

氏名・（本籍）	や た べ て つ お 谷 田 部 哲 夫
学位の種類	博 士（理 学）
学位記番号	理 博 第 1 3 1 7 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	Novel Polyhedranes and Cyclophanes Containing Group 14 Elements （14族元素を含む新規ポリヘドランおよびシクロファン）
論文審査委員	（主査） 教 授 櫻 井 英 樹 教 授 吉 藤 正 明 教 授 平 間 正 博 助 教 授 関 口 章

論 文 目 次

General Introduction

Chapter 1. Octasilacubane and Octagermacubane

Chapter 2. Hexasilaprismane and Hexagermaprismane

Chapter 3. Cyclophanes Bridged by Group 14 E-E Bonds

Chapter 4. [2.2] Paracyclophane Bridged by C-Si Bonds

論文内容要旨

序章

ケイ素など14族の炭素よりも高周期の元素-元素 σ 結合の軌道準位は、ベンゼン π 系と同様に炭素-炭素 σ 結合よりも高い。このため、これらの σ 結合から成る特異な分子構造を有するケイ素などの14族ヘテロ元素化合物は、炭素類縁体には見られない特異な物性が発現すると期待される。

テトラヘドラン、プリズマン、キュバンなどのポリヘドランは σ 結合を3次元的に規制した高い対称性を持つ高歪み化合物であり、ケイ素など第3周期以降の元素から成るポリヘドランは最近の最も注目すべき合成ターゲットである。第1章では、オクタゲルマキュバン 1, 2 およびオクタシラキュバン 3 の合成に成功し、その構造および物性について検討した。第2章ではヘキサシラプリズマン 4 およびヘキサゲルマプリズマン 5 を合成し、その構造および光異性化について検討した。

一方、[2.2]パラシクロファンはベンゼン π 系と架橋 σ 結合が重なり配座に固定化されているため、ベンゼン π 系の空間経路および結合経路の相互作用の研究に理想的な分子系である。第3章では、既に当研究室で合成されたケイ素-ケイ素結合で架橋したシクロファン 6 に次いで、テトラゲルマ [2.2]パラシクロファン 7, テトラスタンナ [2.2]パラシクロファン 8 の合成に成功し、一連の14族元素で架橋したシクロファンの構造と物性を系統的に研究した。また、更に3本の Si-Si 結合で橋掛けしたシクロファン 9 についても検討した。第4章では C-Si 結合で架橋した [2.2]パラシクロファン 10 について述べる。

第1章 オクタシラキュバンとオクタゲルマキュバン

14族の高周期元素から成るポリヘドランの合成の鍵は、歪みを有する反応性の高い σ 結合を立体的に保護するためのかさ高い置換基の合目的な選択である。また前駆体であるクロロ体の還元的縮合剤の選択も重要であり、本研究においてマグネシウム系の縮合剤が有用であることを見出した。

初めてのオクタゲルマキュバンである 1 は、all-トランス体の1,2,3,4-テトラクロロ-1,2,3,4-テトラ(1-エチル-1-メチルプロピル)シクロテトラゲルマンの縮合によって収率16%で得られた(式1)。前駆体と生成物との立体化学から、反応中間体はシクロテトラゲルマンあるいはシクロテトラゲルマジエンであると考えられる。キュバン 1 はまた、同じアルキル基を有するトリクロロゲルマンからも低収率ながら得ることができた(式2)。この反応は原料合成が容易である点で有用である。1 のX線結晶解析の結果、骨格のゲルマニウム8原子は確かに立方体を形成していることが明らかになったが、アルキル基のメチルとエチルの部分が disorder (無秩序)となり、完全な解析には至っていない。

