

氏名・(本籍)	え ばた けい すけ 江 幡 啓 介
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理博第1215号
学位授与年月日	平成3年3月28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	Hexakis (trimethylsilyl) benzene and Derivatives. Valence Isomerism, Thermal and Photochemical Reactions, and Dianions of Unusual Structure (ヘキサキス(トリメチルシリル)ベンゼンとその誘導体に関する研究。原子価異性化, 熱, 光化学反応および特異なベンゼンジアニオンの構造)
論文審査委員	(主査) 教 授 櫻 井 英 樹 教 授 宮 仕 勉 教 授 吉 藤 正 明 助 教 授 関 口 章

論 文 目 次

GENERAL INTRODUCTION

CHAPTER 1. Synthesis, Structure, and Physical Properties of Hexakis (trimethylsilyl) benzene.

CHAPTER 2. Syntheses, Structures, and Physical Properties of Pentakis (trimethylsilyl) benzene and Related Compounds.

CHAPTER 3. Thermal and Photochemical Reactions of Hexakis (trimethylsilyl) benzene and Related Compounds.

CHAPTER 4. Syntheses, Structures, and Properties of Silyl-Substituted Benzene
Dianions of 6C-8 π System.

論文内容要旨

序章

有機ケイ素化学において、トリメチルシリル基は最も基本的な置換基であるにもかかわらずアルキル基とは異なった多面的な性質を示す。特に π 系にトリメチルシリル基を置換させた場合、 π 電子系は摂動を受ける。これを立体的効果と電子的効果とに分類することができる。トリメチルシリル基は t -ブチル基のケイ素類縁体で立体的に嵩高い置換基であり、最も単純な π 電子系化合物であるエチレンに、トリメチルシリル基を 4 つ置換させたテトラキス (トリメチルシリル)エチレンは、その立体障害のため 2 重結合が大きく、ねじれることが知られている。またケイ素-炭素結合のエネルギー準位は π 系のエネルギー準位に近いために、トリメチルシリル基の $\text{Si-C}\sigma^*$ 軌道は π 系と相互作用し、LUMO の安定化を引き起こし、ケイ素の α 位のアニオンを安定化する。また π 系の節面に位置しているビニル炭素-ケイ素結合も立体障害による、ねじれにより σ - π 相互作用が可能となり HOMO の不安定化をもたらすなどシリル基は π 系に対し立体電子的な置換基である。本研究では、この性質を最も基本的な環状 π 電子系であるベンゼン系に拡張した。ベンゼン環にトリメチルシリル基が 4 つまで置換した **7** は容易に合成できるが、5 個置換した **6**、全て置換した **1** は基本的な化合物ながら、その立体障害のためにこれまで合成されていなかった。これら立体的に込み合ったシリル置換ベンゼンはシリル基の立体電子的効果により特異な物性が期待される。第 1 章、第 2 章では、ヘキサキス (トリメチルシリル) ベンゼン(**1**)、ペンタキス (トリメチルシリル) ベンゼン(**6**)および関連化合物の合成、構造、物性について述べる。第 3 章ではこれら高度に歪んだシリル置換ベンゼンの熱、および光反応を行なった。第 4 章ではケイ素の α 効果を利用することにより、初めてベンゼンジアニオンの合成に成功し、これらの構造および物性について検討した。

第 1 章 ヘキサキス (トリメチルシリル) ベンゼンの合成、構造およびその物性

ヘキサキス (トリメチルシリル) ベンゼン(**1**)はヘキサ- t -ブチルベンゼンとともに興味ある研究対象として、また合成の目標として多くの研究者の関心を集めていたものの未だ合成されていなかった。本研究において、ヘキサキス (ジメチルシリル) ベンゼン(**2**)を原料としてケイ素上の水素を臭素化した後、メチル化することにより **1** を **2** から 61% の収率で得ることができた (スキーム 1)。**1** は通常のシリルベンゼンには見られない長波長の吸収を示し黄色を呈する。詳細な分子構造は X 線結晶解析により決定した (図 1)。トリメチルシリル基は交互にベンゼン環の面外へ大きくずれ、ベンゼン環自体も椅子型に歪んでおり、**1** は、これまでに知られている数少ない椅子型ベンゼンのうちで最も大きな歪みを有することを明らかとした。また **1** は溶液中では各種 NMR の解析から結晶構造で見られた椅子型配座のほかにエネルギー的にやや不安定な、ボート型配座との動的平衡状態として存在することがわかった。MM 2 計算によって見積ったボート型配座の構造を図 2 に示した。この配座平衡は UV スペクトルでも顕著に見

