

氏名・（本籍）	あべじゅんじ 阿部淳二
学位の種類	博士（理学）
学位記番号	理博第1308号
学位授与年月日	平成5年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4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	Photochemical 1, 4-Silyl Migration of Disilanylcyclohexenones and Related Compounds （ジシラニルシクロヘキセノンおよび関連化合物の光化学的1, 4-ケイ素転移反応）
論文審査委員	（主査） 教授 櫻井 英 樹 教授 山 本 嘉 則 教授 宮 仕 勉 助教授 吉 良 満 夫

論 文 目 次

General Introduction

Chapter 1. Preparation and Spectroscopic Properties of Disilanylcycloalkenones

Chapter 2. Photochemistry of Disilanylcyclohexenones and Related Compounds

Chapter 3. Preparation and Photochemistry of Silylmethylbenzoquinones

Chapter 4. Preparation and Photochemical Reaction of Disilanylphthalimides

論文内容要旨

序章

ケイ素どうしの結合からなるジシランの σ 軌道エネルギーは、炭素類縁体におけるそれに比べて格段に高く、むしろ対応するエチレンの π 軌道エネルギーに近い値をとることが知られている。このため、ジシランの σ 軌道は様々な π 電子系と相互作用することができ、例えばフェニルペンタメチルジシランにおいては、 $\sigma-\pi$ 共役によって高いエネルギーを持つ HOMO が形成される(スキーム 1)。こういった π 電子系置換基の導入による HOMO レベルの上昇は、ジシランの光反応性に大きな変化をもたらし、特にケイ素-ケイ素結合の開裂に伴う 1, 2-および 1, 3-ケイ素転位反応については多くの研究例が報告されている。一方、当研究室では最近、ジシラニルベンゾキノンへの光照射により末端のシリル基がベンゾキノンの酸素上へ 1, 4-転位することを明らかにした(式 1)。光化学的 1, 4-ケイ素転位反応としてはこれが初めての報告であり、また転位の結果生じるシラ-*m*-キノメタンが非ケクレ型構造を持つ化学種であることなどから、この新しい反応様式について極めて興味が持たれた。こういった背景から本研究では新規な光化学的 1, 4-ケイ素転位反応系を構築し、その分光学的性質、光反応性、および反応中間体について詳細に検討した。第 1 章ではジシラニルシクロアルケノンの合成および分光学的性質について、また第 2 章ではそれらの化合物の光反応について述べる。特にジシラニルシクロヘキセノンについては、その光学的 1, 4-転位によって生じるシラトリメチレンメタンを、ケイ素が基本骨格に含まれた初めての 3 重項種として観測することに成功した。第 3 章ではシリルメチルベンゾキノン、また第 4 章ではジシラニルフタルイミドの合成および光反応についてそれぞれ検討し、1, 4-ケイ素転位反応がこれらの系においても進行することを明らかにした。

第 1 章 ジシラニルシクロアルケノンの合成および分光学的性質

光学的 1, 2-ケイ素転位反応系を拡張する上で、ジシラニルベンゾキノンの部分骨格を持つジシラニルシクロアルケノン類の光反応性を知ることは重要であり、まずその合成について検討した。

ペンタメチルジシラニルシクロヘキセノン 1a は、プロモシクロヘキセノンケタールをリチオ化し、クロロペンタメチルジシランと反応させた後に酸加水分解することにより得られた(式 2)。またケイ素上に様々な置換基を導入した 1b-g, 異なるエノン骨格を持つ 2a, 3a, および 4a についても同様の方法により合成した。これらの化合物は 250–260nm 付近に紫外吸収を持つが、これは $\sigma-\pi$ 共役によって形成された高エネルギーの HOMO からエノン π^* 軌道への遷移、すなわち $\sigma\pi^*$ 分子内電荷移動吸収として帰属される(スキーム 2)。また 1e について X 線結晶構造解析をおこなったところ、ジシラニル基がカルボニル酸素側へ倒れこんでいることがわかった(図 1)。以上の結果より、ジシラニルシクロアルケノンにおいてもジシラニルベンゾキノンで見られたようなケイ素-ケイ素結合の高い反応性、とりわけ光化学的 1, 4-ケイ素転位の可能性

