

氏名・(本籍)	いん とう ちゅう 尹 東 柱
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	理博第2116号
学位授与年月日	平成16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	1,3-Disilabicyclobutane with Long Bridge Bond and Related Compounds (長架橋結合をもつ1,3-ジシラビシクロブタンおよび関連化合物)
論文審査委員	(主査) 教授 吉良満夫 教授 吉藤正明, 山本嘉則 助教授 坂本健吉

論文目次

General Introduction

Chapter 1 Synthesis and Reactions of Novel 1,2-Dilithiodisilane and 1,2-Dilithiodigermene

Chapter 2 Synthesis and Structure of 1,3-Disila- and 1,3-Digermabicyclo[1.1.0]butane

Chapter 3 Reactions of 1,3-Disila- and 1,3-Digermabicyclo[1.1.0]butane

論文内容要旨

序章

炭素-炭素 σ 結合は通常は混成軌道の大きいローブの重なりによって形成されるが、特別な場合として、軌道の小さいローブの重なりによって形成される異常な σ 結合、いわゆる反転 σ 結合のあることが知られている (Chart 1)。しかし反転ケイ素-ケイ素 σ 結合を持つ化合物を実験的に観察した例はこれまで全くなかった。わずかに、ビシクロブタン類について理論的に反転ケイ素-ケイ素 σ 結合を含むと予測されているのみであった。本研究では初めての安定な反転架橋 σ 結合をもつ1,3-ジシラおよび1,3-ジゲルマビシクロブタンを合成し、その構造と反応性を明らかにした。

第一章 新規な1,2-ジリチオジシランおよび1,2-ジリチオジゲルマンの合成と反応

ジリチオジシランとジリチオジゲルマンは新しい高周期14族元素活性種として近年盛んに研究され、新規ケイ素化合物合成の有用な試薬として期待されている。本章では新規な1,2-ジリチオジシラン1と1,2-ジリチオジゲルマン2を合成単離し、種々の試薬との反応について検討した。

シリル置換ジシレン3aと過剰の金属リチウムをTHF中0℃で12時間反応させると1,2-ジリチオジシラン1aの濃い赤色溶液が得られた (式1)。過剰の金属リチウムと溶媒を除去した後ヘキサンから再結晶するこ

とによって1aを白い粉末として収率65%で得た。同様にして、ジシレン3bとリチウムの反応によって1,2-ジリチオジシラン1bを合成した(式1)。1,2-ジリチオジゲルマン2もシリル置換ジゲルマン4とリチウムの反応によって得られた(式1)。1aと1bの中心ケイ素はそれぞれ-185.9 ppmと-190.9 ppmに観測された。これらは報告されているトリス(トリメチルシリル)シリルリチウムのもの-189.4と類似している。シリル置換ジシレン3cとリチウムとの反応では、ケイ素-ケイ素結合の切断を伴って、1,1-ジリチオシラン5を定量的に生成した(式2)。

ジリチオジシラン1aは種々の試薬と反応し、それぞれ対応する付加体を与えた(Scheme 1)。1aは水および重水と反応し、ジヒドロジシラン6およびその重水素化体6-d₂をそれぞれ収率96%と98%で与えた。1aはヨウ化メチルと反応し、ジメチル体7を収率88%で与えた。1aはクロロジメチルシランおよびクロロトリメチルシランと反応し、対応するシリル化体8と9をそれぞれ収率86%と72%で与えた。ジリチオジゲルマン2はヨウ化メチルと反応しジメチル体10を収率85%で与えた(式3)。これらの反応は1,2-ジリチオジシラン1と1,2-ジリチオジゲルマン2がケイ素化合物の有用な合成試薬になりうることを示している。

第二章 1,3-ジシラおよび1,3-ジゲルマビシクロ[1.1.0]ブタンの合成と構造

高周期14族元素を含むメタラビシクロブタンには架橋結合距離の異なる二つの異性体、長結合異性体(LB)と短結合異性体(SB)の存在することが理論的に予測されている(Chart 2)。SBの架橋結合は小員環状アルカンに通常見られるバナナ結合であるが、LBの架橋結合は反転した σ 結合をもち、ピラジカル的な性質を示すことが期待されており、特に興味深い。しかし、LBの性質をもつ化合物の報告例はこれまで全くなく、その構造や反応性に関する実験的な知見は得られていなかった。本章では安定な1,3-ジシラおよび1,3-ジゲルマビシクロブタンを初めて合成し、その特異な構造と反応性を明らかにした。