られる(図3)。椅子型配座は318nm 付近に極大吸収を持つのに対し、ボート型配座は278nm と340nm 付近に極大吸収を示した。

第2章 ペンタキス(トリメチルシリル)ベンゼンおよび関連化合物の合成、構造およびその物性

シリル置換ベンゼンはケイ素の β 効果(ケイ素は β 位のカチオンを安定化する)により容易にイプソ位での求電子置換反応を起こす。シリル基がベンゼン環の面外へ大きくベントしている1は酸により容易に脱シリル化を起こし、1, 2, 4, 5-テトラキス(トリメチルシリル)ベンゼン(7)を与えるが、このとき5置換体の6は全く観測されない。このことは6が1と同様、大きな歪みを持ったベンゼンであることを示唆する。ペンタキス(トリメチルシリル)ベンゼン(6)はヘキサキス(ジメチルシリル)ベンゼン(2)の酸による穏やかな脱シリル化によりペンタキス(ジメチルシリル)ベンゼン(8)を得た後、1の合成に用いた臭素化、メチル化の経路により合成することに成功した(スキーム2)。X線構造解析により得た6の分子構造を図4に示した。シリル基はベンゼン環の面外へ大きくずれており、しかもベンゼン環はボート型に歪んでいることがわかった。関連化合物としてペンタキス(トリメチルシリル)トルエン9も合成した。図5にはシリル基がベンゼン環面外へずれた1, 9, 6と面内に位置する7のUVスペクトルを示した。平面構造の7では通常のベンゼン誘導体の吸収とあまり変わらないのに対し、1, 9, 6ではねじれによる $\sigma(\text{Si-C})-\pi$ 相互作用による顕著な長波長シフトが見られ、ベンゼンとしての性質が大きく変化していることが示された。

第3章 ヘキサキス(トリメチルシリル)ベンゼンおよび関連化合物の熱的、光化学的異性化反応と原子価異性体の構造と物性

ベンゼン環は熱的には非常に安定な化学種であり歪みのかかったベンゼンでさえベンゼン骨格には通常変化は見られない。唯一ペルフルオロアルキル置換ベンゼンのデューワーベンゼンへの異性化が報告されているにすぎない。1は200°Cでベンゼン環が開裂し、ビアレン3に定量的に異性化した。この反応の中間体としてアセチレンアレン体11, アセチレンジエン体12が得られた。アセチレンジエン体12は110°Cに加熱するとアセチレンアレン体11に定量的に異性化した。また、ペンタキス(トリメチルシリル)トルエン9も同様にベンゼン環が開裂し、アセチレンジエン体14を与えるのに対し、ペンタキス(トリメチルシリル)ベンゼン6ではゆっくりと脱シリル化が起こり7を与えた。これらの結果から考えられるベンゼン環開裂反応の機構をスキーム3に示した。200°Cでは1はボート型の比率の方が多くっており、そのボート型のへさき部分のもっとも歪んだトリメチルシリル基が1, 3転位を起こし同時に環が開いて12を与え、更に1, 3転位が連続して起こり11を経て3に至る。ペンタシリルベンゼンの場合も同様に最も歪んだ3位のシリル基が1, 3転位しRがメチル基の場合には立体障害により環開裂を経て14を与え、Rが水素の場合には立体反撥が小さく環開裂には至らずそのままシリル基が脱

離すると考えられる。

ベンゼンにはデュワーベンゼン、プリズマン、ベンズバレンやビシクロプロペニルのような原子価異性体が存在する。これらはいずれもベンゼンよりも極めて大きな歪みを持つ。1は立体障害のため基底状態のエネルギー準位が上昇しており、300nm以上の低エネルギーの光でも速やかに100%の収率で対応するデュワーベンゼン15を与えた。15は80–100°Cに加熱すると定量的にベンゼン1に戻る。また15に254nmの高エネルギーの光を照射したところベンゼン1のほかに、フルベン18、プリズマン20およびビアレン3が生成した。また少量ながらビシクロプロペニル17およびベンズバレン19も生成しており、これはベンゼンの異性化反応によって全ての原子価異性体が得られた最初の例である。図6にはプリズマン20の構造を示した。またスキーム4にこれらの異性化反応の関係をまとめた。このように、1は立体的な歪みから光により各種異性体を与えるのみならず、通常安定なはずのベンゼン環が開裂するなど特異な物性を示すことを明らかとした。