が示唆された。

第2章 ジシラニルシクロヘキセノンおよび関連化合物の光化学

前章において合成したジシラニルシクロヘキセノン **1a** は光照射 ($\lambda \geq 300\text{nm}$) によって速やかに反応し、*t*-ブチルアルコール中では **5** および **6** を、また四塩化炭素中では **7** を与えた (式 3, 4)。これらの生成物は、トリメチルシリル基が酸素上へ 1, 4 転位した結果生じる新規な化学種、シラトリメチレンメタン **8a** に由来すると考えられる (スキーム 3)。使用した光の波長領域より、この **8a** の生成はエノンの $n\pi^*$ 励起状態を経て進行していると考えられるが、これは $\sigma-\pi$ 共役によって反応性が向上したケイ素-ケイ素 σ 軌道とカルボニル n 軌道との相互作用があらわれた結果であり、反応機構を考察する上で非常に興味深い。**8a** は室温において極めて反応性の高い活性種であるが、低温マトリクス中、**1a** の光分解過程を紫外吸収スペクトルを追跡することにより、274nm に吸収極大を持つ化学種として直接観測することに成功した (図 2)。また **8a** は低温マトリクス中、3 重項種に特有の ESR スペクトルを与え、ケイ素原子を基本骨格に含む 3 重項化学種としてはこのシラトリメチレンメタンが初めての観測例となった (図 3)。ここでみられた光化学的 1, 4 ケイ素転位反応は他のジシラニルシクロヘキセノンにおいても同様に進行し、様々な置換基を持つシラトリメチレンメタン 3 重項種の発生を紫外吸収および ESR スペクトルにより観測することができた。ESR スペクトルから求められるゼロ磁場分裂パラメータによれば、シラトリメチレンメタン **8** におけるふたつのラジカル間距離 R はほとんどの場合 4.5\AA と見積もられたが、共役系でしかも立体障害の小さなビニル基を導入した **8b** では 4.7\AA と求められ、共役系の拡張がみられた (表 1)。

次にエノン側にメチル基を導入した **11** の光反応を検討したが、この場合には 3 重項種の発生は確認されず、また *t*-ブチルアルコールによる捕捉実験においても先の **1** の光反応とは異なり、ふたつのシリル基がそれぞれ 1, 4 および 1, 2 転位したことに由来する生成物 **12** が得られた (式 5)。1, 4-ケイ素転位については **1** の場合と同様に進行するが、これによって生じる中間体はメチル基どうしの立体的反発のために、シラトリメチレンメタン 3 重項種の形成に不可欠な平面構造 **A** を維持することができず、結果的にメチレンシラシクロプロパン **B** が生成すると考えられる。メチレンシラシクロプロパンがアルコールと反応する際にはケイ素-ビニレン炭素間結合が開裂することが知られており、今回の反応においても同様の結果として **12** が発生したものと思われる (スキーム 4)。

一方、シクロヘキセノン以外の骨格を持つジシラニルアルケノン **2a**, **3a**, および **4a** においては、様々な失敗過程が存在することなどにより、いずれの場合にもシリル基の転位は観測されなかった (式 6, 7, 8)。

以上のように、ジシラニルアルケノンの光反応においては、シクロヘキセノンを用いた際にのみ効率よく 1, 4-ケイ素転位反応が進行することが明らかとなった。

第3章 シリルメチルベンゾキノンの合成と光化学

ケイ素-ケイ素結合と比較してケイ素-炭素結合における σ 軌道エネルギーは低く、開裂しにくいことが知られているが電子受容性の高い置換基の導入によりその反応性が向上することは十分に予想できる。シリルメチルベンゾキノンはこのような条件を満たし、かつジシラニルベンゾキノンの類似の構造を持つ極めて興味深い化学種であり、これらの合成および光反応について検討した。