ジシラビシクロブタン11およびジゲルマビシクロブタン12はそれぞれジリチオジシラン1およびジリチオジゲルマン2とアダマンタノンのベンゼン中での反応によって収率70%および73%で得られた(式4)。11と12はそれぞれ酸素と湿気に不安定な黄色および黄橙色結晶である。11および12の構造は各種NMR, MS, そしてX線結晶構造解析によって決定した。結晶中、11と12の構造パラメータをモデル化合物の理論計算によって得られたLBおよびSBの構造パラメータと比較した結果、どちらもLB構造の特徴をもっていることがわかった。溶液中11と12は420 nmと440 nmに明瞭な吸収帯を示した。これらは通常のケイ素-ケイ素およびゲルマニウム-ゲルマニウム結合をもつ参照化合物のものに比べて顕著に波長シフトしていた。これらは11と12が狭いHOMO-LUMOギャップをもつことを示しており、11と12のLB構造に由来するものと考えられる。以上のように11と12は結晶および溶液中でLBであることが明らかになった。

第三章 1,3-ジシラおよび1,3-ジゲルマビシクロ[1.1.0]ブタンの反応

ジシラビシクロブタン11の架橋ケイ素-ケイ素結合はピラジカル的な反応を示した。11は遮光下-70℃で四塩化炭素から塩素を引き抜き1,3-ジクロロ-1,3-ジシラシクロブタン13を収率92%で与えた。また11は室温でシクロヘキサジエンから水素を引き抜き1,3-ジヒドロ-1,3-ジシラシクロブタン14を定量的に与えた(Scheme 2)。

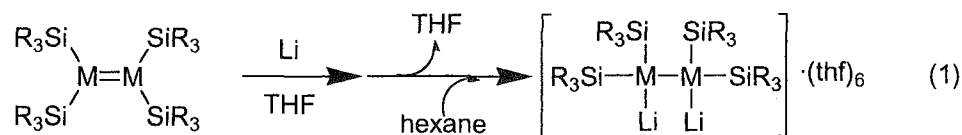
ジシラビシクロブタン11は室温、無触媒でフェニルアセチレンと反応し、15(43%)と16(42%)を与えた(Scheme 3)。この反応は11の架橋ケイ素-ケイ素結合が1,3-ピラジカル的に反応しているとして理解できる。すなわち、11の橋頭位のケイ素がラジカル的にフェニルアセチレンの末端炭素に付加し、シリルビニルピラジカル中間体を与え、引き続いてシリルラジカルの分子内ビニル水素引き抜きあるいは分子内ラジカル再結合でそれぞれ15および16を与えると考えられる(Scheme 4)。

ジシラビシクロブタン11の架橋ケイ素-ケイ素結合はケトンとも容易に反応した。11は室温でベンゾ

フェノンと反応し、C=O二重結合に11の1,3位のケイ素が付加したビシクロ生成物17を与えた (Scheme 3)。11はアセトフェノンと室温では反応しないが、70℃で反応し、環化付加生成物18を与えた (Scheme 3)。しかし、11はアセトンとは150℃まで加熱しても反応しなかった。11とケトン類との反応はアセトン、アセトフェノン、ベンゾフェノンの順に、速くなる。これはビラジカル中間体がフェニル基の数が増すほど安定化されるためだと考えられる。この傾向はトリエチルシリルラジカルとケトンとの反応速度がフェニル基をもつものほど速くなることと一致している。すなわち、11の架橋ケイ素—ケイ素結合がビラジカル的な性質を持つことを支持するものである。

