SiSiMe}_2\text{Cl}$	411	10
$\text{ClMe}_2\text{SiSiMe}_2\text{Cl}$	391	7

間に存在していること, および C-Si-C 変角振動が $160\sim265\text{ cm}^{-1}$ にあることが結論された。 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ の系列のうちジシラン, トリシラン n -および *iso*-テトラシランについては最近の Feher と Fischer¹³⁾ の IR および Raman スペクトルの測定があるが, それによると Si-H 伸縮振動が $2110\sim2160\text{ cm}^{-1}$ に, Si-H 変角振動が $850\sim950\text{ cm}^{-1}$ に, また Si-Si 伸縮振動は $350\sim450\text{ cm}^{-1}$ にある。これらについての力の定数, 基準振動の計算もなされている¹⁴⁾。

その他ヘキサメチルジシラン^{15,16,17)}, ヘキサエチルジシラン¹⁸⁾, ヘキサフェニルジシラン¹⁹⁾, ヘキサシクロヘキシルジシラン²⁰⁾, などについての IR もしくは, Raman スペクトルの記載がある。しかし, なかで興味があるの

† I は有化 25 555 (1967) に掲載

* 京都大学工学部合成化学教室 (京都市左京区吉田本町)

* Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University, (Yoshida-Honmachi, Sakyo-ku, Kyoto, Japan)

はアルケニルポリシランの IR スペクトルであろう。表 3 にアルケニルシランのビニル基にもとずく吸収を示した。

表 3 アルケニルポリシランのビニル基の吸収 (cm^{-1})

化 合 物	C=C	CH	CH ₂	CH	文献
$\text{Me}_3\text{SiSiMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	1596	3045	960	1007	21
	1587	3055	945	1009	22
$\text{Me}_2\text{SiSiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	1635	3080	895	990	21
$\text{Me}_3\text{SiSiMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$	1638	3080	910	990	21
$\text{Me}_3\text{SiSiMe}_2\text{SiMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	1585	3040	942	1005	22
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SiMeCH}=\text{CH}_2$	1580	3060	934	1003	22
$\text{Me}(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$	1645	3080	910	990	21

炭素化合物および他のアルケニルシランに比べて、ビニルシラン類では C=C 伸縮振動が低波数側へ、また CH₂ 面外変角振動が高波数側へ著しく移動しているのが特長的である。これはケイ素の d 軌道とビニル基との (p→d) π 結合による C=C 二重結合の結合次数の低下によると考えられている。

2. NMR スペクトル $(\text{CH}_3)_3\text{M}-\text{M}(\text{CH}_3)_3$ (M=C, Si, Ge, Sn) についての NMR スペクトルが測定されている²³⁾。ヘキサメチルジシランのメチルプロトンの化学シフトは $9.963 \pm 0.02 \tau$ で相当する炭素化合物のものの $9.130 \pm 0.007 \tau$, よりも高磁場側にあるがテトラメチルシランよりは低い。高級メチルポリシランについては、ドデカメチルシクロヘキサシラン、テトラデカメチルヘキサシランの NMR の報告²⁴⁾ などがあるが、最近 West ら²⁵⁾ によってメチルポリシランの NMR スペクトルの系統的な研究がなされたのでその結果を表 4, 5 に記す。

表 4 メチルポリシランの NMR 化学シフト
(四塩化炭素中 10v/v%, ppm. δ)

化 合 物	末 端	2	3	4	5
$\text{Me}(\text{SiMe}_2)_n\text{Me}$ の系列					
$n=2$	0.040				
$n=3$	0.079	0.067			
$n=4$	0.089	0.109			
$n=5$	0.090	0.122	0.153		
$n=6$	0.101	0.142	0.192		
$n=7$	0.105	0.152	0.205		
$n=8$	0.097	0.135	0.189	0.205	
$n=9$	0.095	0.132	0.183	0.201	0.205
$n=10$	0.098	0.135	0.186	0.204	0.209
$(\text{Me}_2\text{Si})_n$ の系列					
$n=5$		0.135			
$n=6$		0.132			
$n=7$		0.125			

表 5 置換ジおよびトリシランの NMR 化学シフト, ppm. δ

化 合 物 ^a	化 学 シ フ ト				C_6H_5
	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{X}$	$-\text{Si}-\text{H}$	
$\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$	0.055				
$\text{HMe}_2\text{SiSiMe}_3$	0.096		0.108 ^d	3.75 ^e	
$\text{ClMe}_2\text{SiSiMe}_3$	0.148		0.435		
$\text{PhMe}_2\text{SiSiMe}_3$	0.060		0.339		7.25
$\text{O}(\text{SiMe}_2\text{SiMe}_3)_2$	0.057		0.163		
$\text{Me}_2\text{SiSiMe}_2\text{SiMe}_3$	0.097	0.087			
$\text{HMeSiSiMe}_2\text{SiMe}_3$	0.103	0.125	0.145 ^d	3.86 ^e	
$\text{ClMeSiSiMe}_2\text{SiMe}_3^b$	0.141	0.176	0.497		
$\text{PhMeSiSiMe}_2\text{SiMe}_3^c$	-0.007	0.080	0.382		7.30
$\text{O}(\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{SiMe}_3)_2$	0.067	0.082	0.178		

a : 特記なき限り試料は neat

b : 四塩化炭素中 20% 濃度

c : 四塩化炭素中 50% 濃度

d : 2 本線の中心

e : 7 本線の中心

オクタメチルトリシランを除き、ポリシランでは内側のケイ素に結合する CH₃ のプロトンは外側のケイ素のそれよりも低磁場側にある。トリシランの NMR の異常は、このものが他のさらに高級なポリシランと異なり、真中のケイ素原子に2つのトリメチルシリル基が結合しているという特殊事情によるのかもしれない。しかし分子模型を組立てると明らかなことであるが、テトラシラン以上のポリシランでは内側のケイ素上のメチル基は2個へだたったケイ素上のメチル基と近接した立体配座をとる。トリシランの真中のケイ素上のメチル基のみがこのような立体要求からまぬかれるので、NMR スペクトルの異常性はむしろこのことに起因するのであろう。

また、陰性の原子もしくは原子団が置換した時はそのケイ素上のメチル基は、低磁場側にシフトするが、その影響力は $\text{Cl} > \text{Ph} > \text{O} > \text{H}$ の順である。

フェニルペンタメチルジシランあるいは 1, 2-ジフェ

表 6 置換 1, 2-ジフェニルテトラメチルジシランおよびフェニルペンタメチルジシランの NMR スペクトル

X	Y	δ in c.p.s.*		X	δ in c.p.s.*	
		a	b		α	β
<i>p</i> -Me	<i>p</i> -MeO	-70.2	-70.2	<i>p</i> -MeO	-69.1	-83.7
H	<i>p</i> -MeO	-68.7	-69.8	<i>p</i> -Me	-68.7	-84.1
H	<i>p</i> -Me	-68.9	-69.5	<i>m</i> -Me	-68.1	-83.3
<i>p</i> -Me	<i>p</i> -Me	-70.0	-70.0	H	-67.0	-83.3
<i>p</i> -MeO	<i>p</i> -MeO	-70.6	-70.6	<i>p</i> -Cl	-67.3	-83.4
<i>p</i> -Cl	<i>p</i> -Cl	-67.8	-67.8	<i>m</i> -Cl	-66.3	-82.3
<i>p</i> -Cl	<i>p</i> -Me	-68.9	-68.9			
<i>m</i> -Cl	<i>m</i> -Cl	-66.7	-66.7			

* 四塩化炭素中シクロヘキサシラン内部標準による。なお測定は無限希釈法。

ニルテトラメチルジシランのメチルプロトンの化学シフトにおよぼすフェニル基上の置換基の効果を検討した例を表6に示す²⁶⁾。フェニルペンタメチルジシランではフェニル基上の置換基のもたらす効果は規則的であって、 α -ケイ素上のメチル基 β -ケイ素上のメチル基の両方について置換基の σ 値と化学シフトの位置との間には Hammett の関係が成立する。しかし β 位のケイ素上のメチルプロトンに対しては、事実上置換基効果はほとんどない ($\rho \approx 0$)。1,2-ジフェニルテトラメチルジシランではメチルプロトンの化学シフトは、それが結合しているケイ素上のフェニルの置換基のみに支配されるとして Hammett プロットをとると良好な直線を与える。(図1) ρ 値は -0.09 (τ) であるがこの値は置換フェニルトリ

図1 置換1,2-フェニルテトラメチルジシランのメチルプロトン化学シフトの位置と Hammett の定数との関係

メチルシランあるいは置換-*tert*-ブチルベンゼンの NMR スペクトルの ρ 値²⁷⁾ とほぼ同じである。要するに後に述べる UV スペクトルと異なり NMR スペクトルではジシランでも特別なことは観察されない。

NMR スペクトルに興味あることの1つは、ケイ素上の置換基の相対電気陰性度の問題であろう。メチルジシラン $\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{SiH}_3$ で真中の SiH_2 基のプロトンは (2.23 ppm, δ) SiH_3 (1.73 ppm) よりも低磁場側へシフトする²⁸⁾。メチル基は電子吸引力性基として作用しているのがあるが、($\delta \text{SiH}_3 - \delta \text{SiH}_2$) の値 -0.50 ppm は $\text{Si}_2\text{H}_5\text{Br}$ のもの (-0.71 ppm) と大きさおよび符号が同一である。この低磁場側へのシフトが単なる誘起効果によるかあるいは異方性効果、もしくは関連した他の効果によるかは不明ではあるが、このシフトの変化が最近決められたメチル基の電気陰性度 2.64²⁹⁾ あるいは Br のそれ (2.8) と

