

氏名・(本籍)	さとうりゅうじ 佐藤隆二
学位の種類	理学博士
学位記番号	理博第 916 号
学位授与年月日	昭和 60 年 3 月 26 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	Studies on Silacycloheptatrienes and Related Cyclic Un- saturated Compounds (シラシクロヘプタトリエンおよび関連環状不飽和化合物の 研究)
論文審査委員	(主査) 教授 櫻井 英樹 教授 伊東 徹 教授 高瀬 嘉平 助教授 中平 靖弘

論 文 目 次

- Chapter 1. Preparation and Structure of Silacycloheptatrienes.
- Chapter 2. Preparation of Stannacycloheptatriene and Germacycloheptatriene. An Attempted preparation of Boracycloheptatriene.
- Chapter 3. Reactions of Silacycloheptatrienes and Related Compounds.
- Chapter 4. Photolysis and Pyrolysis of 1,2,3-Trisilacyclopentenes.

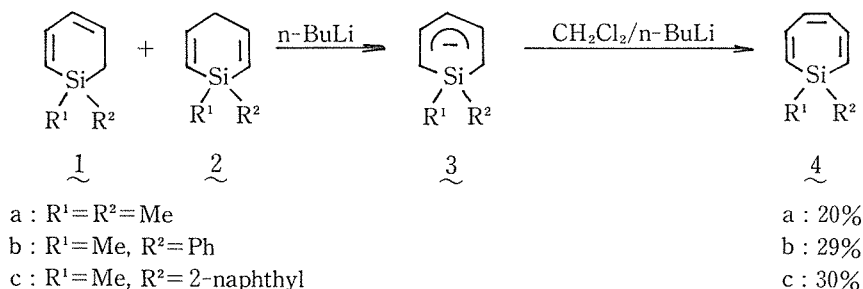
論文内容要旨

序

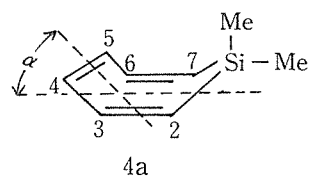
ヘテロピンはヘテロ原子の性質によって芳香族性あるいは反芳香族性を示すことが可能であるため、この点から興味深い化合物群である。ケイ素は電子供与および受容の両方の性質をもつため、そのシクロヘプタトリエン類縁体であるシラシクロヘプタトリエン(シレピン)の電子的性質もまた興味をもたれている。しかしながら、これまでに合成されているシレピンは骨格炭素上に置換基を有するもののみで、この化合物自身の性質を知る上では不適當であった。著者は初めて環炭素上に置換基をもたないシレピンの合成に成功し、その物性や反応性を明らかにした。

第1章 シラシクロヘプタトリエンの合成と構造

シラシクロヘキサジエン(1)および(2)を過剰の $n\text{-BuLi}$ で処理しアニオン(3)に変換した後、低温で CH_2Cl_2 を加えることにより、シレピン(4)の種々の誘導体が合成できることがわかった。ジメチル体(4a)の生成機構を調べるために CD_2Cl_2 を用いたところ重水素はケイ素の α 位に選択的に導入された。これは次のように説明される。すなわち、 $n\text{-BuLi}$ と CD_2Cl_2 から、クロロカルベンが発生し、これがアニオン(3)のケイ素の α 位に付加する。ついで塩化物イオンを脱離して、 α -シリルカルベンとなり、ここでシリル基が選択的に1,2-転位して4aが生成する。



シミュレーションにより解析された $^1\text{HNMR}$ スペクトルの4aのビニル水素の結合定数はボート型構造をとっている母体のシクロヘプタトリエンに近い値を示した。特に3位と4位の結合定数($J=6.3\text{Hz}$)を他のヘテロピンの値と比較することにより、4aはボート型をしており、