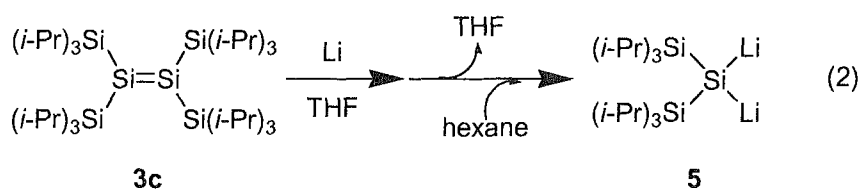
以上のように、LB構造をもつジシラビシクロブタン11の架橋ケイ素—ケイ素結合は種々の試薬とビラジカル的に反応することを見出した。その他11はアセトニトリル、トルエンとも1,3-ビラジカルとして反応した。また水、アルカリ金属、カルコゲン、光照射に対して高い反応性を示した (Scheme 5)。

Chart 1. Two Types of σ Bond



3a, M = Si, R₃Si = *t*-BuMe₂Si
3b, M = Si, R₃Si = (*i*-Pr)₂MeSi
4, M = Ge, R₃Si = *t*-BuMe₂Si

1a, M = Si, R₃Si = *t*-BuMe₂Si
1b, M = Si, R₃Si = (*i*-Pr)₂MeSi
2, M = Ge, R₃Si = *t*-BuMe₂Si



Scheme 1

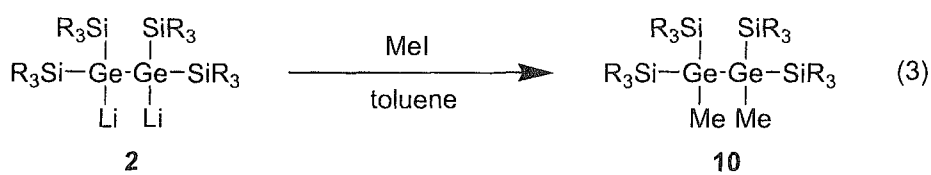
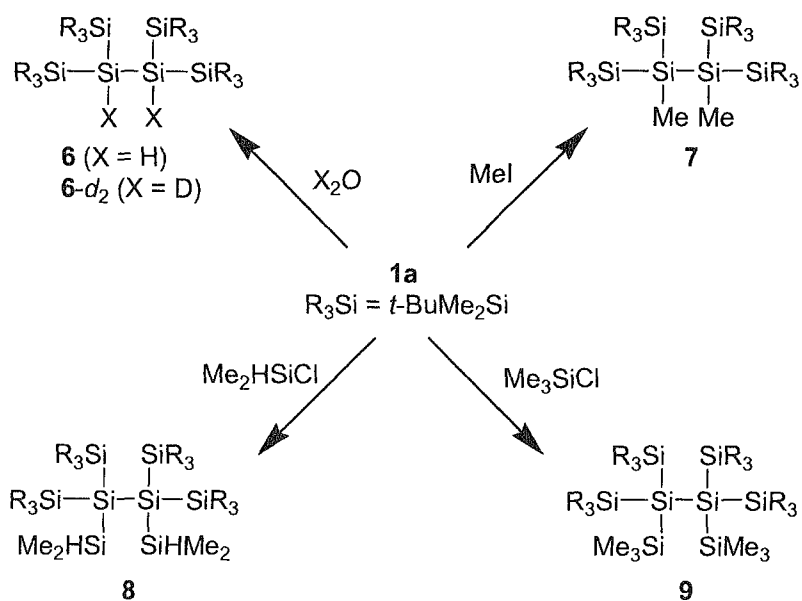
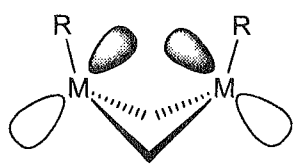
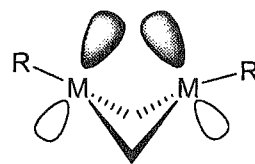