平行関係にあるのは興味深い。(Hの電気陰性度 2.1)。ビニル置換ポリシラン²²⁾や他の陰性置換基を有するポリシランの NMR²⁵⁾の報告、あるいはジシランの HSiSiH や $\text{Si}^{28}\text{-H}$ の J 値の相当するエタン誘導体の値との比較検討^{30,31)}がなされたが、一般に有機ケイ素化合物では H, ハロゲン, O, N などの置換基のそれが置換しているケイ素上のメチル基の化学シフトに及ぼす影響は、その置換基の相当する炭素化合物における影響よりも小さい。これを説明するため、置換期の $(p-d)\pi$ 結合の生成による back bonding により相殺されるのだという考え^{23,32~34)}が提出されたが必ずしも簡単ではないようである³⁵⁾。

3. ESR スペクトル ケイ素中心遊離基の ESR スペクトルについてはまだ報告はないがアニオン遊離基についての知見がある。

一般に十分低い最低空準位 π 軌道を有する分子では、アルカリ金属と接触させることで一電子移動が起り、アニオン遊離基が生成することはよく知られている。ところで、ドデカメチルシクロヘキサシランなどアルキルポリシランでは低い d -軌道が存在し、これが電子受容軌道として働くであろうと考えられる。実際 $(\text{SiMe}_2)_6$ を THF-DME (2:1) に溶解し、Na-K と -95°C で処理すると青緑色の常磁性の液体が得られる。 -75°C で約 19 本の等間隔 (0.11 gauss の線巾, 0.53 gauss の間隔) の ESR スペクトルが得られた³⁶⁾。この化合物では等価のメチル基が 12 個あるからプロトンとの hfs は 37 本あるはずである。しかし観測された 19 本のシグナルの強度は 11:14:39:53:80:95:100:95:79:56:35:12:9 であって、これは 37 本線の真中の部分に相当するからアニオン遊離基が生成している十分な証拠となる。不對電子を受容する反結合性軌道としてはケイ素の 3d 軌道による $(d-d)\pi$ 結合か δ 結合のどちらかであると考えている。なお West らはデカメチルシクロペンタシラン $(\text{SiMe}_2)_5$ およびテトラデカメチルシクロヘプタシラン $(\text{SiMe}_2)_7$ の合成にも成功し、そのアニオン遊離基の ESR スペクトルを測定したというからその結果の報告に興味が持たれる。

アニオン遊離基のうち、置換ベンゼンについては移動する電子がベンゼンの反結合性の軌道のうち、全対称(S)あるいは反対称(A)軌道のどちらに入るかが興味の一つである。そこでフェニルトリメチルシランと *tert*-ブチルベンゼンの ESR スペクトルを比較すると³⁷⁾、大きな差があるのに気がつく。得られたアニオン遊離基の hfs 定数をつぎに示す。CMe₃ 基は電子供与性であるから *tert*-ブチルベンゼンアニオン遊離基の不對電子は A 軌道を占める。これに対し、SiMe₃、GeMe₃ は電子吸引

性で反結合性軌道のうちS軌道が低いエネルギーを有しこれに電子が移動することが分る。これらの置換基の振動による両軌道のエネルギー準位の差は小さく、 SiMe_3 、 GeMe_3 の振動が(p→d)π結合を含むかどうかはすぐには結論できない。しかし、フェニルトリメチルシランではとくにメチル基のhfsが大きいのでケイ素とフェニル基との間にはより有効なπ結合ができていると考えてもよいだろう。

以上のことからベンゼンの反結合性軌道とd軌道の相互作用がより大きいと考えられる。フェニル置換ポリシランのESRスペクトルは興味深い。フェニルペンタメチルジシラン、*p*-ビス(ペンタメチルジシラニル)ベンゼンなどを含む有機化合物のESRはSolodovnikovおよびChernyshevによって測定されている^{38,39)}が、原報を手に入れておらず詳細は不明である。

4. UV スペクトル フェニル置換有機金属化合物のUVスペクトルは、ある意味で正常で、特異な挙動を示すものは少ない。例えば、テトラフェニルシランでは、第1および第2吸収帯でもベンゼンと同一の形を示し、第2吸収帯の形もほぼ同一(同一の振動微細構造)である。ケイ素とフェニル基の相互作用は小さくベンゼンのスペクトルは極くわずかに振動を受けるに過ぎない⁴⁰⁾。LaPagliaによればC、Si、Ge、SnおよびPbのテトラフェニルの第2吸収帯の分子吸光係数はいずれもほぼ1000で、4つのフェニル基が独立であるとして期待される値である。BowdenとBraudeの研究によっても⁴¹⁾、ともかくモノシランではフェニル基とケイ素の相互作用はきわめて小さいということが結論される。

ポリシラン類のUVスペクトルの最初の例としてHagueとPrince⁴²⁾は Ph_3MMPH_3 (M=Si, Ge, SnおよびPb)が240~250 mμ付近に強い吸収(ε=30,000~33,900)を示すことを報告した。ヘキサフェニルジシランはλ_{max}=246.5 mμ, ε=32,600に吸収があり、これをSi-Si結合を通してのフェニル基間の相互作用に基づく吸収であるとした。しかしわれわれ⁴³⁾は各種のフェニルおよびビニル置換ポリシランのUVスペクトルを測定した結果 PhSiSi (あるいは $\text{CH}_2=\text{CH-SiSi}$)がこのような吸収を起すのに必要な単位であることを結論した。すなわち、ヘキサメチルジシラン(197.1~199.5 mμ)およびベンゼン(203.5 mμ)は210~240 mμに吸収極大はないが、ペンタメチルフェニルジシランは231 mμ(ε=10,900)に吸収極大を示し、ベンゼン環へのペ

ンタメチルジシラニル基の導入で28 mμにもおよぶ長波長シフトを起す。しかし、1,2-ジフェニルテトラメチルジシランでは吸収極大は238.0 mμで、2つめのフェニル基の導入による長波長シフトは7 mμに過ぎない。しかし、吸収強度は、18,500 というように著しく増大する。これらのことから上述の結論を導いたのであるが、その後この考えはHagueとPrinceら^{44,45)}によってもまたGilmanら^{46,47)}によっても独立に結論されるに至った。

一方フェニル基やビニル基などのπ電子系を有しないメチルポリシラン、 $\text{Me}(\text{SiMe}_2)_n\text{Me}$ もまたnが大きくなると200~270 mμに大きな吸収があることが明らかになり⁴⁷⁾ポリシランのUVスペクトルの研究は興味ある分野になった。表7および表8に、今までに報告されたポリシランのUVスペクトルのλ_{max}とεを記す。(なお表7,表8は、当研究室玉尾皓平氏の作製したものに負う所が大きい。)

表7 π電子系に置換したポリシランのUVスペクトル

化 合 物	λ _{max} (mμ)	ε	文 献
1. フェニル置換ポリシラン			
$\text{PhMe}_2\text{SiSiMe}_3$	230.0	4,900	44, 45
	230.0	11,200	47
	231.0	10,900	43
$\text{Ph}_2\text{MeSiSiMe}_3$	230.5	16,500	47
$\text{PhMe}_2\text{SiSiMe}_2\text{Ph}$	236.0	18,200	46, 47
	237.5	16,400	44, 45
	238.0	18,500	43
$\text{Ph}_3\text{SiSiMe}_3$	234.0	19,300	47
	236.0	18,400	44, 45
$\text{Ph}_2\text{MeSiSiMe}_2\text{Ph}$	237.0	21,300	47
$\text{Ph}_3\text{SiSiMe}_2\text{Ph}$	239.0	23,800	47
$\text{Ph}_2\text{MeSiSiMePh}_2$	239.0	25,500	43
	240.0	25,900	47
$\text{Ph}_3\text{SiSiMePh}_2$	242.0	28,200	47
$\text{Ph}_3\text{SiSiPh}_3$	246.5	32,600	47
$\text{PhMe}_2\text{SiSiMe}_2\text{SiMe}_3$	{221.3 240.0}	{13,000 15,400}	43
$\text{PhMeSi}(\text{SiMe}_2)_2$	243.0	13,000	43
	243.0	11,500	48
$\text{Ph}(\text{SiMe}_2)_3\text{Ph}$	243.0	18,900	46
	243.0	19,500	48
$\text{Ph}(\text{SiMe}_2)_4\text{Ph}$	250.5	21,500	46
$\text{Ph}(\text{SiMe}_2)_5\text{Ph}$	257.5	24,900	46
$\text{Ph}(\text{SiMe}_2)_6\text{Ph}$	265.0	30,500	46
$\text{Ph}(\text{SiPh}_2)_3\text{Ph}$	255	32,200	48
$\text{Ph}(\text{SiPh}_2)_4\text{Ph}$	{255(shoulder) 288}	{32,800 22,800}	49
$\text{Ph}(\text{SiPh}_2)_5\text{Ph}$	{250(shoulder) 296.5}	{36,300 27,300}	49
$\text{Ph}(\text{SiPh}_2)_6\text{Ph}$	{255(shoulder) 312}	{38,300 30,800}	49
$\text{Ph}(\text{SiPh}_2)_7\text{Ph}$	{255(shoulder) 324}	{48,300 38,000}	49
2. 置換フェニルジシラン			
$(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)_2\text{Me}_2\text{SiSiMe}_2\text{Ph}$	238.5	21,100	50
$[(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)_2\text{Me}_2\text{Si-}]_2$	239.0	24,900	50
$[(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_2\text{Me}_2\text{Si-}]_2$	242.0	32,600	50