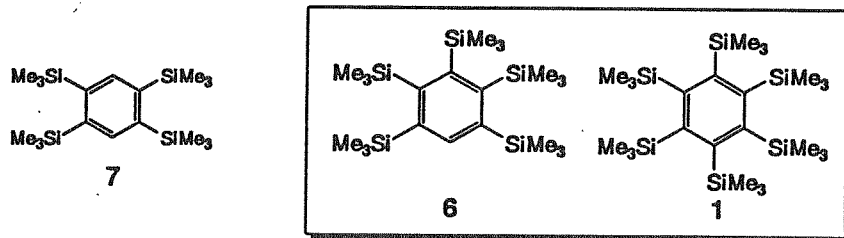
第4章 シリル置換ベンゼンジアニオンの化学—新規6員環8 π 電子系化合物の構造と物性

ケイ素が π 系に置換するとSi-C結合の σ と π との相互作用によりLUMOの安定化が起こり還元を容易にするためアニオン種の構造を研究する上でシリル基は有用な置換基になり得ると考えられる。8 π 電子系のベンゼンジアニオンは理論的にも多くの興味を持たれ、計算等が行われているが、置換基として共役系を含まない単純なベンゼンジアニオンの合成例はなかった。本研究では、ヘキサキス(トリメチルシリル)ベンゼン(1)および1, 2, 4, 5-テトラキス(トリメチルシリル)ベンゼン(7)をリチウムで還元することによりベンゼンジアニオン30および33の合成、単離に成功した(スキーム5)。これらは空気、湿気に対して極めて不安定であるが熱力学的には安定である。図7には30の、また図8には33のX線構造解析の結果を示した。30のベンゼン環は大きくボート型に歪み、その折れ曲がり角度は126°に達している。リチウム原子はベンゼン環の同面に配位している。このベンゼン環の構造はC₆H₆²⁻の理論計算とよく対応した。アニオンの電荷密度はボートのへさき部分に大きくなっており、その部分のケイ素-炭素結合は他の部分に比べて(p- σ) π 共役のため短くなっている。トルエン中の各種NMRを測定したところ¹HNMRからトリメチルシリル基はボート型に対応して2対1の比で、またTHFは2分子配位しているなど結晶中での構造を保持していることがわかった。

¹³CNMRで陰電荷の局在化している炭素は99.9 ppmと大きく高磁場シフトしており、またリチウムとのカップリングが観測されたことから、これらは2つのリチウムと若干の共有結合性を帯びた結合をしている。シリル基上のメチル基を水素に替え置換基間の立体反発を小さくしたヘキサシリルベンゼンジアニオンのNMRも30と同様の構造を支持したことからベンゼンジアニオンは置換基の立体的な大きさによらず電子的な要因によりボート型の非平面構造をとることがわかった。

これに対し、1, 2, 4, 5位にシリル基が置換したベンゼンジアニオン33では、ベンゼン環は6置換のものとは異なり若干捻れているものの、ほぼ平面構造を保っており、リチウム原子はベンゼン環の中央の上下に対称に位置する。NMRにおいてリチウムの化学シフトが先の6置換のベンゼンジアニオン30が-1 ppm前後と通常のリチウムカチオンの値に近いのに対し、33では10.7 ppmと大きく反遮蔽されており、33のベンゼン環に8 π 電子系による強い常磁性環電流が存在していることが示され、強い反芳香族性を有していることがわかった。33において不安定な反芳香族性の平面構造が保たれているのは、 α 位のアニオンを安定化するケイ素原子が1, 2, 4, 5位に結合しており、この部分に係数の大きな軌道がジアニオンの HOMO となっており、その対称性から非平面構造をとりにくいものと考えられる。