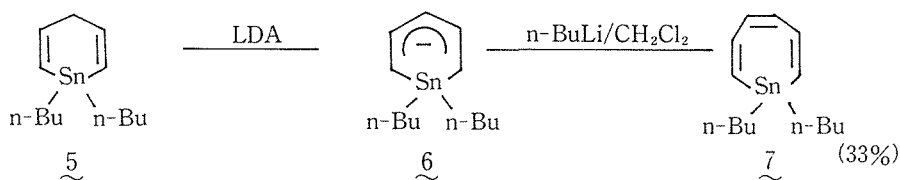


[C(2), C(3), C(6), C(7)]平面と[C(3), C(4), C(5), C(6)]平面のなす角 α は 25° 程度と推定された。また、UV スペクトルでは、シクロヘプタトリエンに比較して20nmの長波長シフトが観測された。これはトリエン部分の平面性に関係づけられ、4aがシクロヘプタ

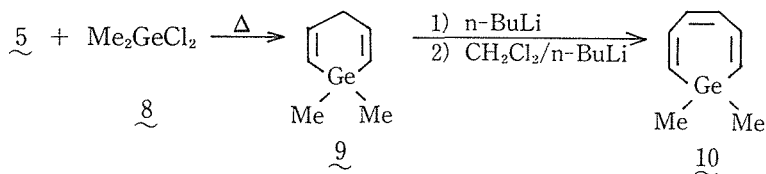
トリエンよりも平面に近いことを支持する。

第2章 スタンナシクロヘプタトリエンおよびゲルマシクロヘプタトリエンの合成，ボ ラシクロヘプタトリエンの合成の試み

スタンナシクロヘプタトリエン(スタンネピン)とゲルマシクロヘプタトリエン(ゲルメピン)については，2，3の芳香核の縮合した誘導体が知られているのみである。今回前章で述べた方法により，無置換誘導体が初めて合成された。スタンネピンの前駆体スタンナシクロヘキサジエン(5)は，Sn-ビニル結合がアルキルリチウムで開裂するため，アニオン(6)の調製は求核性の弱いリチウムジイソプロピルアミド(LDA)で行った。6にCH₂Cl₂とn-BuLiを作用させるとジ-n-ブチルスタンネピンが33%収率で得られた。



無置換ゲルメピンの前駆体ゲルマシクロヘキサジエン(9)は今回初めて，5とジクロロジメチルゲルマンの金属-金属交換反応により合成された。8からシレピン(4)とまったく同様の方法により，ジメチルゲルメピン(10)を20%の収率で得た。これらの化合物の¹HNMRスペクトルのシミュレーションにより，7と10の3位と4位の結合定数としてそれぞれ5.7Hz，6.1Hzを得た。このことより，10の折れ曲がり角αはシレピン(4)より幾らか大きく，7ではさらに大きいものと推測される。

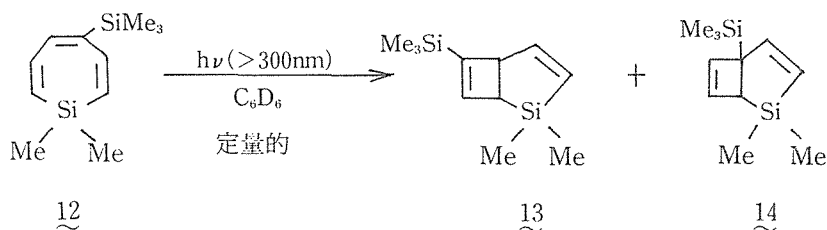


一般にハロボランとアルキルスタナンは低温で速やかに金属-金属交換を起こすことが知られている。そこで7とジプロモメチルボランを反応させてメチルボレピン(11)を合成することを試みた。これらは-20°Cで瞬時に反応し，¹HNMRスペクトルでビニル領域に7のシグナルに代わって，等強度でδ7.19，7.69および7.76に3個の互いにカップリングしているシグナルが観測された。また，11のBMe基によると思われるシグナル強度は上記のシグナルの半分であり11が生成したことを示唆する。11のビニル水素の¹HNMR化学シフトは他の環状ジビニルボラン

に比較して0.6~1.3ppm 低磁場シフトしており、ホウ素の空の 2p 軌道を介した環状共役による反磁性環電流が生じていることを強く示す。これは無置換ポレピンの最初のはっきりした例であり、新規の 6 π 芳香族化合物となる。