化 合 物	$\lambda_{\max}$ (m μ)	ϵ	文 献
(<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄)Me ₂ SiSiMe ₂ Ph	241.0	25,800	50
(<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄)Me ₂ SiSiMe ₂ (C ₆ H ₄ Me- <i>p</i>)	241.5	28,200	50
[(<i>p</i> -ClC ₆ H ₄)Me ₂ Si-] ₂	242.5	28,000	50
	241.5	28,300	51
(<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄)Me ₂ SiSiMe ₂ (C ₆ H ₄ Cl- <i>p</i>)	242.5	32,100	8
PhMe ₂ SiSiMe ₂ (C ₆ H ₄ Cl- <i>p</i>)	241.0	25,400	8
(<i>p</i> -MeC ₆ H ₄)Me ₂ SiSiMe ₂ (C ₆ H ₄ Cl- <i>p</i>)	240.5	24,600	50
[(<i>p</i> -BrC ₆ H ₄)Me ₂ Si-] ₂	244	32,300	51
[(<i>p</i> -Me ₃ SiC ₆ H ₄)Me ₂ Si-] ₂	245	30,300	51
[(<i>p</i> -Me ₂ NC ₆ H ₄)Me ₂ Si-] ₂	274	50,600	51
3. 過ハロゲンフェニル置換ポリシラン			
Cl ₃ C ₆ (SiMe ₂) ₂ C ₆ Cl ₅	216	90,700	51
Cl ₃ C ₆ (SiMe ₂) ₃ C ₆ Cl ₅	213	105,000	51
Cl ₃ C ₆ (SiMe ₂) ₄ C ₆ Cl ₅	217	106,000	51
Cl ₃ C ₆ (SiMe ₂) ₅ C ₆ Cl ₅	216.5	108,000	51
Cl ₃ C ₆ (SiMe ₂) ₆ C ₆ Cl ₅	216	110,000	51
F ₃ C ₆ (SiMe ₂) ₅ C ₆ F ₅	208	21,300	51
	221	15,700	
	239	14,700	
4. ビニル置換ポリシラン			
(CH ₂ =CH)Me ₂ SiSiMe ₃	223.2	5,200	43
[(CH ₂ =CH)Me ₂ Si-] ₂	227.0	9,790	43
	225.0	7,900	47
(CH ₂ =CH)Me ₂ SiSiMe ₂ SiMe ₃	218.0(shoulder)		
	237.0	6,760	22
(CH ₂ =CH)MeSi(SiMe ₃) ₂	221.0(shoulder)		22
	238.0	6,090	
[(CH ₂ =CH)Me ₂ SiSiMe ₂ -] ₂	243.5	14,000	47
5. 分岐ポリシラン			
(Ph ₃ Si) ₃ SiH	240	41,900	48
(PhMe ₂ Si) ₃ SiH	237	30,200	48
(Me ₃ Si) ₃ SiPh	241	13,200	48
6. フェニル置換環状ポリシラン			
(SiPh ₂) ₄	{ 234 270	64,500 35,000	49
(SiPh ₂) ₅	251(shoulder)	60,000	49
(SiPh ₂) ₆	248(shoulder)	60,000	49
(Ph ₂ Si) ₄ SiMe ₂	249(shoulder)	41,000	49
(Ph ₂ Si) ₅ SiMe ₂	250(shoulder)	56,800	49
(Ph ₂ Si) ₅ Si(CH ₂) ₃	250(shoulder)	50,300	49

表 8 π 電子系と結合していないポリシランの UV スペクトル

化 合 物	$\lambda_{\max}$ (m μ)	ϵ	文 献
1. Me(SiMe ₂) _n Me 系列			
<i>n</i> =2	197.1~199.5	8,500~7,230	47
<i>n</i> =3	215.0	9,020	47
<i>n</i> =4	235.0	14,700	47
<i>n</i> =5	250.0	18,400	47
<i>n</i> =6	{ 220.0(shoulder) 260.0	14,000 21,100	47
<i>n</i> =7	{ 233.0 266.5	14,000 23,000	47
<i>n</i> =8	{ 215.0(shoulder) 240.5 272.5	29,000 18,000 38,000	47
<i>n</i> =10	{ 215.0(shoulder) 230.0(shoulder) 255.0(shoulder) 279.0	28,200 21,000 24,600 42,700	47

化 合 物	$\lambda_{\max}$ (m μ)	ϵ	文 献
<i>n</i> >12	288		53
2. H(SiMe ₂) _n H 系列			
<i>n</i> =2	198.0	2,033	54
<i>n</i> =3	218.0	6,841	54
<i>n</i> =4	235.5	12,250	54
<i>n</i> =5	{ 214.0 249.0	9,440 13,590	54
<i>n</i> =6	225.0	11,150	54
	257.5	19,456	
3. H(SiMe ₂) _n Cl 系列			
<i>n</i> =2	194.0	2,770	54
<i>n</i> =3	217.5	7,150	54
<i>n</i> =4	235.0	13,340	54
<i>n</i> =5	{ 215.0 249.5	8,770 16,380	54
<i>n</i> =6	{ 225.0 258.0	11,900 21,807	54
4. Cl(SiMe ₂) _n Cl 系列			
<i>n</i> =2	204.0	3,228	54
<i>n</i> =3	219.0	8,610	54
<i>n</i> =4	235.0	17,426	54
<i>n</i> =5	{ 214.0 250.0	9,906 19,532	54
<i>n</i> =6	{ 225.0 259.0	11,091 23,250	47, 54
5. MeO(SiMe ₂) _n OMe 系列			
<i>n</i> =2	200 以下	—	55
<i>n</i> =3	222	6,300	55
<i>n</i> =4	238	12,000	55
<i>n</i> =5	250	18,000	55

これらのスペクトルの完全な解釈には若干の時日が必要であろう。われわれはこのスペクトル、とくにフェニル置換ポリシランのスペクトルの本質をさらに検討するために表 9 の化合物を合成してその UV スペクトルを測定した。元来、ケイ素原子の及ぼす電子的な効果としてはケイ素の、炭素より陽性であるという理由による電子供与性の誘起効果と、空の 3d 軌道を有するということによる電子吸引性の共鳴効果がある。

表 9 若干のフェニル置換シランの UV スペクトル

化 合 物	$\lambda_{\max}$, m μ	$\epsilon \times 10^{-4}$
C ₆ H ₅ SiMe ₃	211.0	1.00
C ₆ H ₅ SiMe ₂ SiMe ₃	231.0	1.08
<i>p</i> -Me ₃ SiC ₆ H ₄ SiMe ₃	226.0	1.79
<i>p</i> -Me ₃ SiC ₆ H ₄ SiMe ₂ SiMe ₃	239.0	1.80
<i>p</i> -Me ₃ CC ₆ H ₄ SiMe ₂ SiMe ₃	233.0	1.86
<i>p</i> -Me ₃ SiSiMe ₂ C ₆ H ₄ SiMe ₂ SiMe ₃	248.0	2.45
<i>m</i> -Me ₃ SiSiMe ₂ C ₆ H ₄ SiMe ₂ SiMe ₃	231.0	2.44

2 個以上のケイ素の連結によって d π 軌道のレベルは低下する。d π 軌道は π 電子系との相互作用を行うがこのとき反結合性軌道との相互作用の方が結合性軌道との相互作用よりも大きい。これは d π 軌道のレベルがこれら結合性、反結合性両軌道のレベルよりも高いからである。したがってフェニルシランでは最低空準位軌道に対する

シリル基の相互作用が問題になる。シリル基の置換によりベンゼンの最低空準位軌道の縮重はとけて全対称軌道のレベルが低下するであろう。この考えは ESR スペクトルの所で述べた。もしこのことが事実なら *p*-ビス(ペンタメチルジシラニル) ベンゼンではこの全対称軌道のレベルはさらに低下するであろう。そしてこの準位への電子遷移である吸収スペクトルはさらに長波長へシフトするであろうと考えられた。表9に示されるようにこの予想は当たっているようである。*m*-ビス(ペンタメチルジシラニル) ベンゼンでは軌道の対称性からフェニルペンタメチルジシランよりレベルの低下するとはなく $\lambda_{\max}$ は同一である。但し、遷移の確率は増大する。

ポリシラン鎖による吸収は恐らく、ケイ素-ケイ素の結合電子を含むのであろう。場合によっては前述の (*p*→*d*) π 結合にもとずくものと独立に観測される。また末端の置換基、とくに *np* 電子の存在にはほとんど影響されない。これらのことを基にしてポリシランの UV スペクトルを解釈するのは、これらの化合物の電子状態と関連して興味深い問題である。

5. ケイ素-ケイ素結合の結合エネルギーなど ケイ素を含む結合の結合エネルギーは多くの化合物について求められている。SiSi 結合については化学的な事実から、相当する C-C 結合よりもむしろ安定であろうと考えられていたが、従来報告されていた値は、C-C の結合エネルギーをはるかに下まわるものであった。すなわちジシランの熱分解反応の活性化エネルギーから求められた 51 kcal mol^{-1} である。表 10 に Ebsworth の著書⁵⁶⁾から引用した第IV族元素化合物の性質をかかげた。しかし近年この Si-Si 結合エネルギーについては各方面から検討が加えられている。

Connor ら⁵⁷⁾ および Hess ら⁵⁸⁾ はそれぞれ Me_3SiX ($\text{X}=\text{Me}_3\text{Si}, \text{H}, \text{Me}, \text{Et}, \text{Cl}$) の出現電圧を測定してい

表 10 水素化合物 M_2H_6 の性質

	C	Si	Ge	Sn
MM結合エネルギー (Kcal)	83	51	45	39 (ただし Me_2Sn_2)
MMの結合距離 Å				
(a) Observed	1.536	2.32 ± 0.03	2.41 ± 0.02	
(b) Calculated	1.54	2.34	2.44	2.80
MMの力の定数				
(a) Obs., md/Å	4.6	1.7	1.3 (Me_2Ge_2)	1.0(Me_2Sn_2)
(b) Predicted	4.1	1.9	1.8	1.2
mp °C	-183	-132.5	-109	dec., at
bp °C	-89	-15	-29	room temp.