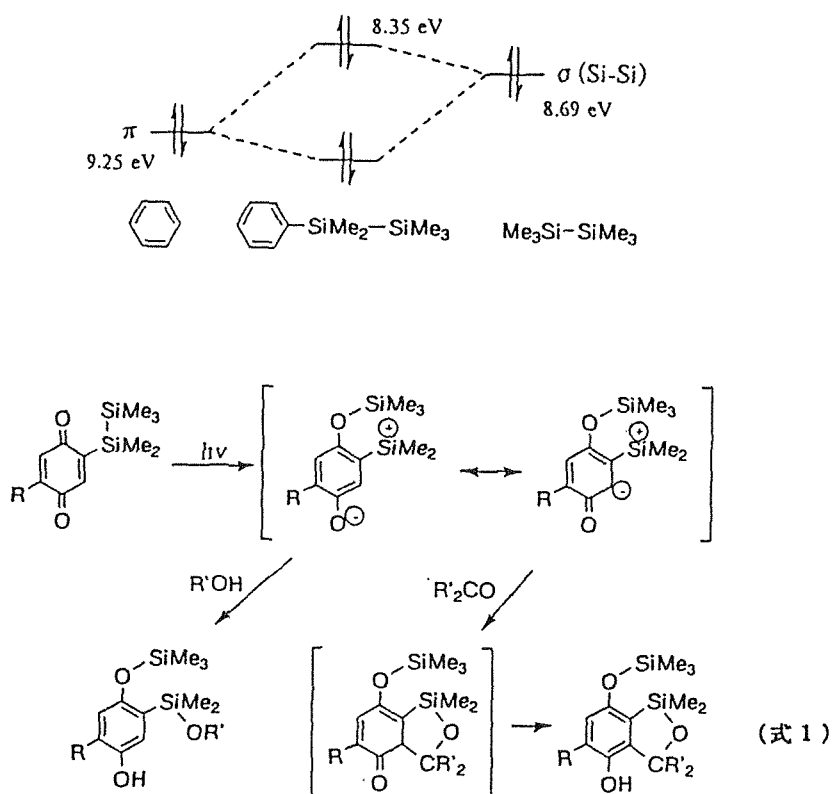
シリルメチルベンゾキノンの13はジシロキシプロモベンゼンとシリルメチルグリニャール試薬とを反応させた後、酸化することにより得られた(式9)。紫外および赤外スペクトル測定により、シリルメチル基がベンゾキノンの対して強い電子供与基として作用することが明らかとなり、ケイ素-炭素結合の高い反応性が期待された。そこで、まず13aへの光照射($\lambda \geq 460\text{nm}$)をおこなったがこの場合には π -ブチル基の転位のみが進行し、メタノールによる捕捉実験において14が得られた(式10)。これはより高い反応性をもつ置換基の存在によりケイ素-炭素結合の開裂が妨げられた結果であると考えられる。実際、 π -ブチル基を持たない13bを、 π -ブチルアルコール中で光照射($\lambda \geq 460\text{nm}$)すると、捕捉生成物15が好収率で得られ(式11)、シリルメチルベンゾキノンのにおいても光化学的1, 4-ケイ素転位反応が進行することが明らかとなった。生成物15は双性イオン中間体が捕捉された結果得られるものと考えられ(スキーム5)、この化学種の直接的な観測にむけてレーザー閃光分解実験などを検討中である。

第4章 ジシラニルフタルイミドの合成と光反応

前章までは、ジシラニルベンゾキノンの部分骨格を持つ系について検討してきたが、さらに1, 4-ケイ素転位反応系の拡張にむけて研究を進めた。本章では高い光反応性を持つフタルイミドに着目し、ジシラニルフタルイミドの合成および光反応について検討した。