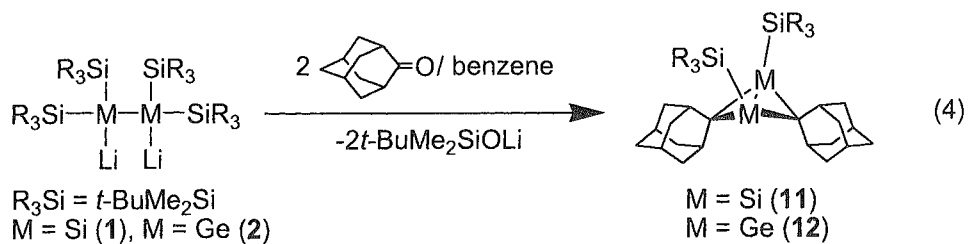
Chart 2



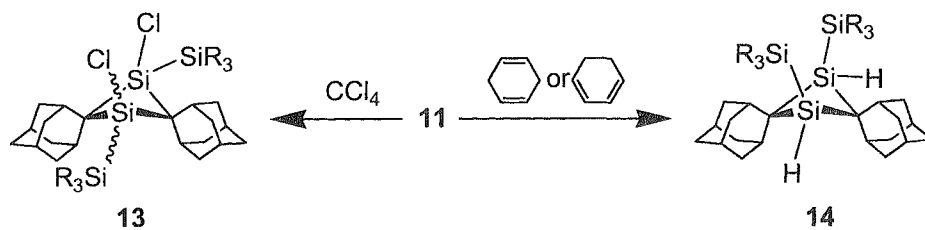
Long-Bond Isomer (LB)



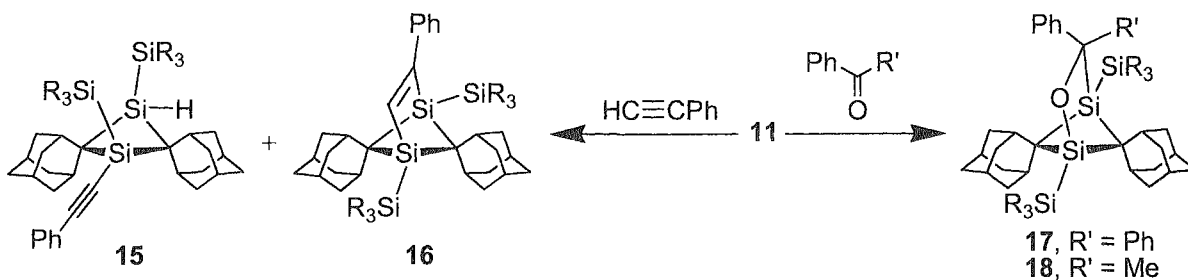
Short-Bond Isomer (SB)