表 11 Me_3SiX の出現電圧と結合エネルギー差

Me_3SiX の X	A.P (Me_3Si^+), ev		$\Delta D = D(\text{Me}_3\text{SiX}) - D(\text{Me}_3\text{Si-SiMe}_3)$ kcal, mol ⁻¹	
	ref. 57	ref. 58	ref. 57	ref. 58
Me_3Si	10.0 ± 0.1	10.69 ± 0.04	0	0
H	10.7 ± 0.1	10.78 ± 0.07	+15	+2
Me	10.5 ± 0.1	10.63 ± 0.13	+10	-1
Et	10.3 ± 0.1	10.53 ± 0.09	+6	-3
Cl	11.5 ± 0.2	12.40 ± 0.06	+33	+40

るがそのうち若干の値と、相対結合エネルギーを表 11 に示す。これらの値から Hess らは、生成熱の計算を基にして $D(\text{Me}_3\text{Si-SiMe}_3)$ を 86 kcal mol^{-1} と見つかった。この値は従来のもよりかなり大きい。Connor らはこれを大きく過ぎるとしてヘキサメチルジシランの熱分解を行い、活性化エネルギーとして $58 \pm 4 \text{ kcal}$ ($0.1 \sim 1 \text{ mmHg}$, $650 \sim 710^\circ\text{C}$, トルエンをキャリアに用いる。) および $49 \pm 6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($10^{-5} \sim 10^{-3} \text{ mmHg}$, $670 \sim 750^\circ\text{C}$ molecular flow system, 直接質量分析計に生成物を送り込む) の値を得て、これを $D(\text{Me}_3\text{Si-SiMe}_3)$ とした。しかし、Connor らの値は熱分解の温度が少し高過ぎるため、ジシランの単分子分解の活性化エネルギーを正確に現しているかどうか問題である。Davidson と Stephens-on^{59a)} は、エチルペンタメチルジシランの 545°C 以下の温度、 $0.1 \sim 0.7 \text{ mmHg}$ での熱分解を行って活性化エネルギーを $69 \pm 2 \text{ kcal}$ とみつかった。このときの反応はつぎの如くである。

トリシランとテトラシランの生成は一次速度式で表わされ、この活性化エネルギーが $69 \pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$ である。このときの Arrhenius A-因子は 10^{13} と $10^{13.5} \text{ sec}^{-1}$ の間で単分子分解として妥当な値である。なおこのとき

の反応でヘキサメチルジシランと1,2-ジエチルテトラメチルジシランが生成することが期待できるが、そのようなことはなかった。彼らはこの活性化エネルギーを $D(\text{Me}_3\text{SiSiMe}_2)$ として用い Connor らの出現電圧の値と組合せて、 $\text{Me}_3\text{Si-X}$ の解離エネルギーを計算した。この値と Hess らの値、および Steele ら⁶⁰⁾ が求めた、 $D(\text{X}_3\text{Si-R})$ ($\text{X}=\text{H}, \text{Cl}$: 出現電圧と生成熱とから求めたもの) の値をまとめて表 12 に示す。

表 12 ケイ素を含む若干の結合の結合エネルギー
D(R₃Si-X), kcal. mol⁻¹

X	Me ₃ Si-X ⁵⁸⁾	Me ₃ Si-X ⁵⁹⁾	H ₃ Si-X ⁶⁰⁾	Cl ₃ Si-X ⁶⁰⁾
H	88	84	94	93
CH ₃	85	79	86	93
C ₂ H ₅	83	75	89	95
CH(CH ₃) ₂	84		79	80
C(CH ₃) ₃	83		65	76
Si(CH ₃) ₃	86	69		
OSi(CH ₃) ₃	194			
OCH ₃	127			
F	193			
Cl	126	102		106
Br	86			
N(C ₂ H ₅) ₂	131			

Davidson と Stephenson^{59b)} はさらに最近 Me₃SiSiMe₃ と Me₃SiSiMe₂Et の出現電圧を測定し直し 10.0 eV の方が正しいと主張している。この値と彼らの D(Me₃Si-SiMe₂Et) からトリアルキルシリル遊離基のイオン化ポテンシャルを計算すると、Me₃Si (7.0 eV), EtMe₂Si (6.6 eV) となって相当する炭素類似体である Me₃C (7.42 eV) および EtMe₂C (7.12 eV) のものより低い。このことは有機ケイ素化合物におけるイオン反応の重要性を反映しているようで興味深い。

その他 Si_n H_{2n+2} (n=1~4) の燃焼熱の測定^{61, 62)} や各種アルキルおよびフェニル置換第IV族化合物の燃焼熱を測定して生成熱、結合エネルギーを算出した報告⁶³⁾ (結合エネルギーはそれぞれ、Si-Si, 70±10; Ge-Ge, 64±5; Et₃Sn-SnEt₃, 50±10; Ph₃Sn-SnPh₃, 30±15 kcal. mol⁻¹ など) がある。

Si-Si の結合距離はジシラン、ヘキサクロルジシランおよびヘキサメチルジシランについて電子線回折で求められており、それぞれ 2.32±0.03, 2.32±0.06 および 2.34±0.10 Å である^{64, 65)}。これはほぼケイ素単体における値と同じである。

Petro と Smyth⁶⁶⁾ は 1,1,2-トリフェニル-1,2,2-トリ-p-トリルジシラン, 1,1,1-トリフェニル-2,2,2-トリ-p-トリルジシランおよび 1,1,1-トリフェニル-2,2,2-トリルメチルジシランの双極子能率を測定して、それぞれ 0.80, 0.77 および 0.64 D の値を報告している。結合能率の計算には若干の任意性があるが、C₆H₅⁻+Si=0.84, p-CH₃-C₆H₄⁻+Si=0.25 D であるとした。また林⁶⁷⁾ は 1,2-ジクロルテトラメチルジシランの双極子能率として 1.75±0.1 D (四塩化炭素中) および 1.35±0.5 D (ベンゼン中) の値を得ている。そして IR および Raman スペクトルの結果ともあわせ、この分子が固体では Cl

...Cl に関しトランス形であるが、液体および気体においては Si-Si 軸のまわりでゆるやかなねじれ振動をしているものと結論している。

なおケイ素化合物の電子状態に関して理論的な取扱いは少ないが、加藤らによって SiH_nR_{4-n}, SiH_nCl_{4-n}, SiR_nC_{4-n}, (SiH₂)_n などの拡張 Hückel 法による電子状態の計算が報告された⁶⁸⁾。これらの化合物では Si-Si を除き Si^{δ+}-X^{δ-} のように分極している。Si は常に陽電荷を帯びているが、最高被占準位の電子分布も Si-X 結合の X に大きく偏り、最低空準位では逆に Si に偏っている。Si-Si 結合は (SiH₃)₂, (SiH₂)₃, (SiCl₃)₂ などの化合物では全く二重結合性を示さないという。

IV. オルガノポリシランの反応

オルガノポリシランの反応の若干について、とくに合成に付随したものについては、前回すでに述べた。本章では少し重複するが、反応のタイプを述べ、反応例および反応機構などについて述べる。なお反応機構については充分検討されたものは少ないので、筆者の見解を多くつけ加えたことをあらかじめお断りする。

1. ハロゲンによるケイ素-ケイ素結合の切断 オルガノジシランの Si-Si 結合は、比較的低温で、ハロゲンと反応して切断される^{69, 70)}。

ヘキサメチルジシランは -20°C で激しく塩素と反応する。時として発火する。また臭素とも 0°C で激しく反応するが、この反応はヘキサオルガノジシランの Si-Si 結合の定性反応として利用することができる。ヨウ素とは、はるかに穏やかに反応するが、加熱によって反応を完結することができる。アルキル基をハロゲンあるいはアルコキシ基などで置換すると反応は著しく遅くなる⁷¹⁾。表 13 に若干のオルガノジシランとハロゲンとの反応の速度定数を示したが、反応はジシランとハロゲンの両者について一次であった。電子吸引性の置換基の導

表 13 若干のジシランとヨウ素および臭素との
反応速度 (30°C)

化 合 物	ハロゲン	k ₂ × 10 ⁴ (l. mol ⁻¹ . sec ⁻¹)
Me ₃ SiSiMe ₃	I ₂	6.35
Et ₃ MeSiSiMeEt ₂	I ₂	4.93
n-PrMe ₂ SiSiMe ₃	I ₂	6.93
ClMe ₂ SiSiMe ₃	I ₂	0.7
ClMe ₂ SiSiMe ₂ Cl	I ₂	非常に遅い
Et ₃ MeSiSiMeEt ₂	Br ₂	3880 (25°C)
ClMe ₂ SiSiMe ₂	Br ₂	970
ClMe ₂ SiSiMe ₂ Cl	Br ₂	59