このため、結晶解析が可能であると考えられるアリール基を有するキュバンの合成について検

討し、(2,6-ジエチルフェニル)トリクロロゲルマンの縮合によってキュバン $\underline{2}$ を得ることができた。また、同様の方法によりケイ素類縁体であるキュバン $\underline{3}$ の合成にも成功した(式3)。 $\underline{2}$ および $\underline{3}$ については完全なX線結晶解析を行なうことができ、初めてオクタシラ-およびオクタゲルマキュバンの分子構造を明らかにした。 $\underline{2}$ と $\underline{3}$ は結晶学的に同形であり、骨格はほぼ完全な立方体を形成している(図1)。 $\underline{3}$ のSi-Si結合長は2.384-2.411 Å(平均値2.400 Å)であり、Si-Si-Si結合角は88.9-91.1°(平均値90.0°)である。 $\underline{2}$ のGe-Ge結合長は2.478-2.503 Å(平均値2.490 Å)、Ge-Ge-Ge結合角は88.9-91.1°(平均値90.0°)である。

キュバン $\underline{1}$ 、 $\underline{2}$ および $\underline{3}$ は炭素類縁体とは異なり、可視領域に吸収を有する黄色結晶であり、温度によって色の変化する可逆的なサーモクロミズムの物性を示した。-100°Cでは淡黄色、100°Cに加熱するとオレンジ色に変化する。

第2章 ヘキサシラプリズマンとヘキサゲルマプリズマン

プリズマンはベンゼンの原子価異性体であり、ポリヘドランの中で特に興味深い化合物である。理論計算によると、第3周期以降の元素の系では炭素とは異なり、プリズマンが最も安定な原子価異性体であり、まずプリズマンの合成について検討した。

初めてのヘキサシラプリズマンである $\underline{4}$ は、2,6-ジイソプロピルフェニル基を有する1,1,2,2-テトラクロロジシランあるいはトリクロロシランの還元的縮合によってオレンジ色の結晶として得られた(式4)。またゲルマニウム類縁体であるプリズマン $\underline{5}$ も同様の方法により合成することができた(式5)。 $\underline{4}$ の ^1H および ^{13}C NMRスペクトルから、このアリアル基はケイ素骨格に対して非常にかさ高いことがわかった。このため、 $\underline{4}$ はこれまでに合成されたポリヘドランとは異なり、結晶状態では空気中でもSi-Si結合は殆ど酸化されない、極めて安定な化合物である。一方、 $\underline{5}$ は空気中の酸素に対してやや不安定である。 $\underline{4}$ および $\underline{5}$ の分子構造はX線結晶解析によって決定した(図2)。 $\underline{4}$ と $\underline{5}$ は結晶学的にほぼ同形であるが骨格部分はやや異なる。 $\underline{4}$ のSi-Si結合長は2.365-2.389 Å(平均値2.377 Å)であり、ケイ素骨格はやや歪んだ三角柱である。一方、 $\underline{5}$ の3員環のGe-Ge結合長は2.497-2.505 Å(平均値2.503 Å)、その3員環をつなぐGe-Ge結合長は2.465-2.475 Å(平均値2.468 Å)であり、ゲルマニウム骨格は縦の部分が幾分短い三角柱を形成している。

プリズマン $\underline{4}$ および $\underline{5}$ の光異性化について検討した。 $\underline{4}$ を3-メチルペンタン中、-50°Cで光照射($\lambda=340-400\text{nm}$)したところ、瞬時に新たな吸収帯($\lambda_{\text{max}}=456, 502\text{nm}$)が現われた。 $\underline{5}$ の光照射でも同様に新たな吸収帯($\lambda_{\text{max}}=450, 562\text{nm}$)が観測された。これらの吸収帯はヘキサシラ-およびヘキサゲルマデューワーベンゼンに起因するものと推定される。

第3章 14族元素を架橋子としたシクロファン

[2.2] パラシクロファンはベンゼン π 系の空間経路および結合経路の相互作用の研究に理想的な分子系であるが、軌道準位の高いケイ素-ケイ素結合で架橋したシクロファン $\underline{6}$ は炭素類縁