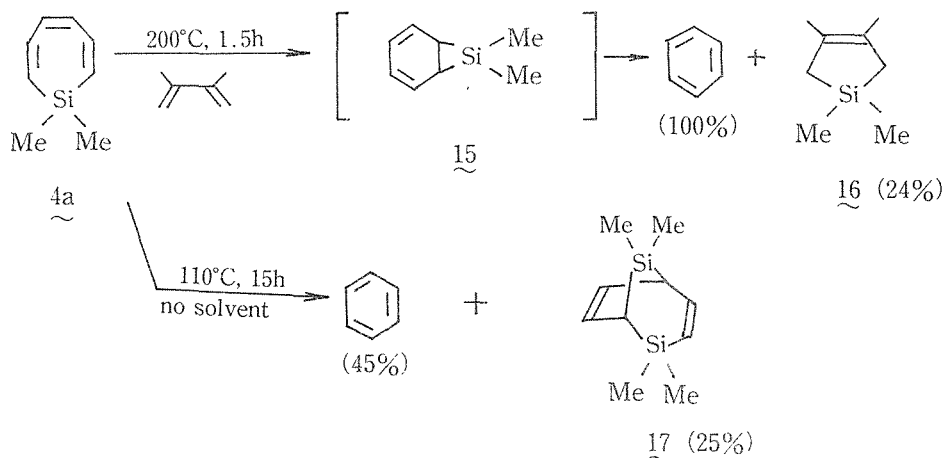
第3章 シラシクロヘプタトリエンおよび関連化合物の反応

シクロヘプタトリエン類は、光化学的に対称許容な 4 電子環化付加反応を行い、ビスクロ[3.2.0]ヘプタジエン誘導体を与えるが、4aおよび4bは、C₆D₆中300nm以上の光で照射したところ複雑な混合物を与えるのみで、閉環生成物の生成を確認することはできなかった。しかし、4と同様の方法で合成したトリメチルシリル置換シレピン(12)は、同反応条件下で定量的に13と14の2:1混合物に異性化した。これは、ジエン存在下で消光されないことから定性的には励起1重項からの反応とされる。また、13と14の混合物はC₆D₆中254nmの光で、ジメチル



シリレンを放出し、トリメチルシリルベンゼンを与えた。この反応は、ジエンで消光されるので、定性的に励起3重項からシラノルカラジエンを経由して分解したと考えられる。

ジエン存在下、200°Cで1.5時間加熱すると4aは、定量的にベンゼンに分解し、シリレン捕捉生成物(16)を与えた。一方、捕捉剤が存在しないときには、シリレンは4aに付加し形式的[4+2]付加物17を与えた。4aの熱分解は対称許容な共旋的6電子環化により生成するシラノルカ



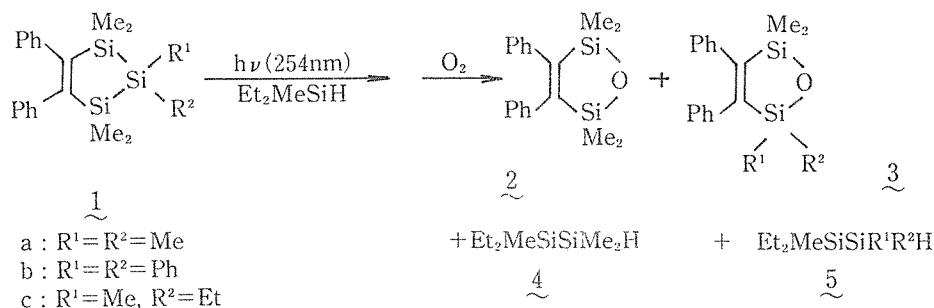
ラジエン(15)を経由すると考えられるが、熱分解速度の研究から、4aの熱分解は1次の速度式に従い、 $\Delta H^\ddagger = 25.9 \text{ Kcal mol}^{-1}$ 、 $\Delta S^\ddagger = -7.3 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であった。 ΔS^\ddagger の大きな負の値は、遷移状態が固定された15の構造に近いことを示す。スタンネピン(7)の熱分解も1次の速度式に従い、 $\Delta H^\ddagger = 25.2 \text{ Kcal mol}^{-1}$ 、 $\Delta S^\ddagger = -6.7 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であった。この場合も遷移状態はスタンナノルカラジエンに近い固定された構造と思われる。90°Cで4aと7の半減期は、それぞれ236分と73分であったが、ゲルメピン(10)は30分で完全に分解した。10については活性化パラメータが測定されていないが、4aや7とは異なる経路で進行している可能性も考えられる。4aは無水マレイン酸などとはDiels-Alder反応を行わないが、非常に活性なトリアゾリンジオンとは[4+2]型の反応生成物を与えた。一方シクロヘプタトリエンでは他の求ジエン剤と同様にノルカラジエン構造からの付加生成物を与えた。シラノルカラジエン型からの生成物にはシラシクロプロパン環が存在することになり、これは極めて不安定であると思われる。このため、この種の生成物が得られなかったと考えられる。同様にゲルメピン(10)も通常の[4+2]Diels-Alder反応生成物を与えたが、スタンネピン(7)は複雑な混合物を与えたのみであった。