入によって反応速度が低下するところから、ハロゲンによる Si-Si 結合の親電子攻撃が考えられている。

ハロゲンを置換することによって反応性が低下することをたくみに利用して、選択的に若干のハロゲンポリシランが合成された。典型的な例は、つぎのようなブロムペンタメチルジシランの合成である⁷²⁾。

すなわち、オクタメチルトリシランに 1 当量の臭素を作用させるとブロムペンタメチルジシランとトリメチルブロムシランをよい収量で与える。ブロムペンタメチルジシランはオクタメチルトリシランに比べ臭素に対する反応性が遙かに低下するので 1 当量の臭素では切断がこれ以上進まない。つぎも同様の例である。

メチルポリシランを過剰量の臭素と四塩化炭素中室温で反応させると、すべての SiSi 結合が切断されるから、SiSi 結合の定量にも用いられる⁷⁵⁾。

2. ハロゲン化水素によるケイ素-ケイ素結合の切断
ヘキサメチルジシランは 200°C 以下の温度では塩化水素に対して安定であるが、より高温では Si-Si が切断されてほぼ 1:1 の割合でトリメチルクロルシランと、トリメチルシランを与える⁷⁵⁾。1:1 混合物の収量は 350°C

で 15%, 450°C では 54% であった。この反応もジシランのメチル基を塩素で置換すると遅くなる。つぎの例は切断の方向がおもしろい⁷⁵⁾。

しかしこの結果は、クロルペンタメチルジシランの分極の方向から考えて、むしろ逆のように思われる。直接法によるメチルクロルジシラン合成の際の高沸点残渣のうち、Si-Si 骨格を有する部分 (bp. 145~155°C) (以下ジシラン留分という) は $\text{Me}_3\text{Cl}_2\text{Si}_2$ と $\text{Me}_2\text{Cl}_2\text{Si}_2$ の混合物であることは前回すでに述べた。このジシラン留分に 450~700°C で HCl を作用させると、主として MeSiCl_3 , Me_2SiCl_2 および MeSiHCl_2 からなる混合物が得られる⁷⁶⁾。

環状ポリシラン $(\text{Me}_2\text{Si})_6$ は鎖状ポリシランより遙に

容易に HCl と反応するようである。すなわち、沸とうしているジクロルメタン、キシレンもしくは *o*-ジクロルベンゼン中で、 $(\text{Me}_2\text{Si})_6$ に HCl を作用させると、 $\text{H}(\text{Me}_2\text{Si})_n\text{Cl}$ と $\text{Cl}(\text{Me}_2\text{Si})_n\text{Cl}$ ($n=1\sim6$) からなる混合物を得る⁷⁷⁾。溶剤をかえたり、オートクレーブを用いたりすると生成物の混合物が変化するので、この種の化合物の合成法として利用される。

3. 陽性ハロゲン試薬および金属塩などによるケイ素-ケイ素結合の切断
N-ブロムスクシンイミド、(NBS), 次亜塩素酸-*t*-ブチルあるいは塩化スルフルルなどはいわゆる陽性ハロゲン試剤であって、有機化合物のハロゲン化の試剤としてよく用いられている。通常ハロゲン化は、光により、あるいは過酸化ベンゾイルなどの遊離基反応開始剤によって反応が開始される遊離基機構で進行する。しかしヘキサメチルジシランにこれらの試剤を働かせると Si-Si 結合はいちぢるしく切断される。NBS では切断生成物のみしか得られなかった⁷⁸⁾。

このとき遊離基機構の臭素化で期待される (ブロムメチル) ペンタメチルジシランは得られなかった。同様にフェニル置換ジシランも切断反応のみを行う。

[] の化合物は単離されず、分解生成物として得られた。この反応は遊離基機構でなく $\text{PhMe}_2\text{SiSiMe}_3$ の反応で見られる配向性などからつぎの如き 4 中心型遷

移状態を通るのであろう。同様に $\text{MeEt}_2\text{SiSiEt}_2\text{Me}$ も MeEt_2SiBr (83%) と $\text{MeEt}_2\text{SiN}(\text{COCH}_2)_2$ (70%) を与える⁷⁹⁾。もっとも NBS による臭素化のとき、スクシンイミド遊離基が連鎖担体として働くのではないことが最近示されている^{80, 81)}。すなわち、実際の連鎖担体は臭素原子で、NBS は臭素を低濃度で生成する役割を果たすのみであるという。したがってこのようにして生成した臭素によっても Si-Si 結合は切断されるが、上の配向性から考

えるとやはり4中心型の機構が妥当であろう。

次亜塩素酸-*n*-ブチル⁸²⁾あるいは塩化スルフル⁸³⁾によるヘキサメチルジシランの塩素化では目的とするクロルメチル化合物が得られたが、Si-Si結合の切断も著しい。単純な遊離基連鎖機構を含むと考えられる反応ではSi-Si結合は切断しないから⁸⁴⁾少なくとも切断はイオン反応機構であろう。

R=CH₃, X-Y=ClOC(CH₃)₃⁸²⁾; R=CH₃ or Cl, X-Y=SO₂Cl₂⁸³⁾
R=CH₃, X-Y=CCl₄⁸⁴⁾, In $\cdot$ は開始遊離基

その他オルガノジシランは種々の金属塩と反応しこれらを還元する。その際、Si-Si結合が切断される。若干の金属塩によるSi-Si結合切断の例を表14に示す。最後の2例は機構的には他のものとすこし異なり、白金属触媒によるヒドロシリル化反応(hydrosilation)と関連して興味深い。ヒドロシリル化反応はHarrodとChalk⁸⁵⁾またはSpeier⁸⁶⁾らによるとつぎのように進行する。

研究者らによると、ヒドロジシランあるいはビニルジシランは金属触媒に配位あるいは σ -結合した状態をとり溶媒のアルコールによる攻撃をうけてSiSi結合が切断される。

類似的例はフェロセン置換ポリシランのSi-Si結合の切断⁹⁰⁾に見られる。すなわち、ケイ素上にフェロセン核

が置換されると α 位のSiSi結合が極めて希薄な塩化水素(10^{-3} HCl-ROH)によって選択的に切断される。

反応機構としてはつぎのようなFe $\rightarrow$ Siによって安定化されたリシリコニウムイオン型遷移状態を含むものが提案された⁹⁰⁾。

4. 過安息香酸および他の酸化剤によるケイ素-ケイ素結合の切断 ビニルペンタメチルジシランに過安息香酸を働かせると、通常のエポキシ化反応の他に、過安息香酸がさらにもう1モル作用して、Si-S結合もSi-O-Siに酸化される⁹¹⁾。

ヘキサメチルジシランやフェニルペンタメチルジシランも同様にシロキサンを与える。

表14 金属塩によるSi-Si結合の切断

化合物	金属塩	温度	溶媒	生成物	文献
[Me(MeO) ₂ Si] ₂	CuCl ₂	150°C	(EtOCH ₂ CH ₂) ₂ O	Me(MeO) ₂ SiCl(87%) + Cu	79
[Me ₃ Si] ₂	Hg(OAc) ₂	150°C	(EtOCH ₂ CH ₂) ₂ O	Me ₃ SiOAc(70%) + Hg(95%)	79
Me ₃ SiSiPh ₃	Hg(OAc) ₂	200°C	(EtOCH ₂ CH ₂) ₂ O	Ph ₃ SiOAc + Me ₃ SiOAc(45%) + Hg(75%)	79
(Ph ₃ Si) ₂	Hg(OAc) ₂	200°C	(EtOCH ₂ CH ₂) ₂ O	反応せず	79
(Me ₃ Si) ₂	NiCl ₂	200°C		Me ₃ SiCl(65%)	79
(MeEt ₂ Si) ₂	NiCl ₂	190°C		MeEt ₂ SiCl(44%)	79
(MeEt ₂ Si) ₂	NiBr ₂			MeEt ₂ SiBr(44%)	79
Me ₃ SiSiPh ₃	AgNO ₃	還流	キシレン	Ag + 窒素酸化物 + シロキサン	79
(MeEt ₂ Si) ₂	V ₂ O ₅			(MeEt ₂ Si) ₂ O(55%)	79
(Ph ₃ Si) ₂	AgNO ₃	200°C		Ph ₃ SiOSiPh ₃	85
Me ₃ SiSiMe ₂ H	PtCl ₄ ·6H ₂ O			切断生成物、但しヒドロシリル化に伴う反応	86
Me ₃ SiSiMe ₂ CH=CH ₂	PdCl ₂	0°C	EtOH	Me ₃ SiOEt, EtOMe ₂ SiCH=CH ₂ および還元生成物	87

このとき、非対称のジシランからは相当する非対称のシロキサンのみが生成し、たとえば、フェニルペンタメチルジシランから、ヘキサメチルジシロキサンやジフェニルテトラメチルジシロキサンなどは生成しない。

他の親電子試剤、たとえばハロゲンや Friedel-Crafts 試剤などではフェニル-ケイ素結合の切断が主として起るのに対し、過安息香酸の反応ではフェニル-ケイ素結合は切断しない。したがってこの反応を動力学的に十分満足すべき精度で研究することができた。

結果の一部を表 15 に示す。置換フェニルペンタメチルジシランでは、電子供与性置換基は、反応速度を増大し、反応速度の対数と置換基の σ^+ 定数との間に、よい直線関係 ($\log k/k_0 = \rho\sigma^+$) が成立する (図 2)。この関係は置換スチレンやスチルベンでもなりたっており反