ジシラニルフタルイミド16はフタルイミドとクロロジシランとの縮合により得られた(式12)。つづいてこれらの光反応について検討したが、ペンタメチルジシラニルフタルイミド16cは、ベンゼン中で光照射($\lambda \geq 300\text{nm}$)しても全く反応せず原料回収に終わった。これに対し、ケイ素上にフェニル基を導入した16aおよび16bは速やかに反応し、生成物として17aおよび17bをそれぞれ与えた(式13)。フェニルジシランの高い光反応性がある場合にも反映されたと考えられる。ここでみられた反応は、窒素原子に結合しているケイ素部分がシリレンとして脱離するものであり、その反応機構には大変興味を持たれた。1, 4-ケイ素転位の結果生じる中間体はシリレンのイミン錯体と考えられ、ここからシリレンが脱離した後、熱的な転位により17が生成するものと思われる(スキーム6)。このように本章では光化学的1, 4-ケイ素転位反応の新たな可能性について提案することができた。

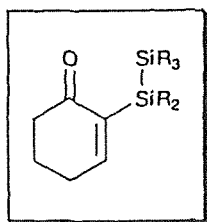
スキーム 1



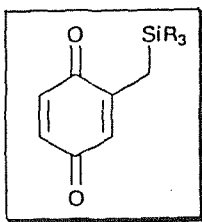
This Work

Extension of the System to Effect Photochemical

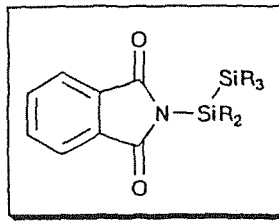
1,4-Silyl Migration



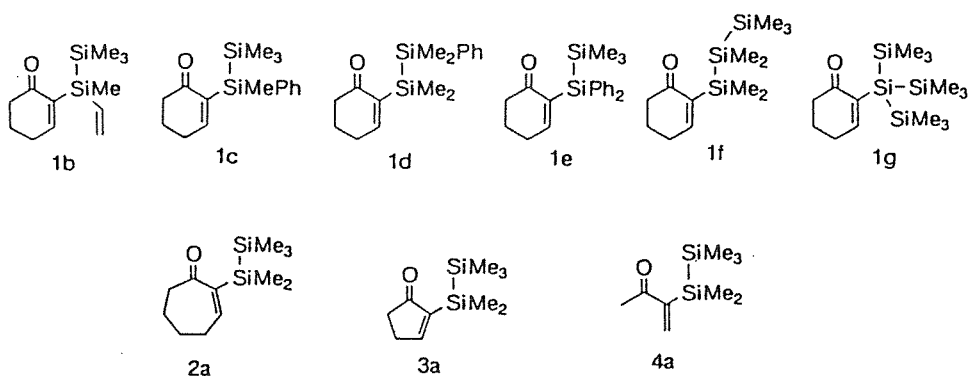
(Chapter 1, 2)



(Chapter 3)



(Chapter 4)



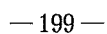
The diagram illustrates the energy levels and chemical structures involved in the photochemical reaction of a silyl enol ether.

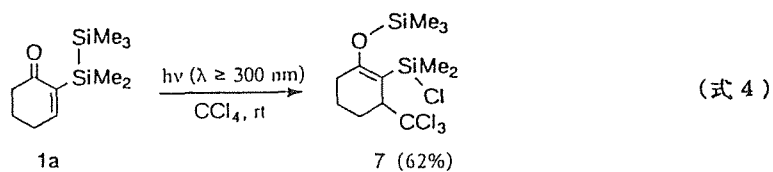
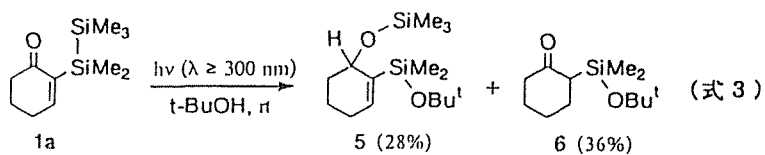
Energy Level Diagram:

- The vertical axis represents energy, with levels labeled π^* (highest), π , n , and σ (lowest).
- The π level is split into two sub-levels, indicated by a double slash.
- The π^* level is a single line.
- The n level is a single line.
- The σ level is a single line, labeled σ (Si-Si).
- A dashed arrow labeled "CT absorption" points from the π level to the π^* level.
- Vertical dashed lines connect the π and π^* levels to the n level.
- A dashed line connects the π level to the σ level.