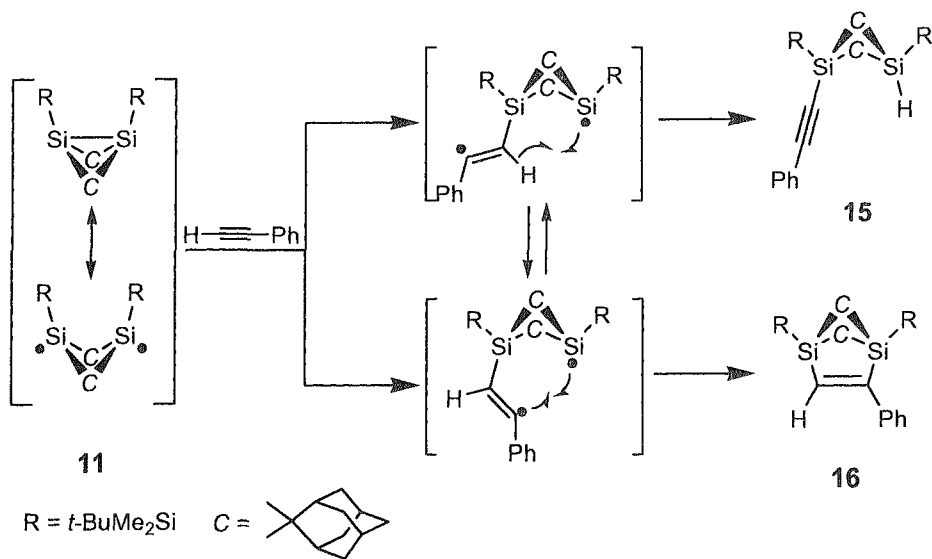
Scheme 2



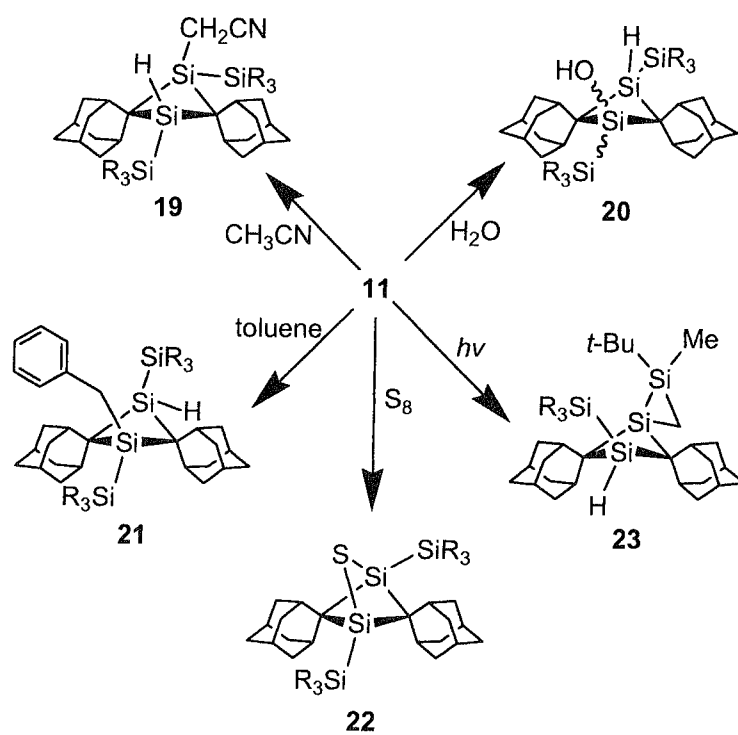
Scheme 3



Scheme 4



Scheme 5



論文審査の結果の要旨

小員環プロペランなどの架橋炭素—炭素シグマ結合はいわゆる反転シグマ結合として知られており、きわめて特異な物性、反応性を有する。反転型のケイ素—ケイ素間およびゲルマニウム—ゲルマニウム間シグマ結合はこれまで理論的には予測されていたものの、実験的に観察した例はこれまでなかった。尹君は1,3-ジシラおよび1,3-ジゲルマビシクロ[1.1.0]ブタン誘導体（以下ジシラビシクロブタンおよびジゲルマビシクロブタン）を反転ケイ素—ケイ素およびゲルマニウム—ゲルマニウム間結合を持つ化合物として初めて合成することに成功し、その構造と反応性を明らかにした。

本論文の第一章ではジシラおよびジゲルマビシクロブタン類合成の試薬として、新規な1,2-ジリチオジシランおよび1,2-ジリチオジゲルマンの調製、単離に成功し、その典型的な反応を検討している。これらの試薬は対応するケイ素—ケイ素およびゲルマニウム—ゲルマニウム二重結合化合物の金属リチウムによる還元という独自の方法によって調製された。今後、新しい形式のケイ素およびゲルマニウム化合物合成の有用な試薬となるものと期待される。

第二章では、第一章で開発した1,2-ジリチオジシランおよび1,2-ジリチオジゲルマンとアダマンタノンとの反応によって、対応するジシラ-およびジゲルマビシクロブタン類の合成に成功した。尹君はこれらの化合物を結晶として単離し、詳しい構造解析を行った。理論計算によって、ジシラビシクロブタンには通常シグマ結合を持つ短結合体と反転シグマ結合を持つ長結合体の2つの異性体の存在することが予測されていたが、尹君は、X-線構造解析、NMR、紫外可視吸収スペクトル、および理論計算を用いて、合成したビシクロブタン類が長結合体であり、その架橋ケイ素—ケイ素およびゲルマニウム—ゲルマニウム結合が反転シグマ結合であることを明確にした。

ジシラ-およびジゲルマビシクロブタンの架橋反転結合はピラジカル性を有すると予測される。第三章ではこれら反転シグマ結合の特異な反応を検討し、ハロアルカン、フェニルアセチレン等との間の興味ある反応を見いだした。

以上の成果は典型元素間結合の本性に迫る画期的な成果であり、同時に、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。したがって、尹東柱提出の論文は博士(理学)の学位論文として合格と認める。