表 15 ヘキサメチルジシランおよび置換フェニルペンタメチルジシランの過安息香酸との反応の速度および活性化定数

ジシラン	$k_2 \times 10^4$ (45.0°C) ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$)	$\Delta H^\ddagger$ ($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$-\Delta S^\ddagger$ (e.u.)
$\text{Me}_5\text{SiSiMe}_3$	11.7	13.7	27.3
<i>p</i> - $\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{SiMe}_3$	11.9	14.2	27.4
<i>p</i> - $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{SiMe}_3$	8.79	14.0	28.7
<i>m</i> - $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{SiMe}_3$	7.44	13.8	29.6
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_2\text{SiMe}_3$	6.93	13.4	31.1
<i>p</i> - $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{SiMe}_3$	6.46	13.2	31.6

図 2 置換フェニルペンタメチルジシランと過安息香酸の 45.0°C における反応速度定数 k_2 の対数と σ^+ との関係

応機構としてオレフィンの過酸によるエポキシ化と類似のものが提案された。すなわち過酸の分子内水素結合を行った酸素によるケイ素-ケイ素結合の親電子攻撃を含む機構である。

しかし表 15 から明らかなように、この反応の活性化パラメータはオレフィンのエポキシ化と傾向が逆である。すなわち後者では、活性化エントロピーはほぼ一定で反応速度を決定するのはエンタルピーであるが、ジシランの酸化ではエントロピー支配である。反応の早いメトキシ誘導体では活性化エンタルピーはむしろ大きい。

1,2-ジ置換フェニルテトラメチルジシランでは、2つのケイ素の電気陰性度がほぼ等しくなるので反応速度は置換基によって微妙に変化することになる²²⁾。表 16 に速度定数および活性化パラメータをあげた。反応速度は、電子供与性置換基でも吸引性置換基でもともに増大している。しかし、その内容を検討すると速度増大の因子が電子供給性と吸引性置換基で異なることがわかる。

表 16 $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{Y}$ と過安息香酸との反応の速度および活性化定数

置換基 X Y	$k_2 \times 10^4$ (45.0°C) ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$)	$\Delta H^\ddagger$ ($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$-\Delta S^\ddagger$ (e.u.)
H H	3.60	15.7	24.9
H <i>p</i> - CH_3	4.38	15.3	26.0
H <i>p</i> - CH_3O	5.49	16.1	23.1
H <i>p</i> -Cl	4.26	15.2	26.4
<i>p</i> - CH_3 <i>p</i> - CH_3	4.36	15.4	25.5
<i>p</i> - CH_3 <i>p</i> - CH_3O	6.65	15.7	23.7
<i>p</i> - CH_3 <i>p</i> -Cl	3.83	13.9	30.6
<i>p</i> - CH_3O <i>p</i> - CH_3O	9.66	16.5	20.5
<i>p</i> - CH_3O <i>p</i> -Cl	6.47	15.6	24.0
<i>p</i> -Cl <i>p</i> -Cl	4.57	14.5	28.4
<i>m</i> -Cl <i>m</i> -Cl	5.41	13.5	31.2

$\Delta H^\ddagger$ も $\Delta S^\ddagger$ も置換基の σ^+ (または σ) 定数の和とほぼ規則正しい関係を示しており、置換基の効果は $\Delta H^\ddagger$, $\Delta S^\ddagger$ に分離して考察すると一様である。電子供与性、吸引性の置換基は、それぞれ $\Delta S^\ddagger$ の増加と $\Delta H^\ddagger$ の低下で速度増大に寄与する。このことが一般的事実なら上にあげた例よりも、より電子供与性もしくは吸引性の置換基を有するものではともに反応速度が増大することが期待できる。実際、つぎの例が、その期待の正当なことを示す²³⁾。 $k \times 10^4$ ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$, 45.0°C), $\triangleright\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_3$ (16.0), $\triangleright\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{-}\triangleleft$ (21.5), $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OSiMe}_2\text{SiMe}_3$ (54.9)。

過安息香酸の反応機構に関して、それが溶液内で 1,3-

dipole の構造をとっているという考えがある⁹³⁾。否定する材料も提出されたが⁹⁴⁾、再びさらにくわしい、1,3-dipole 説が提出され⁹⁵⁾るにおよび過酸の反応機構の再検討が興味深いものになった。ここでこのことをくわしく述べる余裕はないが、親電子攻撃と求核攻撃を協奏的に含む機構は魅力があるように考えられる。オルガノジシランの酸化のさらにくわしい反応機構については現在研究中であって、近い機会に発表する予定である。

過酸によるジシランの酸化に関連するものとして、ジシランのオゾンによる酸化がある。ヘキサメチルジシランは室温で発熱的にオゾンと反応してヘキサメチルジシロキサンを95%収量で与える。反応機構としては、過酸々化の反応機構と類似につぎの遷移状態を含むものが提出されている⁹⁶⁾。

オルガノジシランの酸化についてはその他酸化窒素⁹⁷⁾によるもの、あるいはすでに述べた金属塩によるものがある。

5. トリメチルシリル基の転位を含むケイ素-ケイ素結合の切断 前項でのべたシロキサンを与える酸化反応も本質的にはここで述べる転位を反応機構の一部に有していると考えられるが、ここでは生成物として転位を含むものを与える反応について述べる。

もともと有機ケイ素化合物ではケイ素に結合しているアルキルもしくはフェニル基を隣接している electron deficient な原子に転位させやすい。このとき一般にケイ素への求核的な攻撃を同時に含む。過酸シリルエステルを合成しようとするともっぱら Criegee 形の転位生成物のみを与えるのもこの例である。

その他

などが有機ケイ素化合物の転位の代表的な例である。

Me_3Si などシリル基はアルキル基よりもはるかに転位しやすく、したがって上のような反応をポリシラン誘導体に適用すると必ずケイ素-ケイ素結合の切断を伴う転位を行う。

ジクロルメチルトリシランでは2回ケイ素-ケイ素結合の切断が起る⁹⁾。

イソプロペニルポリシランは硫酸と反応させるとシリル

基が転位する⁹⁹⁾。(NH₄F·HF で処理してフルオルシランとして単離された)。

置換反応を中間に含む転位反応もある。

これらの転位は一般につぎのように書ける。ここで Z

Nu = alkoxy あるいは phenoxy

は適当な求核試薬であるが $Z=Y$ でもよい (internal

return の一種)。Rはアルキル、フェニルでもよいが Me_3Si などではとくに転位を行い易いことはすでに述べた。上例からXとしては CH_3 , CHCl , CHR など炭素を含むものとOが知られていることになる。X= SiMe_2 のものはないであろうか。ここでつぎのおもしろい事実がある。

メチル基とクロルを有するクロルメチルシラン類のメチル-クロル交換反応は実用的な見地からよく研究が行われてきた。たとえばつぎの再分配反応である。

しかしこの反応を進行させるためには塩化アルミニウムのような触媒を存在させても 200°C 以上の加熱あるいはオートクレーブ中での加圧などの厳しい条件を必要とする。これに対して、クロルジシランではこの種の再分配反応が室温で約1.5時間で完結するというようにきわめて高い反応性を示した^{52,101)}。

また $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_2\text{Cl} + \text{AlCl}_3$ という組合せでつぎの芳香核置換反応を行うことができる¹⁰¹⁾。この反応は

本質的に可逆反応であるが圧倒的に右側へ進行する。この反応の置換基効果では、 $\text{X}=\text{CH}_3$ のものが早く $\text{X}=\text{Cl}$ のものでは遅いという親電子置換反応の特徴を示した。モノシランとジシラン（トリシラン以上でも同じ）とのこのきわだった反応性の差は興味深い。このことを十分に説明することはまだできていないがつぎの説が一応提出された¹⁰²⁾。

Me_3SiCl などでは AlCl_3 との相互作用は小さくシリコニウムイオンなどを形成することはないと考えられている。しかし、クロルペンタメチルジシランでは AlCl_3 の作用によってメチル基と塩素の早い交換が起るである $\text{Me}_3\text{SiCl} + \text{AlCl}_3 \rightleftharpoons \text{Me}_3\text{Si}^+ + \text{AlCl}_4^-$

う。生成するクロルペンタメチルジシランはもとのものと同一であるが、この早い交換によりケイ素上の親電子性が增大すると考えられる。トリシランではケイ素-ケイ素結合の切断を伴う機構が考えられる。

AlCl_3 触媒によるポリシランの反応はおもしろいものが多く、実用的にもクロルシランの便利な合成法を与えるので重要であるが前号でも一部述べたのでこれ以上ここではふれない。

アセトキシメチルペンタメチルジシランや、クロルメチルペンタメチルジシランを加熱すると転位生成物を与える^{100b)}。

機構ははっきりしないが、 α 脱離反応であり、ポリハロメチルトリクロルシランなどではカルベンを発生するのに比べジシランでは転位生成物を与えるので興味深い。なおアセトキシ化合物ではつぎの環状遷移状態を含む機構が提案されている。

ヘキサメチルジシランを 600°C に加熱した石英管に通すとケイ素-ケイ素結合が切断されたトリメチルシランと転位生成物 $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2\text{H}$ を1:4の割合で生成する^{103,104)}。遊離基連鎖機構が考えられている。

$\text{Me}_3\text{Si}\cdot$ による C-H からの水素引き抜きを含む連鎖生長反応はエネルギー的に不利な反応であり、動力学的連鎖長は短い。転位反応は発熱反応であってエネルギー的には有利であるが低温では全く起らない。すなわち、ヘキサメチルジシラン中で適当な遊離基発生剤を働かせたところ得られたものは主としてデヒドロ2量体であっ