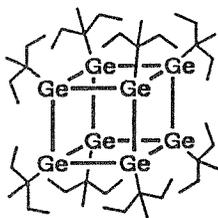
体とは異なり、強い結合経由相互作用に基づく物性を示す。このことを更に高周期のゲルマニウムやスズの系に拡張し、一連の14族元素で架橋したシクロファン⁷の物性や構造を比較することは極めて興味深い。テトラゲルマ [2.2] パラシクロファン⁷は、1,4-ビス(クロロジメチルゲルミル)ベンゼンをトルエン高希釈条件下、クラウンエーテルと共にナトリウムで還元的カップリングすることによって得られた(式6)。テトラスタンナ [2.2] パラシクロファン⁸は、1,4-ビス(クロロイソプロピルスタンニル)ベンゼンのパラジウム錯体による脱水素縮合によって合成することができた(式7)。⁷および⁸の分子構造はX線結晶解析によって明らかにした。一連の [2.2] パラシクロファンの分子構造パラメータを表1に示した。第3周期以降の元素で架橋したシクロファンでは炭素の系とは逆に、 α 角よりも β 角の方が大きく、構造上の変化が架橋子に大きく現われている。また⁶および⁷の上下のベンゼン環は完全に重なっているが、⁸では階段状にずれており、その結果、面間距離(3.5Å)が⁶および⁷と等しくなっていることがわかった(図3)。第3周期以降の元素で架橋した⁶、⁷および⁸はいずれも260nm付近に強い吸収帯を示した(図4)。これらの吸収帯はベンゼン環の π 系と架橋鎖の σ 結合との強い結合経由相互作用の結果である。

更に架橋数の多い3本のSi-Si結合で架橋したシクロファン⁹の合成にも成功し(式8)、その分子構造をX線結晶解析によって決定した(図5)。⁹も⁶と同様にベンゼン π 系とSi-Si σ 結合との軌道相互作用に基づく吸収帯を有する。

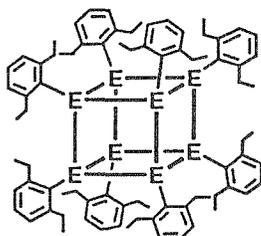
第4章 炭素-ケイ素結合で架橋した [2.2] パラシクロファン

シクロファン⁶では、Si-Si σ 結合のエネルギー準位がC-C結合よりも高いため、¹¹には見られない物性が発現する。本章では、軌道準位がこれらの σ 結合のほぼ中間に位置するC-Si結合で架橋した [2.2] パラシクロファン¹⁰の構造と物性について検討した。シクロファン¹⁰は、1,4-ビス(クロロメチルジメチルシリル)ベンゼンのグリニャール試薬とパラジプロモベンゼンをTHF高希釈条件下、ニッケル触媒による交差縮合反応によって合成した(式9)。図6に¹⁰のORTEP図を示した。上下のベンゼン環はほぼ等しくボート型に歪んでおり(8°)、その面間距離は3.25Åである。これらの値はそれぞれ⁶と¹¹の平均値とほぼ同じである。構造の特徴は架橋子の歪み角であり、ケイ素原子がボート型ベンゼンから更に大きく内側に折れ曲がっている(Si: 16°, C: 8°)。

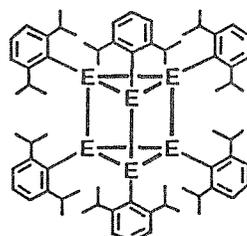
¹⁰のUVスペクトルは¹¹と同様に230nm付近にのみ強い吸収帯を有し、⁶で見られる260nm付近には強い吸収を示さない。しかし、¹⁰はテトラシアノエチレン(TCNE)と濃青色の電荷移動(CT)錯体を容易に形成し、⁶および¹¹とは大きく異なる。関連化合物との比較から(図7)、¹⁰のHOMOは¹²と同様にベンジルシランの性質が強く、その軌道準位は著しく上昇していることがわかった。この結果は分子軌道計算によっても支持された。