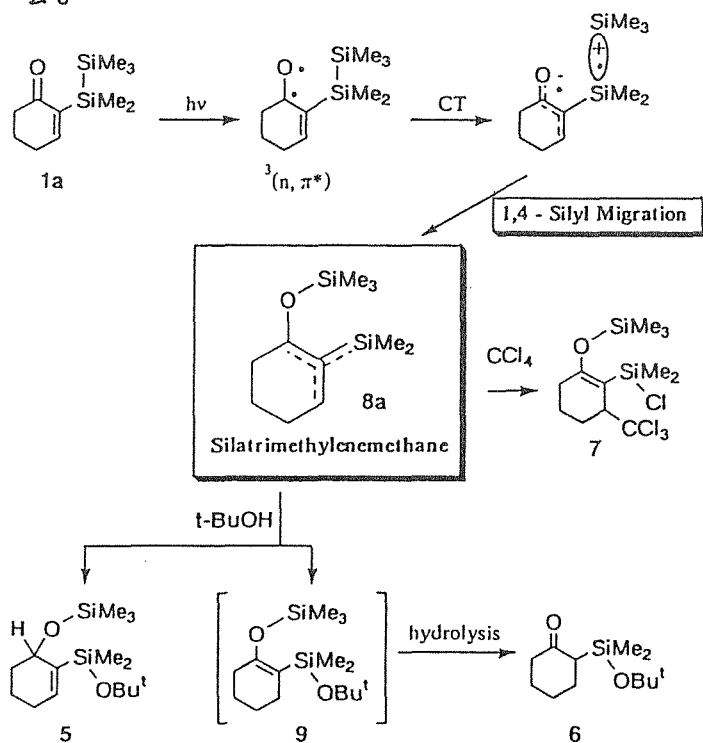
Chemical Structures:

- On the left, a silyl enol ether structure is shown: $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$.
- In the center, a silyl enol ether structure is shown: $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}(\text{SiMe}_3)-\text{CH}(\text{SiMe}_2)-\text{R}$.
- On the right, the structure of dimethylsilane is shown: $\text{Me}_3\text{Si}-\text{SiMe}_3$.





スキーム 3



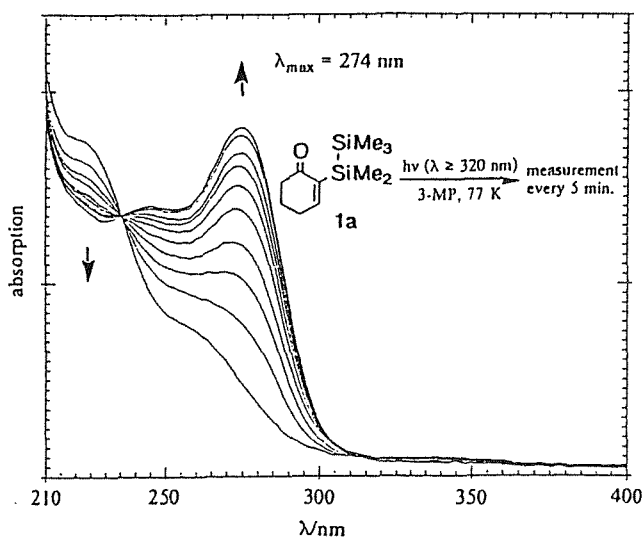


図 2. 1a への光照射による UV 吸収スペクトル変化.