このように、6置換の対称なベンゼンジアニオンの場合、8 π 系反芳香族による不安定性を解消するためにボート型に平面構造からずれ非芳香族化するのに対し、1, 2, 4, 5-シリル4置換ベンゼンジアニオンは、1, 2, 4, 5-位のケイ素の α 効果のため平面構造が保たれ強い反芳香族性を示す特異な例であると言える。



(スキーム 1)

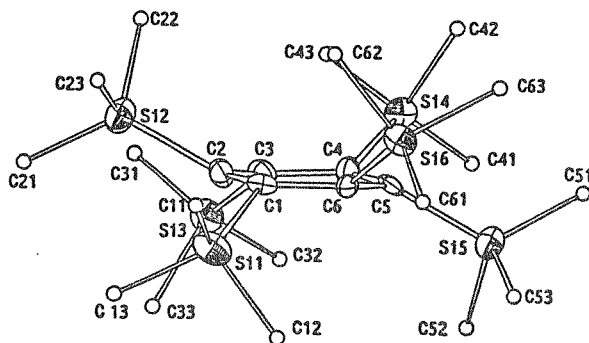
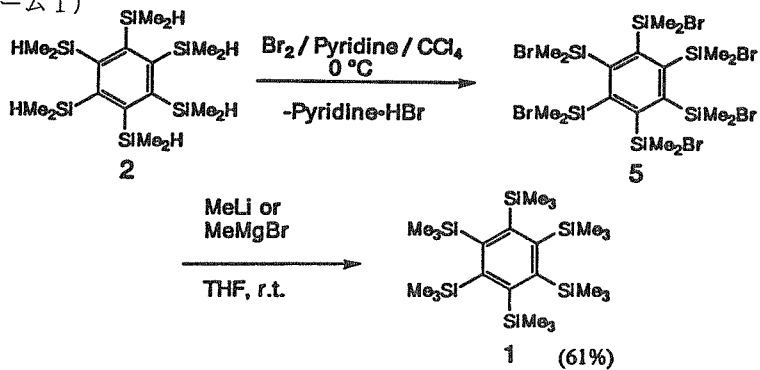


図 1

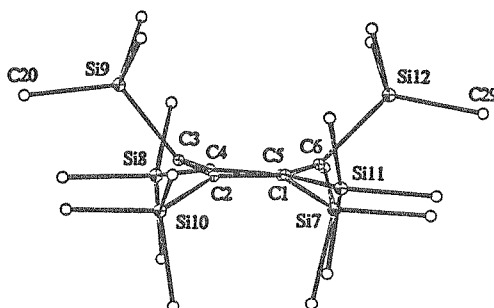
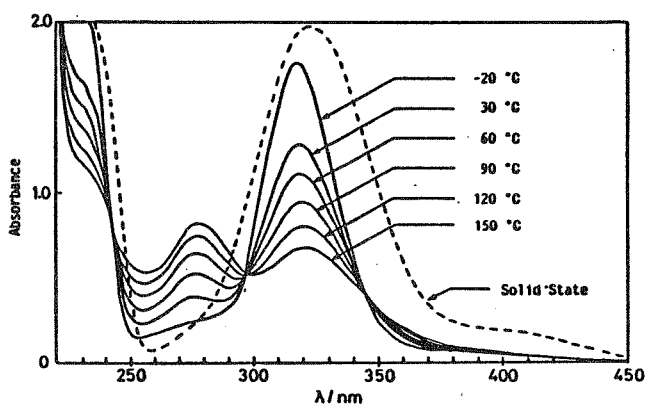


図 2



(スキーム 2)