4aはVI A 族金属ヘキサカルボニル(Cr, Mo, W)とはトリカルボニル(シレピン)錯体を生成した。フェニル置換シレピン(4b)でもヘキサカルボニルモリブデンとシレピンのトリエン部分で配位した錯体を与えた。このとき、ベンゼン環で配位した錯体は得られなかった。4bのモリブデン錯体は、エキソ-メチル体とエンド-メチル体(1:3)の混合物であり、フェニル基による立体障害の小さい側で配位した錯体が優先して生成するものと思われる。

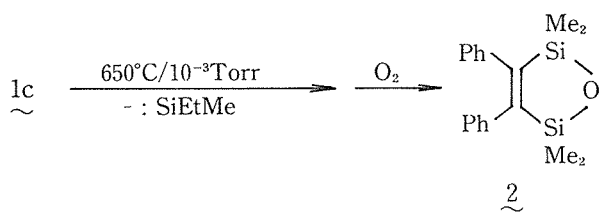
第4章 1,2,3-トリシラシクロペンテンの光および熱反応

トリシランが π 電子系に直接結合したトリシラシクロペンテンは、Si-Si結合とオレフィン π 結合の相互作用が期待される興味深い化合物である。

トリシラシクロペンテン(1)は光的にシリレンを放出するが、中央のケイ素をエチル基で置換した1cの光分解から、中央と末端の両方のケイ素がシリレンとして放出されることがわかった。この反応は、ジエンで消光されないことから、励起1重項からの反応でラジカル的に進行



するとして合理的に説明される。また、気相熱分解(650°C/10⁻³Torr)では、中央のケイ素のみがシリレンとして放出され、ジシラシクロブテンを生じた。この反応は π 電子系とトリシラン鎖の相互作用による協奏的な反応と考えられ、トリシラシクロヘプタンの協奏的な光シリレン脱離と対照的である。



論文審査の結果の要旨

佐藤隆二提出の論文は4章からなっている。第一章ではシラシクロヘプタトリエンの合成と構造について述べている。新たに開発した方法により初めて環に置換基のない母体シラシクロヘプタトリエンの合成に成功し、各種スペクトルによってその構造上の特質を明らかにした。

第二章では同様の方法によって、やはり無置換の母体のスタンナシクロヘプタトリエンおよびゲルマシクロヘプタトリエンを合成した。また、単離には至っていないが、ボラシクロヘプタトリエンの合成をも行った。

第3章ではこれら7員環化合物の光反応および熱反応を行って種々の興味深い結果を得た。特に熱反応では熱的に許容な共旋的6電子環化反応が進行し、一次の動力学を示した。またその活性化パラメーターの解析から種々の興味深い結論を得ている。シラシクロヘプタトリエンのジエノフィルとの反応は遅いが、トリアゾリンジオンなど活性的なものとは[4+2]型付加反応を示すこと、更にVI A族金属カルボニルとは相当する錯体を与えることなどを見出している。

第4章では1,2,3-トリシラシクロペンテンの光および熱反応を検討しており、光反応でも励起一重項からのラジカル反応が起っていることが示された。

以上、佐藤隆二提出の論文は不飽和有機ケイ素化合物の光反応に重要な知見を与えたものであり、その成果は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することを示している。よって佐藤隆二提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。