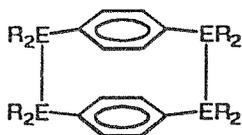
1



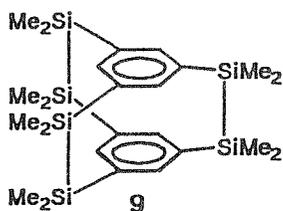
2: E = Ge
3: E = Si



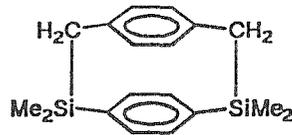
4: E = Si
5: E = Ge



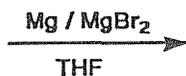
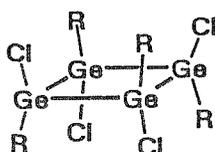
11: ER₂ = CH₂
6: ER₂ = SiMe₂
7: ER₂ = GeMe₂
8: ER₂ = SnPr₂



9

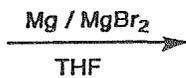
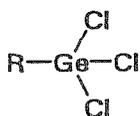


10



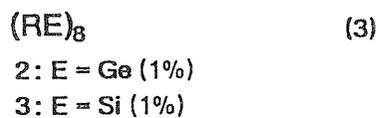
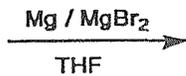
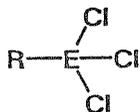
(1)

R = 1-エチル-1-メチルプロピル



(2)

R = 1-エチル-1-メチルプロピル



(3)

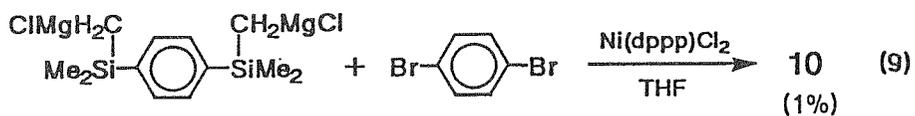
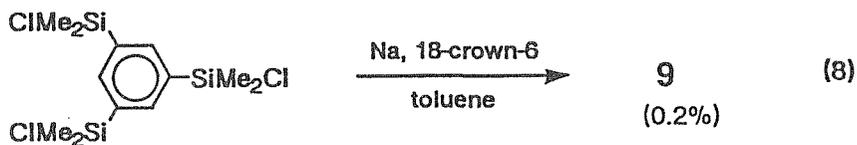
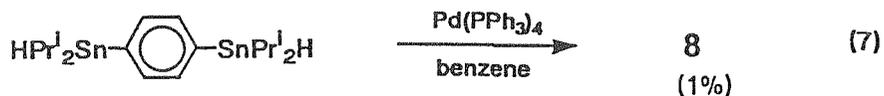
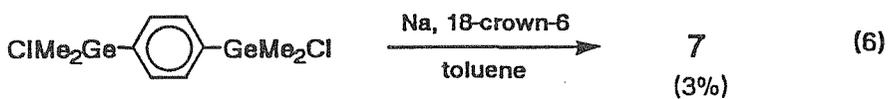
R = 2,6-ジエチルフェニル