図 3

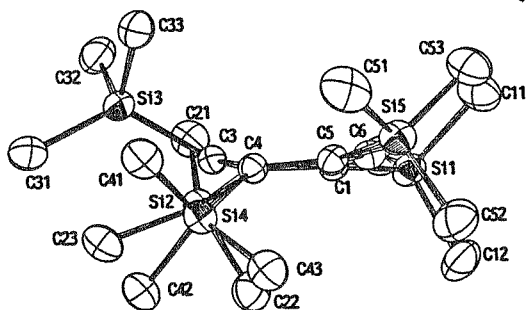
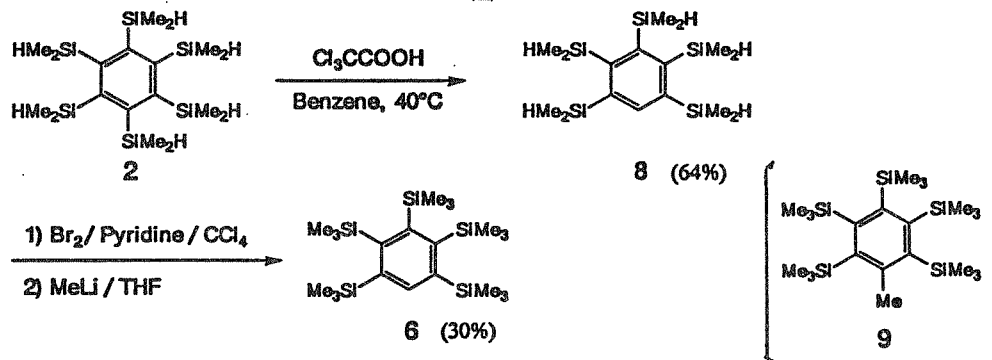


図 4

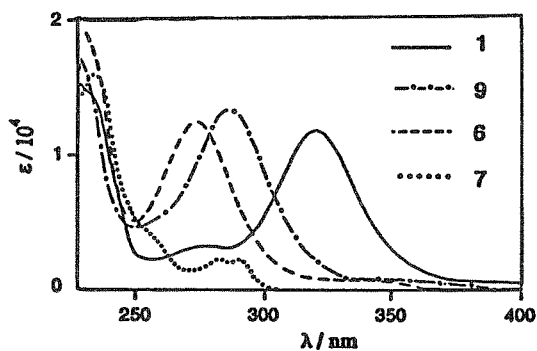
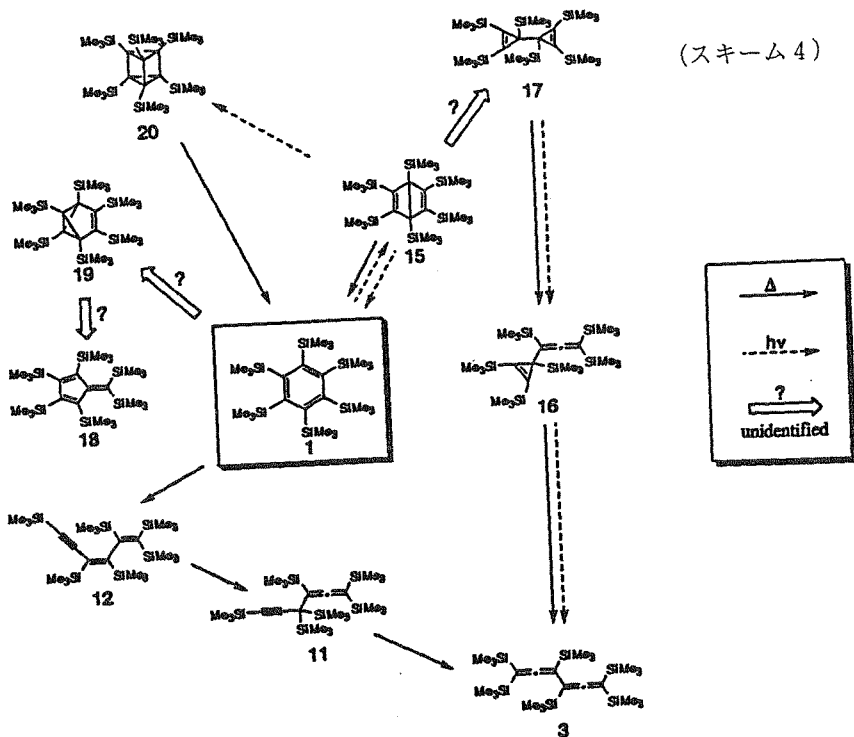
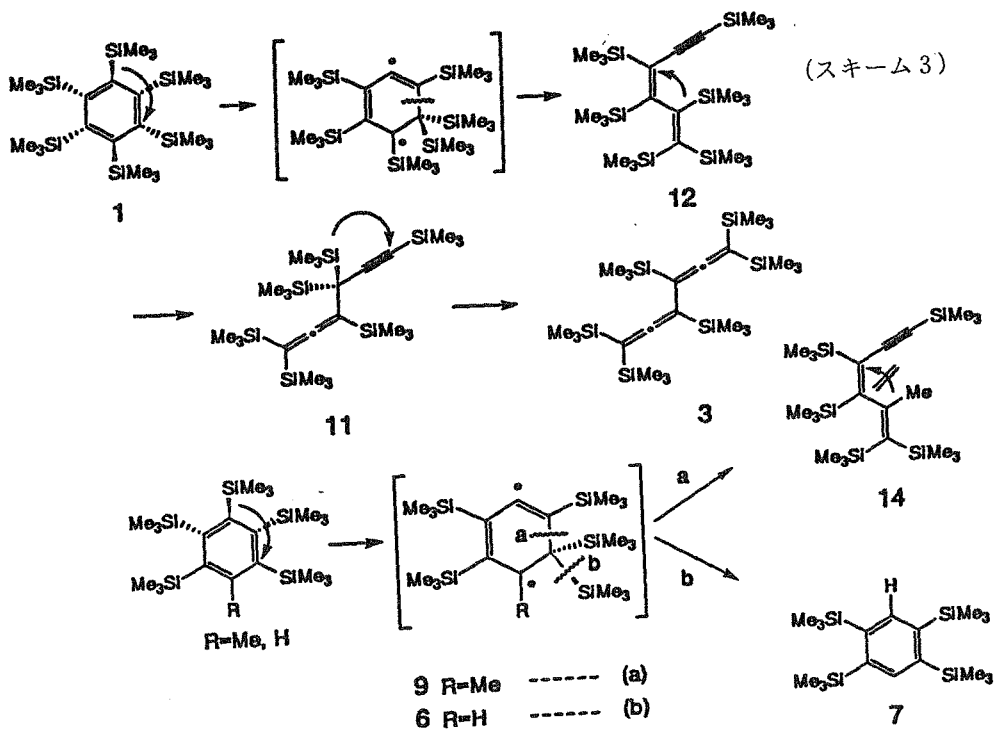