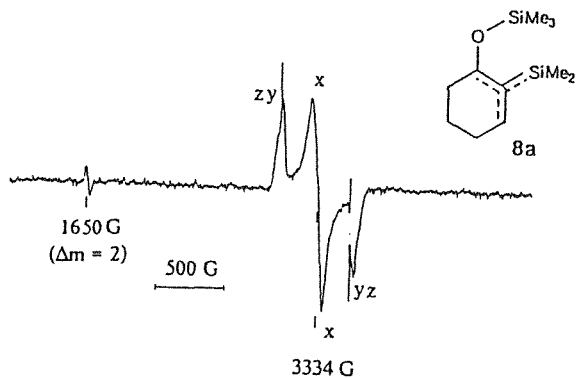





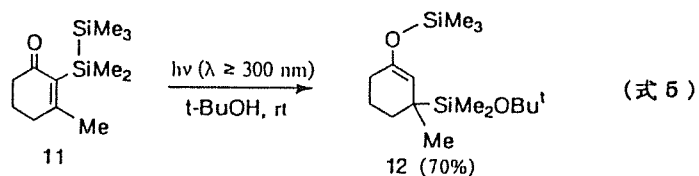


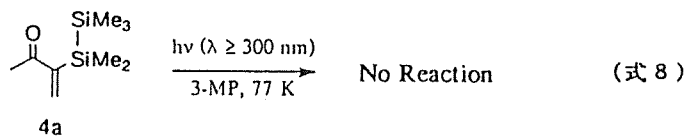
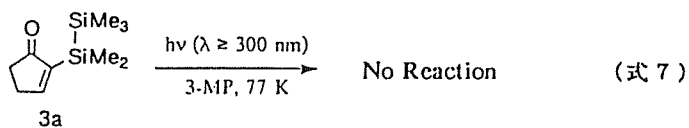
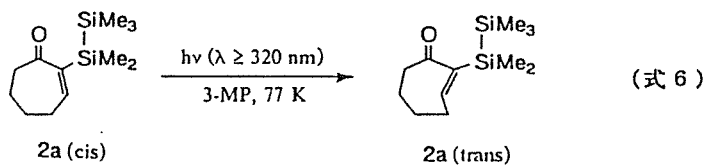
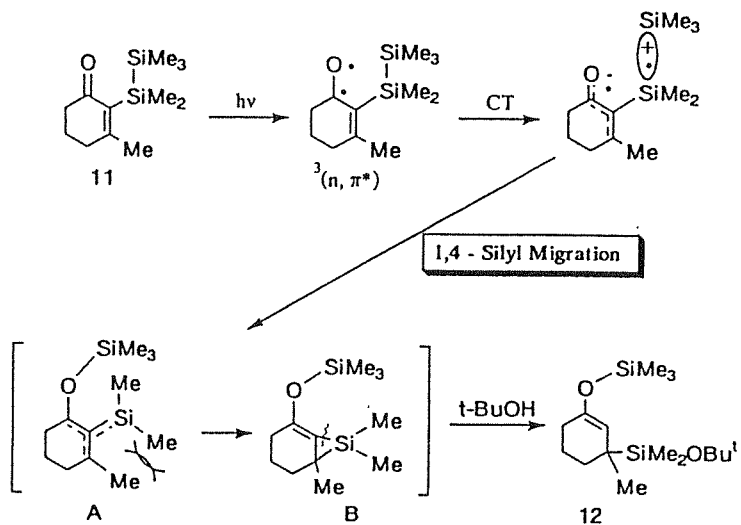
図 3. シラトリメチレンメタン 8a の ESR スペクトル図.

