

氏名・(本籍)	まる やま とよ た ろ う 丸 山 豊太郎
学位の種類	博 士 (理 学)
学位記番号	理博第1316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	Synthesis, Structure, and Reactions of Novel Disilenes and Silylenes (新規ジシレンおよびシリレンの合成, 構造および反応)
論文審査委員	(主査) 教 授 櫻 井 英 樹 教 授 吉 藤 正 明 教 授 山 本 嘉 則 助 教 授 吉 良 満 夫

論 文 目 次

General Introduction
Chapter 1. Synthesis, Structure, and Reactions of Tetrakis (trialkylsilyl) disilenes
Chapter 2. Matrix Isolation and Electronic Structure of Vinyl-Substituted Silylenes
Chapter 3. Matrix Isolation and Electronic Structure of Trimethylsilyl-Substituted Silylenes and Related Species
Chapter 4. Matrix Isolation and Electronic Structure of Lewis-Base Complexes of Vinyl- Substituted Silylenes

論文内容要旨

序 章

シレン, ジシレン, シリレンなどの有機ケイ素不飽和種は一般に不安定中間体であり, これまで主として化学的な捕捉をすることによって研究されてきた。近年レーザー閃光分解や, 低温でのマトリクス単離によって分光学的にも研究が可能となり, さらに嵩高い置換基の導入によって安定化し単離することも可能となった。これらケイ素不飽和種の化学は最近の有機ケイ素化学の中心的なテーマの1つになっている。先に著者らは環状ジビニルジシランの光反応によって発生した環状シレンのアルコール付加の立体化学を研究し, その機構を明らかにした。本論文ではこれまでの研究を発展させ, ケイ素不飽和種である新規なジシレンを嵩高い置換基導入によって安定に単離し, また種々のシリレンを低温マトリクス単離し, その特異な構造と反応性を明らかにした結果を述べる。

第1章 テトラキス(トリアルキルシリル)ジシレンの合成, 構造および反応

これまでX線構造解析が行われているジシレンは, すべて, 2ないし4つの嵩高い芳香族置換基を有しており, 芳香族の置換していないジシレンの構造, 反応について, 実験的な研究はほとんど行われていない。理論計算によると, テトラシリルジシレンは大きな熱力学的安定性を持つと予想され, シリル基はジシレンの置換基として興味をもたれていた。

テトラキス(トリアルキルシリル)ジシレン **1a**, **1b**, および **1c** を, スキーム 1 にしたがって好収率で得ることに成功した。トリアルキルシリル基の立体的な混み具合は, $i\text{-Pr}_3\text{Si}$, $t\text{-BuMe}_2\text{Si}$, $i\text{-Pr}_2\text{MeSi}$ の順に小さくなると予想され, スキーム 1 において生成物が条件によって異なるのはこの置換基の嵩高さを反映したものと考えられる。

1a, **1b** および **1c** のX線結晶構造解析の結果から得られた構造パラメーターを表 1 に示す。これらテトラシリルジシレンの構造は, 理論計算から予想される平面構造からいずれも幾分変形しており $\text{Si}=\text{Si}$ 結合回りは **1a** で 5.4° , **1c** で 10.2° ベントしているのに対し, **1b** では 8.9° 捻れており, ジシレンの構造は置換基に依存して異なる。さらに $\text{Si}=\text{Si}$ 結合距離がこれまで知られているジシレンよりも約 $0.05\text{--}0.1\text{ \AA}$ 長いことが注目される。

1a, **1b** および **1c** の固体状態での UV スペクトルは, いずれの場合も 420nm 付近に同じ様な吸収帯を持ち, 置換基の違いによる大きな変化は見られなかった。しかし図 1 に示されるように, **1a**, **1b** および **1c** の室温ヘキサン中での UV スペクトルはそれぞれ著しく異なり, 固体状態と溶液中とではテトラシリルジシレンの構造は, 大きく異なることを示唆している。また溶液中での UV スペクトルはそれぞれ顕著な温度依存性を示した。溶液中におけるテトラシリルジシレンの特異な挙動は, 以下のようなことが原因であると考えた。すなわち, より嵩高い置換基, あるいは温度上昇によってテトラシリルジシレンは大きく捻れ, その $\pi-\pi^*$ 遷移は, エネルギーが顕著に減少し長波長シフトする。さらに捻れることによって置換基のケイ素を含む $\text{Si}-\text{Si}$ σ 結合