図 5



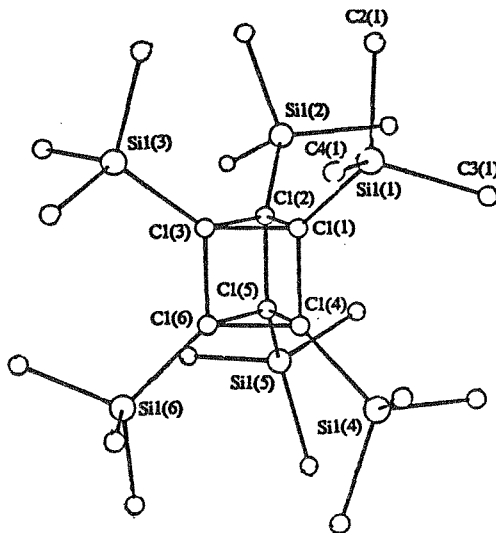


図 6

(スキーム 5)

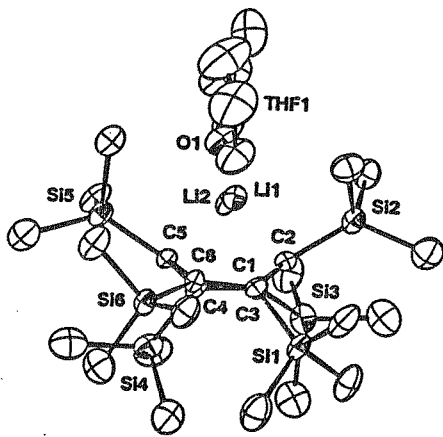
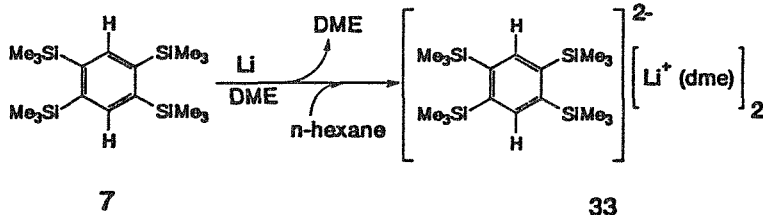
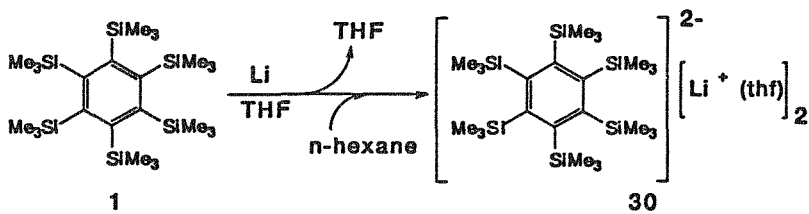