た⁸⁴⁾。

元来遊離基機構での1,2-転位を行うグループとしては、フェニル、ハロゲン^{105,106)}あるいはビニル¹⁰⁷⁾のような不対電子を受容する軌道を有するものに限られていて、水素あるいはアルキル基の転位は知られていない。この意味で、トリメチルシリル基の関与する遊離基機構による転位、および関連反応は興味深い。なおこの問題に関しては別に論じたので参照されたい¹⁰⁸⁾。

6. 求核試剤によるケイ素-ケイ素結合の切断 ジシランに塩素、アルコキシあるいはフェニル基など電子吸引性の置換基が置換されると求核試剤の攻撃を受けるようになる⁹⁾。

ヘキサアルキルジシランはアルコール性アルカリに全く安定であるがエトキシ基を置換して行くと反応性が増大する¹⁰⁹⁾。次の例もある⁹⁾。

しかし、この種の反応で最も重要なのはフェニル置換ジシランのアルカリ金属とくにリチウムによる切断反応であろう。代表的なのはトリフェニルシリルリチウムの生成である。

シリルリチウムの合成と反応は専ら Gilman らによってなされた。ここではこれを紹介する紙数がないので Gilman によって書かれた総説^{5,110,111)}を参照されたい。この反応の立体化学が Sommer と Mason によってなされたが、ケイ素-ケイ素結合の切断は立体配置の保持を伴って進行する¹¹²⁾。

Sommer らはこれを説明するために四中心型反応を考えているが、Walborsky と Aronoff¹¹³⁾によると立体配置の保持は必ずしも四中心型機構を示すものではないという。(この問題については前号で述べた)。

陰性置換基を有するポリシランと求核試剤との反応で重要なものの一つはケイ素-ケイ素結合の切断と再構成を含む再分配反応であるがこれも前号で述べた。

7. ケイ素ケイ素結合を保持する諸反応 今までに

述べた中に若干の例があるが、一般にモノシランで行われる反応はポリシランでも適用することができる。この場合形式的に同一の反応であればモノシランとポリシランの反応性の差が興味の中心になる。ポリシランのケイ素上の置換反応に関しては速度論的な研究はなされておらず、最近立体化学的な考察が若干の反応についてなされたのみである¹¹⁴⁾。速度論的な反応性の差は、恐らくポリシランを特徴づける興味深いものであろう。ポリシランの側鎖の反応性、すなわち、ポリシラニル基の置換基の効果としての反応性の検討は若干の系でなされている。

Chernyshev ら¹¹⁵⁾によればジシラニル基を含む若干のカルボン酸の解離定数はつぎの如くである。(25°C, 50% エタノール中)

すなわち、 Me_3Si_2 基は Me_3Si に比べてより大きな電子供与性誘起効果を示す。(ただし立体的な効果も考慮しなければならぬ)。一方安息香酸のシリーズでは解離定数はつぎのようになった(25°C, 60% エタノール中)

Me_3Si と同様 Me_3Si_2 基は電子吸引効果が供与性効果よりも優勢であることがわかる。 Me_3Si_2 基で電子吸引性効果がより大きいのはこの効果が(p→d)π結合に基づくものでありジシランではd軌道のエネルギー準位の低下により、より有効なこの種の結合が可能であるからであろう。

表 17 はビニルペンタメチルジシランと2-ビニルヘプ

表 17 ビニルペンタメチルジシランと2-ビニルヘプ
タメチルトリシランの共重合パラメータ

M_2	M_1	r_1	r_2	Q_2	e_2
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiMe}_2\text{SiMe}_3$	スチレン	50±10	0	0.02	-0.6
	アクリロニトリル	3±1	0		
$\text{CH}_2=\text{CHSiMe}(\text{SiMe}_3)_2$	スチレン	38±5	0	0.02	-0.7
	アクリロニトリル	2±1	0		

タメチルトリシランのスチレンおよびアクリロニトリルとの共重合性比およびQ, eパラメータであるが、いずれのモノマーもQが小さくビニルモノシラン(Q~0.02)とほぼ等しい。生長遊離基の不対電子が共役的に安定化されているような効果はない。eの値がモノシラン(e=0~-0.1)よりも負値で大きくなっているのは、やはり Me_3Si_2 や $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SiMe}$ 基の電子供与性誘起効

果が Me_3Si よりも大きいことを示している。

求電子性の遊離基である t -ブトキシ基によるヘキサメチルジシランとテトラメチルシランのメチル基の反応性の差¹¹⁶⁾(前者が約2倍大きい)やIRスペクトルにおける CH_2 変角振動のシフト²²⁾などいずれも Me_3Si_2 の電子供与性誘起効果が Me_3Si のそれよりも大きいことを示している。

V. 結 語

以上2回にわたってオルガノポリシランの化学について述べたが、書き終ってふりかえってみると最初の意に反しても足りないところが多いことを痛感する。これは筆者の力の及ばぬ所以であるが、一方オルガノポリシランの化学において多くの重要な問題が未解決のまま残されているからで、もあると思う。興味深いこの分野の発展を念じてペンを擱きたい。

最後に、筆者にこの興味深いオルガノポリシランの化学の領域に足をふみ入れる機会を与えて下さった、京都大学教授熊田誠博士に心から感謝を捧げたい。熊田教授はわが国におけるオルガノポリシラン化学の開拓者であるのみならず、この分野の先端のリーダーであって、その業績に対して1967年度 F.S. Kipping 賞がおくられた。近く同教授の Aliphatic Polysilanes と名づけた総説が出版されるはずである¹¹⁷⁾。

(昭和42年6月5日受理)

文 献

- 1) 熊田, 大河原 “有機ケイ素化学” 榎書店 (東京) (1959)
- 2) C. Eaborn “Organosilicon Compounds” Butterworths, London (1960)
- 3) V. Bažant, V. Chvalovsky, J. Rathousky, “Organosilicon Compounds” Czechoslovak Acad. Science (1965)
- 4) L.H. Sommer, “Stereochemistry, Mechanism and Silicon” Mc Graw-Hill, New York (1965)
- 5) H. Gilman, W.H. Atwell, F.K. Cartledge, *Adv. Organometal. Chem.* **4** 1 (1966)
- 6) 大河原六郎, 崎山稔, “赤外吸収スペクトル” 13 化学の領域増刊 45 集, 南江堂, 東京 (1961)
- 7) U.G. Stolberg, H.P. Fritz, *Z. anorg. allgem. Chem.* **330** 1 (1964)
- 8) 未発表
- 9) G.W. Bethke, M.K. Wilson, *J. Chem. Phys.* **26** 1107 (1957)
- 10) H. Kriegsmann, *Z. anorg. u. allgem. Chem.* **300** 210 (1959)
- 11) H.G. Gutowsky, E.O. Stejskal, *J. Chem. Phys.* **22** 939 (1954)
- 12) 林, 日化 **78** 1472 (1957)
- 13) F. Fehr, H. Fischer, *Naturwiss.* **51** 461 (1964)
- 14) J.L. Duncan, *Spectrochim. Acta.* **20** 1807 (1964)
- 15) C.C. Cerato, J.L. Laner, H.C. Beachell, *J. Chem. Phys.* **22** 1 (1954)
- 16) 清水, 村田, 日化 **77** 343 (1956)
- 17) M.P. Brown, E. Cartmell, G.W.A. Fowles, *J. Chem. Soc.* 506 (1960)
- 18) Ya.I. Ryskin, M.G. Voronkov, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **24** 3816 (1959); *C.A.* **54** 10511 (1960)
- 19) L.A. Harrah, M.T. Ryan, C. Tamborski, *Spectrochim. Acta.* **18** 21 (1962)
- 20) M. Kanazashi, M. Takakusa, *Bull. Chem. Soc. Japan* **35** 1840 (1962)
- 21) Yu. P. Egorov, G.G. Kirei, S.A. Samoilenko, E.A. Chernyshev, N.G. Tolstikova, *Izv. Akad. Nauk SSSR. Otd. Khim. Nauk* 569 (1963)
- 22) H. Sakurai, K. Tominaga, M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Japan* **39** 1279 (1966)
- 23) M.P. Brown, D.E. Webster, *J. Phys. Chem.* **64** 698 (1960)
- 24) U.G. Stolberg, *Angew. Chem.* **75** 206 (1963)
- 25) R. West, F.A. Kramer, E. Carberry, M. Kumada, M. Ishikawa, *J. Organometal. Chem.* **8** 79 (1967)
- 26) 未発表
- 27) 桜井, 大鶴, 日化第20年会 東京 (1967)
- 28) M. Abedini, A.G. MacDiarmid, *Inorg. Chem.* **5** 2040 (1966)
- 29) A. Yinqst, *Chem. Commun.* 480 (1965)
- 30) C.H. Van Dyke, A.G. MacDiarmid, *Inorg. Chem.* **3** 1071 (1964)
- 31) E.A.V. Ebsworth, J.J. Turner, *Trans. Faraday Soc.* **60** 256 (1964)
- 32) D.E. Webster, *J. Chem. Soc.* 5132 (1963)
- 33) M.L. Maddox, S.L. Stafford, H.D. Kaesz, *Adv. Organometal. Chem.* **3** 1 (1965)
- 34) H. Schmidbauer, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 2336 (1963)
- 35) E.A.V. Ebsworth, S.G. Frankiss, *ibid.* **85** 3516 (1963)
- 36) G.R. Husk, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 3993 (1965)
- 37) J.A. Bedford, J.R. Bolton, A. Carrington, R. H. Prince, *Trans. Faraday Soc.* **59** 53 (1963)
- 38) S.P. Solodovnikov, E.A. Chernyshev, *Zh. Strukt. Khim.* **3** 665 (1962); *C.A.* **58** 6350f (1963)
- 39) S.P. Solodovnikov, E.A. Chernyshev, *Tr. Soveshch. po Fiz. Metodam Issled. Organ. Soedin. i Khim. Protessov, Akad. Nauk Kirg. SSR. Inst. Organ. Khim. Frunze* 196 (1962) (publ. 1964); *C.A.* **62** 4803 h (1965)
- 40) S.R. La Paglia, *J. Mol. Spectroscopy.* **7** 427 (1961)
- 41) K. Bowden, E.A. Braude, *J. Chem. Soc.* 1068 (1952)