R = 2,6-ジイソプロピルフェニル



R = 2,6-ジイソプロピルフェニル



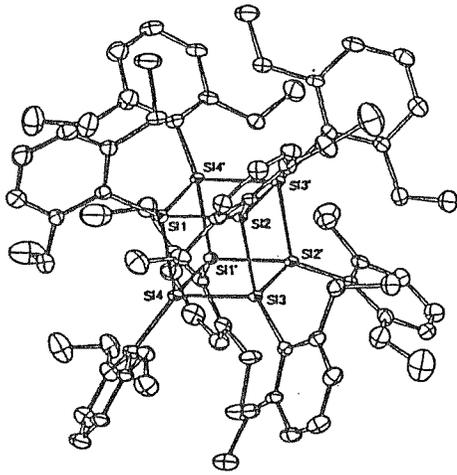


図1. キュバン3の分子構造

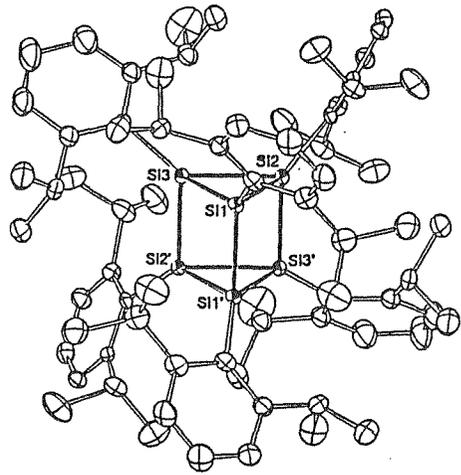
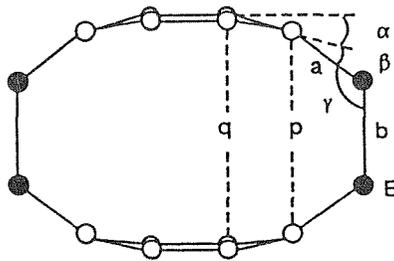


図2. プリズマン5の分子構造

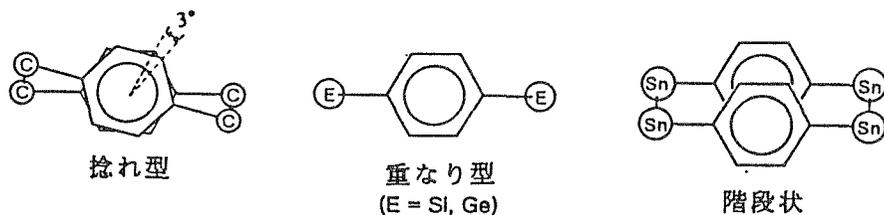
表1. [2.2] パラシクロファンの構造パラメータ

	C	Si	Ge	Sn
$a / \text{\AA}$	1.511	1.883	1.944	2.163
$b / \text{\AA}$	1.593	2.376	2.438	2.808
$p / \text{\AA}$	2.778	3.347	3.382	3.454
$q / \text{\AA}$	3.093	3.458	3.496	3.482
α / deg	12.6	4.3	4.5	2.2
β / deg	11.2	10.6	9.6	8.9
γ / deg	113.7	105.0	104.1	101.0