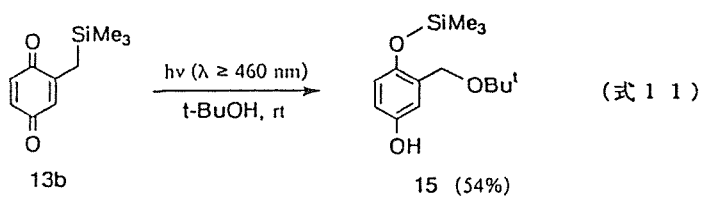
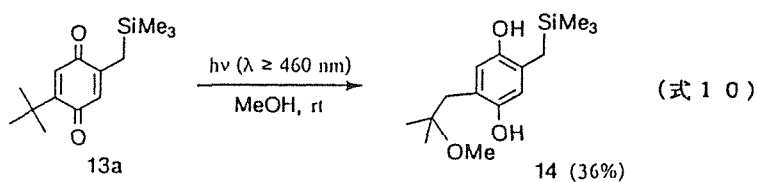
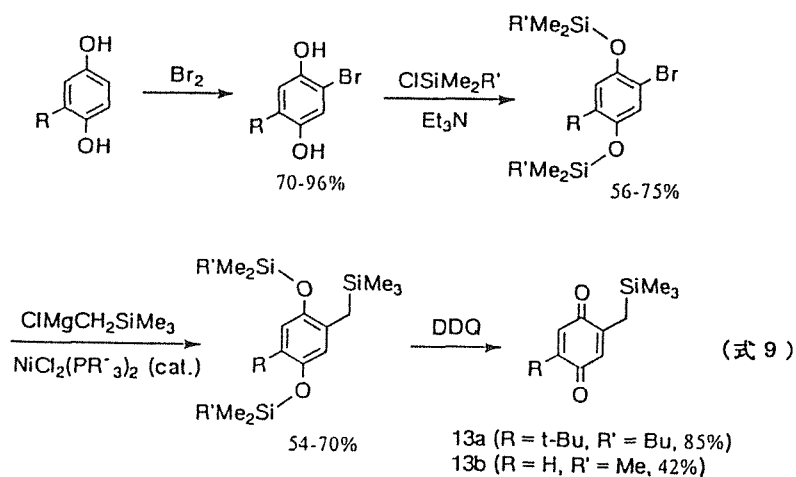
表 1. 8 のゼロ磁場分裂パラメータ

					
$ D /\text{cm}^{-1}$	0.027	<u>0.025</u>	0.028	0.027	0.027
$ E /\text{cm}^{-1}$	0.007	0.006	0.006	0.007	0.007
$R/\text{\AA}$	4.5	<u>4.7</u>	4.5	4.5	4.5