図 7

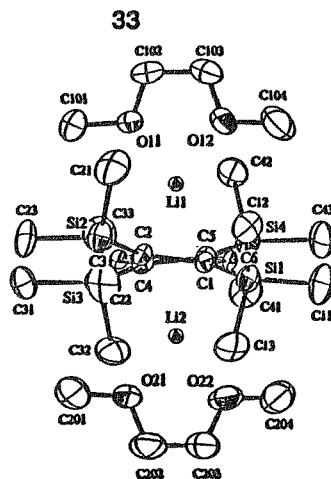


図 8

論文審査の結果の要旨

江幡啓介提出の論文はヘキサキス（トリメチルシリル）ベンゼン及びその誘導体の合成、構造、反応に関するものである。トリメチルシリル基は結合した π 電子系に対し特異な電子的、また立体的な効果を及ぼし、これが多数結合すると時として異常とも思われる特異な物性を示すことがある。ヘキサキス（トリメチルシリル）ベンゼンはこのトリメチルシリル基がベンゼンのすべての水素を置換した化合物で、極めて興味ある性質を有するであろうと期待されていた。従って、長年合成化学のターゲットでもあった。しかしトリメチルシリル基はまた多数隣接して結合すると大きな立体効果も及ぼすので合成は困難になり、これまで多くの努力にも係わらず未だ合成されていなかった。江幡は卓抜な発想でこのものの合成にはじめて成功し、興味ある性質を明らかにした。

第1章ではヘキサキス（トリメチルシリル）ベンゼンの合成とX線解析による詳細な分子構造について述べている。ヘキサキス（トリメチルシリル）ベンゼンのトリメチルシリル基は交互にベンゼン環の上下に位置しており、最も顕著な事実としてベンゼン環が椅子型配座をとっていること、やや不安定なボート型配座のもと平衡状態をとっていることを見いだした。また、各種NMRスペクトル及び量子化学計算から各配座間の相対エネルギーについても興味ある結果を得た。

第2章ではヘキサキス（トリメチルシリル）ベンゼンよりトリメチルシリル基の一つ少ないペンタキス（トリメチルシリル）ベンゼンについて合成、X線解析、反応などについて述べているが、このものはボート型配座をとっている。その吸収スペクトルとともに、顕著な発見である。

第3章ではヘキサキス（トリメチルシリル）ベンゼン及び関連化合物の光及び熱反応の結果について述べている。ヘキサキス（トリメチルシリル）ベンゼンは光照射により容易にヘキサキス（トリメチルシリル）デューベンゼンに原子価異性を行い、さらに短波長の光照射でヘキサキス（トリメチルシリル）プリズマンに原子価異性化を行う。これらは可逆的でベンゼン誘導体がこのような容易な原子価異性化を行うのは初めての知見で興味深い。さらに熱反応では最終的にヘキサキス（トリメチルシリル）ピアレンに異性化するが各種の中間体を単離し、その構造を決定し、反応の全容を明らかにした。これらの結果は基本的なベンゼン化学に対する大きな貢献である。

第4章ではヘキサキス（トリメチルシリル）ベンゼンおよびテトラキス（トリメチルシリル）ベンゼンのリチウム還元によるジアニオンの生成とその単離、構造化学などについて述べている。これらジアニオンは酸性、吸湿性が極めて高く、結晶を得てX線解析を行うというのは至難の技であった。江幡は注意深い実験と、優れた洞察でこの両者その他誘導体の構造解析に成功した。そして、芳香族性、反芳香族性の論議にも立ち入る基本的に重要な成果を得た。

以上、これらの成果は、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

していることを示している。よって江幡啓介提出の論文は，理学博士の学位論文として合格と認める。