$E = \text{C, Si, Ge, Sn}$

真上から見た図



前から見た図

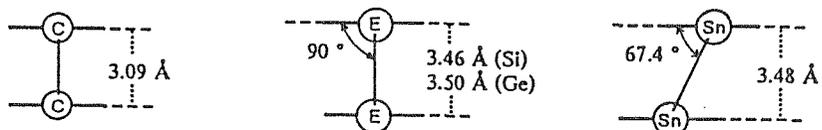


図3. [2.2] パラシクロファンにおけるベンゼン環の配座と距離

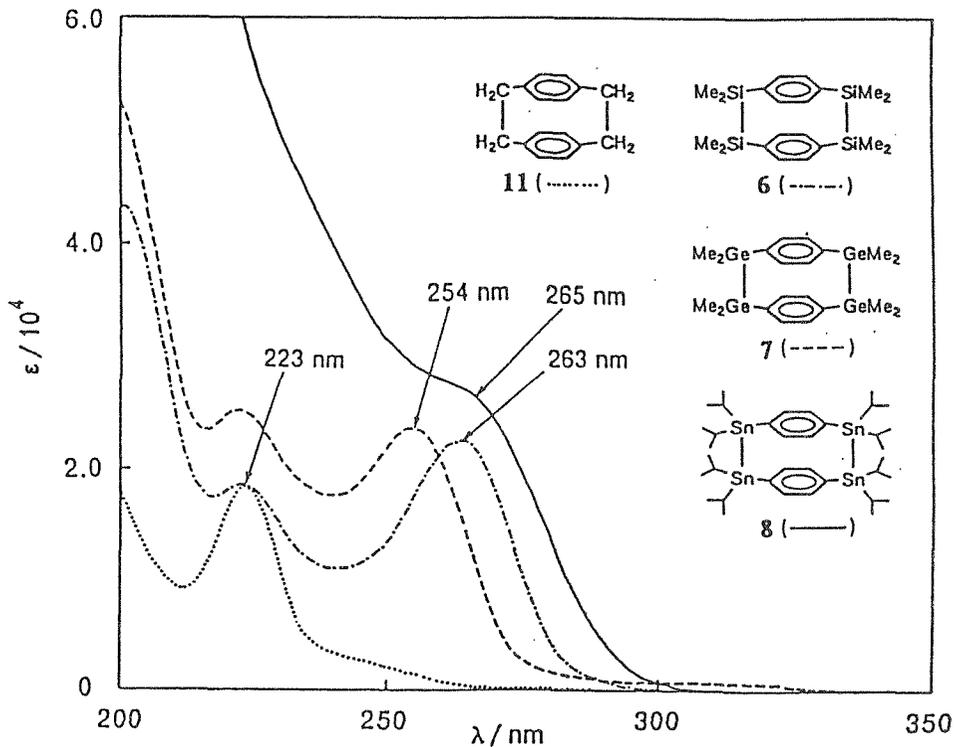


図4. [2.2] パラシクロファンのUVスペクトル

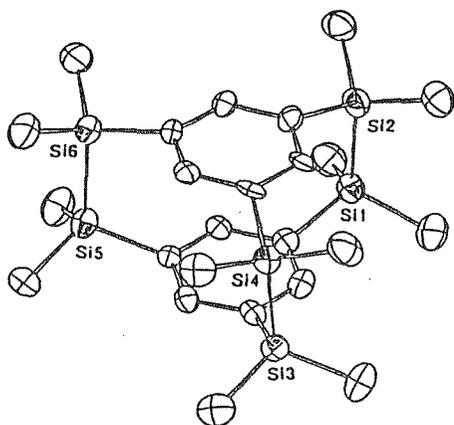


図5. シクロファン9のORTEP図

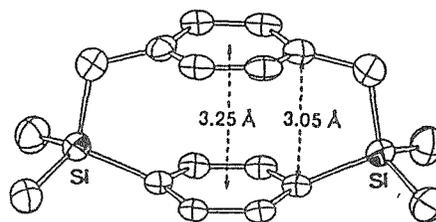


図6. シクロファン10のORTEP図

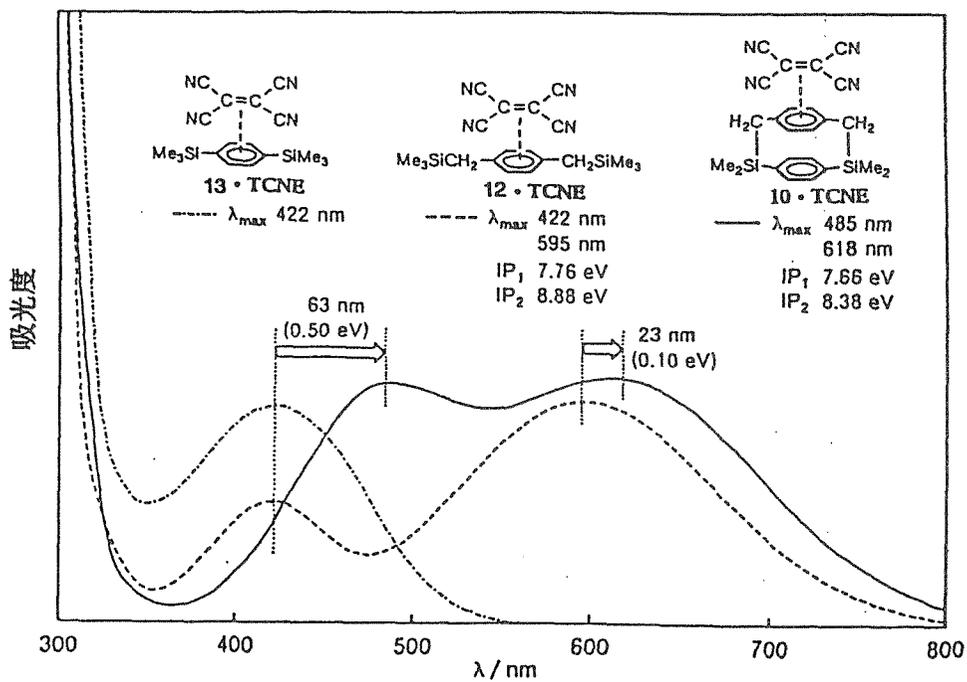


図7. シクロファン10・TCNEの電荷移動吸収スペクトル

論文審査の結果の要旨

谷田部哲夫提出の論文は序章および4章からなっており、第1章はオクタシラキューバンとオクタゲルマキューバンについて、第2章ではヘキサシラプリズマンとヘキサゲルマプリズマンについて述べているが、何れも新規の14族クラスター化合物に関するものである。第3、4章では新規のシクロファンについて報告している。有機ケイ素化学、有機ゲルマニウム化学の近年の興味の中心の一つは各種クラスター化合物の合成である。特に3角柱プリズマンや4角柱キューバンは高い対称性と美しい分子構造によって多くの化学者の興味を引きつけてきた。

谷田部はこれらクラスターを合成するための戦略すなわちこれらを動力学的に安定化する置換基の選択、縮小させる原料の分子設計さらには縮合剤である金属と溶媒の選択などを徹底的に検討し、それぞれの系に最適の実験条件を見いだした。