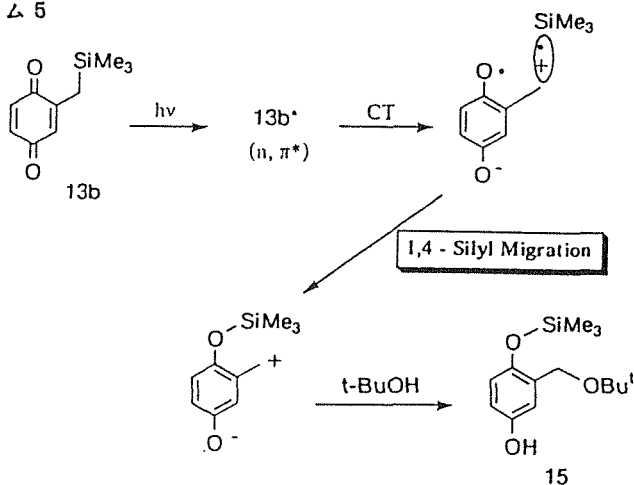


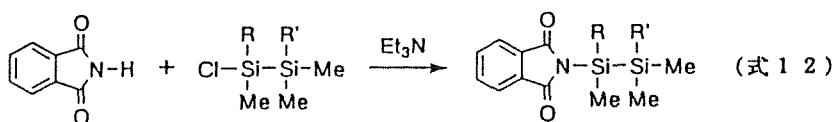
スキーム 4



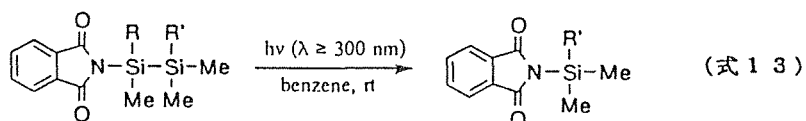


スキーム 5





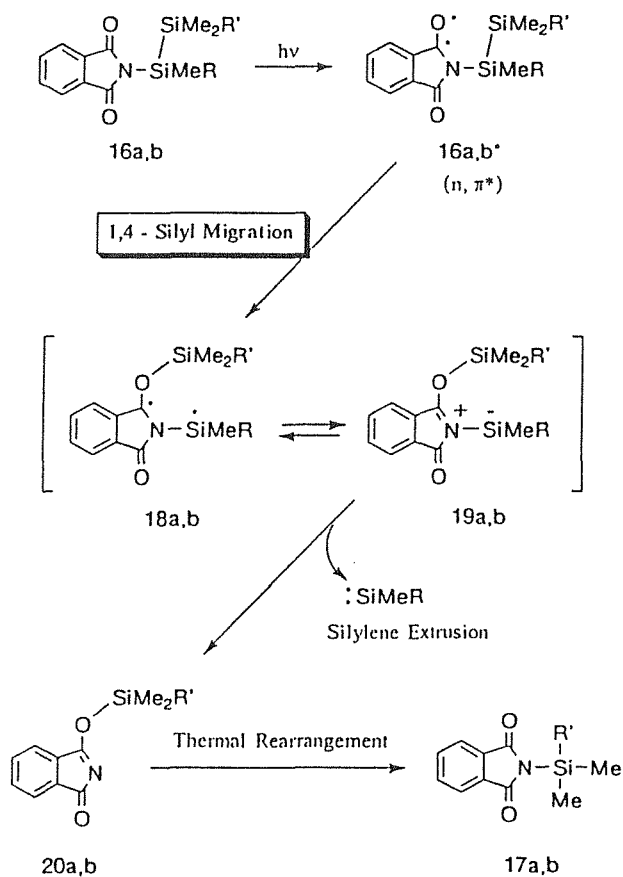
16a (R = Me, R' = Ph, 66%)
 16b (R = Ph, R' = Me, 39%)
 16c (R = R' = Me, 73%)



16a (R = Me, R' = Ph)
 16b (R = Ph, R' = Me)
 16c (R = R' = Me)

17a (R' = Ph, 30%)
 17bⁿ⁾ (R' = Me, 17%)
 17b (R' = Me, 0%)

スキーム 6



論文審査の結果の要旨

阿部淳二提出の論文は序章および4章からなっており、何れも新規の1, 4-シリル転位反応に関するものである。1, 4-転位によっていわゆる non-Kekule 型の中間体の生成が期待でき、実際はじめてのシラトリメチレンメタンを ESR によって検出するなど興味ある結果を得た。これまでに光化学的 1, 4-シリル転位はジシラニルベンゾキノンについて1例報告がある。阿部はその反応の一般性を検討するために、ジシラニルベンゾキノンの部分構造を有するジシラニルシクロヘキサシランを合成し、まずスペクトル特性を検討した。その結果 $\sigma-\pi$ 共役の存在を示す紫外吸収を認めた。また X-線結晶解析を行って基底状態での構造について知見を得た。ついで第2章ではジシラニルシクロヘキサセノンの光反応を行い、アルコール付加体を得た。

この時低温マトリックス中で反応を追跡したところ274nm に極大吸収を有する中間体が生成する事を認め ESR スペクトルでこれが3重項化学種であることを確認した。相当する炭素化学種トリメチレンメタンとの類似性や反応生成物の同定から、新規有機ケイ素反応性中間体シラトリメチレンメタンであることを確認した。これは極めて興味ある結果である。更に種々の置換基を有するジシラシクロヘキサセノンを合成しそれらから光反応により同じく3重項状態化学種が生成することを見いだした。

第3章ではケイ素-炭素結合を有するシリルメチルベンゾキノンの光反応を検討している。ここでも同様にシリル基の1, 4-転位が認められ、双性イオン中間体の存在を捕捉実験から結論した。

第4章では N-ジシラニルフタルイミドの光反応を検討し同様にシリル基の1, 4-転位を含むシリレン錯体を中間体とする反応機構を確立した。

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。よって阿部淳二提出の論文は、博士（理学）の学位論文として合格と認める。