軌道から π^* 軌道への遷移が許容となり、この $\sigma-\pi^*$ 遷移の強度が強くなると考えられる。このように、ジシレンの幾何構造および電子構造をシリル基上のアルキル基を変化させることによって操作できる可能性があることは興味深い。

テトラシリルジシレンを DME 中カリウムと接触させると、ジシレンのラジカルアニオンが生成した。単離したジシレンを直接金属で還元し、ラジカルアニオンを生成したのはこれが初めての例である (式 1)。また重 THF 中 1a をリチウムと反応させたところ、新規なジリチウム化合物 5 が生成していることが NMR を測定することによって分かった (式 2)。5 は構造的にも興味深い化学種であり、また有機ケイ素化合物合成のための新しいアニオン試剤になると考えられる。

第 2 章 ビニル置換シリレンのマトリクス単離と電子構造

ケイ素の 2 価化学種であるシリレンは一般に、400–600nm に $n(\text{Si})-3p(\text{Si})$ 遷移に由来する UV 吸収を持つことが知られている。しかしこれまでシリレンの UV 吸収に関して、置換基効果の観点からの系統的な研究例はほとんど無い。本章では先に著者らが開発した、環状ジビニルシラン系を進展させ、環状ビニルシリレン 6 および 7 の光化学的生成および低温マトリクス単離を行い、これらの UV スペクトルに基づいて、シリレンの電子状態におよぼすビニル基の効果について詳細に考察した。

環状ジビニルトリシラン 8 および 9 を 3-MP マトリクス中、光照射したところ、図 2 および 3 に示すように 505nm と 290nm および 475nm にそれぞれ UV 吸収が現れた。505nm および 475nm の吸収は幅広くシリレンに特徴的なもので、捕捉実験等によりこれらは 6 および 7 のものであると帰属した。ビニル置換シリレンをマトリクス単離したのは、これが初の例である。鎖状の 2,2-ジビニルトリシランの光分解ではシリル基の 1,3-転位が起こり、ジビニルシリレンは生成しない。

シリレンの $n-3p$ 遷移に由来する紫外吸収は、C-Si-C 結合角が増加すると長波長シフト、またビニル基のような π ドナー性置換基によって短波長シフトすることが分子軌道計算によって予測されているが、実測の結果は逆に、ビニル基が置換することによってジメチルシリレンの吸収よりも長波長シフトした。この原因は、ケイ素の空の 3p 軌道がビニル基の π 軌道よりも π^* 軌道準位に近いいため、3p 軌道が π^* 軌道によって強く安定化されるためと考えられる。すなわちビニル基はシリレンに対して π ドナーではなく π アクセプター置換基として作用していると考えられる (スキーム 2)。

第 3 章 トリメチルシリル置換シリレンおよび関連化合物のマトリクス単離と電子構造

シリレンは通常基底状態 1 重項であり基底 3 重項シリレンの生成はシリレン化学の大きな目標の一つである。理論計算によれば、シリレン上の結合角の増大、あるいはリチウムのような電子

供与基の導入によって3重項が安定になると予想されている。シリレン上の結合角を拡大させる目的で、嵩高い置換基が導入されたシリレンはいくつか報告されているが、いずれも1重項が安定であった。しかし電子供与基を有するシリレンの電子状態に関する実験的な研究は、ほとんど行われていない。ここでは電子供与基であるトリメチルシリル基を有するシリレンおよびその関連化合物の低温マトリクス単離を行い、シリレンの電子状態に及ぼすこれら置換基の効果を検討した。

式3に示される様に種々のアリアルトリス(トリメチルシリル)シラン(11)の光分解によってシリルシリレン(10)のマトリクス単離に初めて成功した。1連のシリルシリレンの吸収極大を表2に示す。10aの吸収極大はフェニルメチルシリレンのそれより170nm長波長シフトし、10aより嵩高い置換基を有する10bでは、さらに長波長シフトした760nmに吸収極大を持つことが分かった。この値はこれまでマトリクス単離されたシリレンの中で最も長波長側に位置している。10bではシリル基の誘起効果とメシチル基の嵩高さによるシリレン上の結合角の増大のためにn軌道準位が大きく上昇し、上の結果を与えたと考えられる。