第1章では1-エチル-1-メチルプロピル基および2,6-ジエチルフェニル基を置換基に選びオクタゲルマキューバンの合成に成功した。前者は結晶学的に不均一で最終的なX-線結晶解析が出来なかったが後者は良好なデータを与えることがわかった。この結果をもとにオクタシラキューバンの合成にも成功した。これらの構造をX-線結晶解析で決定し、これまでに得られていた炭素およびスズのクラスターとの構造の比較を行った。14族元素のキューバンの構造データを始めて系統的に得て比較検討した意義は大きい。

第2章では置換基に第1章で用いたものよりも若干大きい2,6-ジイソプロピルフェニルを選びヘキサシラプリズマンおよびヘキサゲルマプリズマンを合成した。これらの構造もX-線結晶解析で決定し、理論的に予測されていた構造と比較検討し興味ある結果を得ている。プリズマンはベンゼンの原子価異性体であり、光反応や熱反応による異性化に興味がある。実際ヘキサシラプリズマンもヘキサゲルマプリズマンもともに光照射によって異性化を起こし、熱反応もしくは低エネルギー光照射によってもとのプリズマンに戻ることがわかった。これはスペクトル的に検出されただけではあるが、谷田部は種々の実験事実からヘキサシラおよびヘキサゲルマデューワーベンゼンであるとした。

[2.2] パラシクロファンは2個のベンゼンの空間的および結合経由的相互作用を定量的に見積もることのできる興味深い系である。谷田部は第3章でケイ素-ケイ素もしくはゲルマニウム-ゲルマニウム結合を有するパラシクロファンさらにはスズ-スズ結合を有するものも合成しX-線結晶解析によって構造を比較した。多くの興味深い結果が得られたが特筆すべきは架橋子がケイ素、ゲルマニウム、スズとなってもベンゼン間の距離が変化せず、ほぼグラファイトの相間距離に等しいという発見である。さらにケイ素-ケイ素結合を3架橋有するシクロファンの合成構造解析も行っている。

第4章では炭素-ケイ素結合を架橋子とするパラシクロファンを合成し、X-線結晶構造とともに興味深い物性を観察している。

以上これらは極めて興味ある結果で、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していることを示している。よって谷田部哲夫提出の論文は博士（理学）の学位論文として合格と認める。