- 42) D.N. Hague, R.H. Prince, *Proc. Chem. Soc.* 300 (1962)
- 43) H. Sakurai, M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Japan* **37** 1894 (1964)
- 44) D.N. Hague, R.H. Prince, *Chem. & Ind.* 1492 (1964)
- 45) idem. *J. Chem. Soc.* 4690 (1965)
- 46) H. Gilman, W.H. Atwell, G.L. Schweske, *Chem & Ind.* 1063 (1964)
- 47) idem. *J. Organometal. Chem.* **2** 369 (1964)
- 48) H. Gilman, W.H. Atwell, P.K. Sen, G.L. Smith, *ibid.* **4** 163 (1965)
- 49) H. Gilman, W.H. Atwell, *ibid.* **4** 176 (1965)
- 50) H. Sakurai, H. Yamamori, M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Japan* **38** 2024 (1965)
- 51) H. Gilman, P.J. Morris, *J. Organometal. Chem.* **6** 102 (1966)
- 52) H. Sakurai, K. Tominaga, M. Kumada, to be published.
- 53) H. Gilman, R.L. Harrell, *J. Organometal. Chem.* **5** 201 (1966)
- 54) H. Gilman, D.R. Chapman, *ibid.* 392 (1966)
- 55) W.H. Atwell, D.R. Weyenberg, *ibid.* **7** 71 (1967)
- 56) E.A.V. Ebsworth, "Volatile Silicon Compounds" Pergamon. Oxford. 1963
- 57) J.A. Connor, G. Finney, G.L. Leigh, R.N. Haszeldine, P.J. Robinson, R.D. Sedgwick, R.F. Simmons, *Chem. Commun.* 178 (1966)
- 58) G.G. Hess, F.W. Lampe, L.H. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 5327 (1965)
- 59a) I.M.T. Davidson, I.L. Stephenson, *Chem. Commun.* 746 (1966)
- b) idem, *J. Organometal. Chem.* **7** 24 (1967)
- 60) W.C. Steele, L.D. Nichols, F.G.A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.* **84** 4441 (1962)
- 61) F. Feher, G. Jansen, H. Rohmer, *Angew. Chem.* **75** 859 (1963)
- 62) idem, *Z. anorg. Allgem. Chem.* **329** 31 (1964)
- 63) V.I. Tel'noi, I.B. Rabinovich, *Zh. Fiz. Khim.* **40** 1556 (1966); *C.A.* **65** 15209 (1966)
- 64) L.O. Brockway, J.Y. Beach, *J. Am. Chem. Soc.* **60** 1836 (1938)
- 65) L.O. Brockway, N.R. Davidson, *ibid.* **63** 3287 (1941)
- 66) A.J. Petro, C.P. Smyth, *ibid.* **79** 6147 (1957)
- 67) 林, 日化 **79** 775 (1958)
- 68) 加藤, 小西, 諸熊, 米沢, 日化第19年会 横浜 (1966)
- 69) H. Gilman, R.K. Ingham, A.G. Smith, *J. Org. Chem.* **18** 1743 (1953)
- 70) 熊田, 椎名, 山口, 工化 **57** 230 (1954)
- 71) 竹田, 熊田, 多羅間, 日化 **78** 999 (1957)
- 72) U.G. Stolberg, *Chem. Ber.* **96** 2798 (1963)
- 73) 熊田, 石川, 村井, 工化 **66** 637 (1963)
- 74) U.G. Stolberg, *Angew. Chem.* **75** 206 (1963)
- 75) 椎名, 熊田, 工化 **60** 1395 (1957)
- 76) A.J. Barry, J.W. Gilkey, *USP.* **2**, 681, 355 (1954); *C.A.* **49** 6301 (1955)
- 77) H. Gilman, D.R. Chapman, *Chem. & Ind.* 1788 (1965)
- 78) H. Sakurai, A. Hosomi, J. Nakajima, M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Japan* **39** 2263 (1966)
- 79) R. Calas, E. Frainnet, Y. Dentone, *Compt. rend.* **259** 3777 (1964)
- 80) R.E. Pearson, J.C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 354 (1963)
- 81) G.A. Russell, C. Deboe, K.M. Desmore, *ibid.* **85** 365 (1963)
- 82) K. Shiina, M. Kumada, *Mem. Fac. Eng. Osaka City Univ.* **2** 128 (1960)
- 83) M. Kumada, J. Nakajima, M. Ishikawa, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **23** 292 (1958)
- 84) H. Sakurai, T. Kishida, A. Hosomi, M. Kumada, *J. Organometal. Chem.* **8** 65 (1967)
- 85) T.T. Tsai, W.L. Lehn, C.J. Marshall, Jr., *J. Org. Chem.* **31** 3047 (1966)
- 86) J.V. Urenovitch, R. West, *J. Organometal. Chem.* **3** 138 (1965)
- 87) 熊田, 山本, 前田, 中嶋, 日化第20年会 東京 (1967)
- 88) A.J. Chalk, J.E. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 16 (1965)
- 89) J.W. Ryan, J.L. Speier, *ibid.* **86** 895 (1964)
- 90) M. Kumada, K. Mimura, M. Ishikawa, K. Shiina, *Tetrahedron Letters* 83 (1965)
- 91) H. Sakurai, T. Imoto, N. Hayashi, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 4001 (1965)
- 92) 桜井, 山森, 熊田, 第17回有機反応機構討論会 東京 (1966)
- 93) H.Kwart, O. Hoffman, *J. Org. Chem.* **31** 419 (1966)
- 94) K.D. Bingham, G.D. Meakins, G.H. Whitman, *Chem. Commun.* 445 (1966)
- 95) H. Kwart, P.S. Starcker, S.W. Tinsley, *Chem. Commun.* 335 (1967)
- 96) L. Spialter, J.D. Austin, *Inorg. Chem.* **5** 1975 (1966)
- 97) L. Spialter, J.D. Austin, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 1828 (1966)
- 98) M. Kumada, M. Ishikawa, *J. Organometal. Chem.* **1** 411 (1964)
- 99) M. Kumada, K. Naka, M. Ishikawa, *ibid.* **2** 136 (1964)
- 100a) K. Kawazumi, B. Murai, *Bull. Chem. Soc. Japan* **39** 1951 (1966)
- 100b) M. Kumada, M. Ishikawa, K. Tamao, *ibid.* **5** 226 (1966)
- 101) H. Sakurai, K. Tominaga, M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Japan* **39** 1820 (1966)
- 102) 桜井, 小嶋, 日化第20年会 (東京 1967)
- 103) K. Shiina, M. Kumada, *J. Org. Chem.* **23** 139 (1958)

- 104) H. Sakurai, A. Hosomi, J. Nakajima, M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Japan* **59** 2263 (1966)
- 105) C. Walling, "Molecular Rearrangements" vol. 1, Interscience, New York (1963)
- 106) R.Kh. Freidlina, *Advan. Free-Radical Chem.* vol. 1, 211 (1965)
- 107) L.K. Montgomery, J.W. Matt, J.R. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 923, 934 (1967)
- 108) 永井, 桜井, シリルおよび他の無機質遊離基, 化学の領域増刊 (印刷中)
- 109) 竹多, 熊田, 多羅間, 工化 **60** 20 1 (1957)
- 110) H. Gilman, H.J.S. Winkler, "Organometallic Chemistry" ed. H. Zeiss, Reinhold, New York (1960)
- 111) D. Witteberg, H. Gilman, *Quart. Rev.* [London] **13** 116 (1959)
- 112) L.H. Sommer, R. Mason, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 1619 (1965)
- 113) H.M. Walborsky, M.S. Aronoff, *J. Organometal. Chem.* **4** 418 (1965)
- 114) L.H. Sommer, K.T. Rosborough, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 1756 (1967)
- 115) E.A. Chernyshev, N.G. Tolstikova, A.A. Ivashenko, A.A. Zelenetskaya, L.A. Leites, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim.* 660 (1963)
- 116) 桜井, 細見, 熊田, 未発表
- 117) M. Kumada, K. Tamao, *Advan. Organometal. Chem.* in press.

次 号 予 定

総 説

電極反応を用いる重合	浅 原 照 三
芳香族置換反応	飛 田 満 彦
ピラジノールおよびピペラジノン系微生物代謝物質の合成	真 崎 光 雄
イノシットの化学	木 村 午 朗

報 文

置換ベンゼンスルホニルカルバミン酸誘導体の研究 (第5報)	児 玉 勉 郎
ラウリルクロライド水酸化ナトリウムの反応における溶媒効果	浅 原 照 三
芳香族ポリスルホンの合成	岩 倉 義 男
イミドイルグアニジンの合成	大 戸 敬 二 郎

資 料

ハロゲン交換による芳香族のフッ素化	石 川 延 男
合成洗剤原料の新しい視点	丸 田 巖

業 界 情 勢

わが国合成ゴム工業の展望	高 松 哲 也
試薬工業界の現状について	西 野 入 博 香
文献紹介, 他	