ここで得られたn-3p遷移エネルギーの最も小さいメシチルトリメチルシリルシリレンにおいても基底3重項状態である証拠は得られなかった。

第4章 ビニルシリレン-塩基錯体のマトリクス単離と電子構造

シリレンのルイス塩基との錯形成は実験的にも、理論計算からも予想され、最近になって低温マトリクス単離あるいはレーザ閃光光分解を用いて分光学的にその存在が示されている。しかし、これまでシリレン-塩基錯体の構造および紫外吸収に於ける遷移の性質についての詳細な研究はほとんどない。本章では2章で用いた環状ビニルシリレン6および7を用いて、これらの種々のルイス塩基との錯体の低温マトリクス単離を行い、シリレン-塩基錯体の電子状態におよぼす塩基およびビニル置換基の効果について研究した。

ビニルトリシラン8あるいは9を、base/3-MP(5:95)混合マトリクス中照射すると、最初にシリレン6あるいは7が生成した。このマトリクスを数秒アニールしたのち、再び77KでUVスペクトルを測定すると、シリレンの吸収は消失し、短波長側にシリレン-塩基錯体12あるいは13と考えられる新たな吸収が現れた(式4, 5)。フリーなシリレンと錯体の吸収極大波数の差($\Delta\nu$)は6, 7およびジメチルシリレンの間で大きく変化していることがわかった(表3, 4)。

これらの結果は摂動論によって説明できる。すなわちスキーム3に示すようにシリレンの3p軌道準位は塩基と配位することによって上昇する。このエネルギーの上昇分 ΔE_p は摂動論によって、式4に示すように、相互作用項 H'_{bp} と $E_p - E_b$ によって決定される。ここで $E_p - E_b$ 項は、ビニル基を置換するにしたがって小さくなる(式6)。また式7に示すようにビニル置換シリレンでは3p軌道がビニル基へ非局在化することによってLUMOにおけるケイ素3p軌道の寄与が小さくなり、相互作用項 H'_{bp} はビニル基を置換するにしたがって小さくなる(式8)。 ΔE_p に

において H' bp 項が支配的であれば、ビニル置換の数が増えるに従って、 ΔE_p が小さくなる。6, 7 およびジメチルシリレンの間の $\Delta \nu$ の差異はこのことによって説明される。

Scheme 1

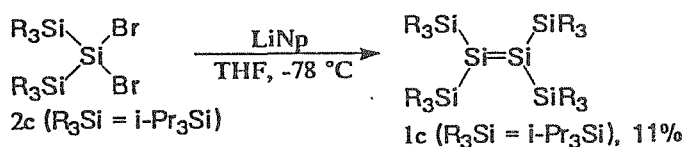
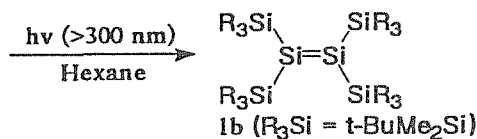
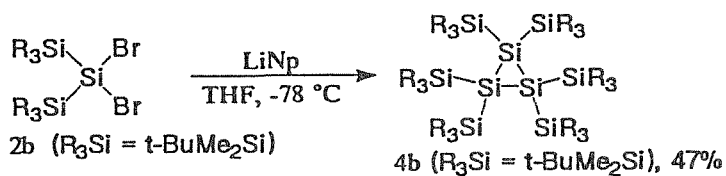
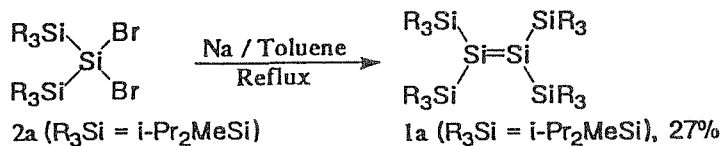
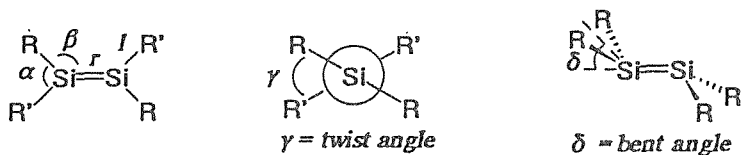
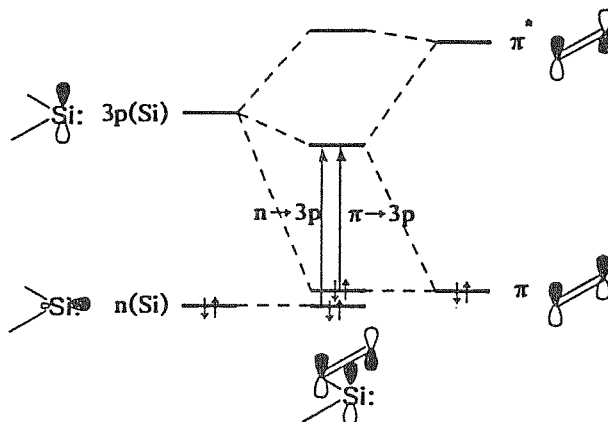


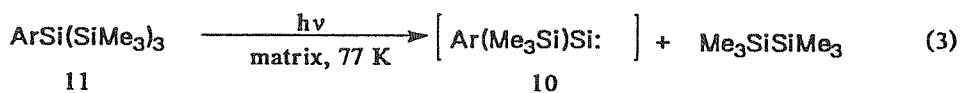
Table 1. Structural Parameters for 1a, 1b, 1c



Disilene	$r / \text{\AA}$	$l / \text{\AA}$	α / deg	β / deg	γ / deg	δ / deg
1a (R=R'=i-Pr ₂ MeSi)	2.228	2.374	115.5	122.2	0	5.4
1b (R=R'=t-BuMe ₂ Si)	2.202	2.380	112.5	123.7	8.9	0.1
1c (R=R'=i-Pr ₃ Si)	2.251	2.406	114.8	121.9	0	10.2



Scheme 2. Schematic Orbital Diagram between Vinyl π and 3p(Si) Orbital.



a, Ar = phenyl; b, Ar = 2,4,6-trimethylphenyl;
 c, Ar = 2,6-diethylphenyl; d, Ar = 2,4,6-triisopropylphenyl

Table 2. Absorption Maxima for n(Si)-3p(Si) Transition of Aryl(trimethylsilyl)silylene

Silylene	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	
	3-MP	2-MeTHF
$\text{Me}_3\text{Si}-\ddot{\text{Si}}-\text{C}_6\text{H}_5$ (10a)	660	380
$\text{Me}_3\text{Si}-\ddot{\text{Si}}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{Me})_3$ (10b)	760	390
$\text{Me}_3\text{Si}-\ddot{\text{Si}}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Et})_2$ (10c)	570	395
$\text{Me}_3\text{Si}-\ddot{\text{Si}}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{Pr})_3$ (10d)	570	410
$\text{MeSi}-\ddot{\text{Si}}-\text{C}_6\text{H}_5$	490 ^a	—
$\text{MeSi}-\ddot{\text{Si}}-\text{C}_6\text{H}_4$	497 ^a	—

a. R. West, *Pure Appl. Chem*, 56, 163 (1984).

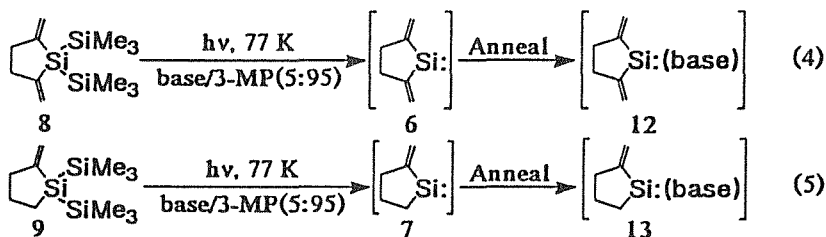


Table 3. Absorption Maxima for Silylene Complexes with Amine, Ether, and Sulfide in 3-MP

Base	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$		
	1	2	Me ₂ Si:
—	505	475	450 ^a
Et ₃ N	389	352	287 ^a
2-MeTHF	375	345	294 ^a
Et ₂ O	381	347	299 ^a
n-Bu ₂ S	353	342	309

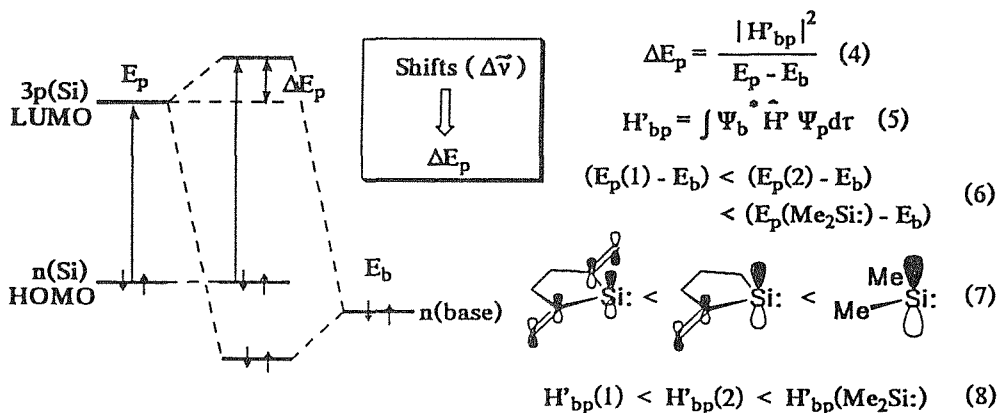
a. G. R. Gillette, G. H. Noren, and R. West, *Organometallics*, **8**, 487 (1989).

Table 4. Shifts of Absorption Wave Numbers ($\Delta\tilde{\nu}$) by Complexation

Base	$\Delta\tilde{\nu}^a / \text{cm}^{-1}$		
	1	2	Me ₂ Si:
Et ₃ N	5910	7360	12620
2-MeTHF	6870	7940	11790
Et ₂ O	6450	7770	11220
n-Bu ₂ S	8530	8190	10140

a. $\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{\text{max}}(\text{Silylene-Base Complex}) - \tilde{\nu}_{\text{max}}(\text{Free Silylene})$

Scheme 3.



論文審査の結果の要旨

丸山豊太郎提出の論文は序章および4章からなっており、何れも重要な有機ケイ素反応性中間体であるジシレンおよびシリレンに関するもので、多くの興味ある結果を得た。

近年の有機ケイ素化学の発展の一つの特徴は多くの反応性中間体を動力学的に安定化し、すなわち嵩高い置換基を導入することで安定化して単離、研究することである。一方通常の置換基で高い反応性を維持したまま研究する方法にマトリックス単離がある。丸山はこの二つの方法を駆使してジシレンおよびシリレンの構造化学的研究を行い多くの重要な知見を得た。

第1章ではまず、トリアルキルシリル基を置換基とする数種のジシレンを合成し単離しX-線結晶解析を行った。シリル基を置換基とするジシレンは炭素化学系の通常のオレフィンに相当し興味深い丸山は置換基によって嵩高い置換基の影響からの逃れかたが異なること、それに対応して紫外吸収スペクトルが変化することなど興味ある結果を得た。

第2章ではビニル基を有するシリレンをはじめマトリックス単離し紫外吸収スペクトルの測定に成功した。従来シリレンに π 電子系が置換したときには短波長シフトするであろうと理論的に予測されていたが、実際にはかなり大きな長波長シフトを示した。これは興味ある事実で、理論の不備を指摘するものである。なお最近さらに精度を上げた理論計算では実験結果とほぼ一致することが示されたが、理論実験の相互関係と発展を示す好例となった。

第3章ではトリメチルシリル基などケイ素あるいはゲルマニウム置換基を有するシリレンを同じくマトリックス単離し、紫外吸収スペクトルを検討している。ここではケイ素基の嵩高さや電子的効果の評価が興味深い、メチルトリメチルシリルシリレンが760nmとこれまで知られているものでは最も長波長部に吸収を示した。シリレンの化学では基底状態が3重項のものゝ発生が大きな目標であるが上記のシリレンは $n-3p$ 遷移エネルギー差の最も小さなものとして興味深い。

第4章では上記のビニル置換シリレンのエーテルなどゝの塩基錯体を同じくマトリックス単離し紫外吸収スペクトルを検討した。塩基の配位による短波長シフトを摂動法を用いて計算し理論的考察を行った。

これらの結果は従来理論と実験との不一致その他不明な点が多かったシリレンの化学ならびにジシレンについて貴重な知見を与えるもので、本人が自立して研究活動を行うに必要の高度の研究能力と学識を有していることを示している。よって丸山豊太郎提出の論文は博士(理学)の学位論文として合格と認める。