論文特集「不安定化学種の構造と反応」——ノート——

(日本化学会誌, 1989, (8), p. 1469~1471)
© 1989 The Chemical Society of Japan

トリフェニル置換 4B 族元素 (ケイ素, ゲルマニウム, スズ) 中心遊離基の低温 マトリックス中での UV および ESR 研究

(1989 年 1 月 20 日 受理)

若狭 雅信・堀内 恭子・持田 邦夫*

1 緒 言

4B 族元素水素化物を使用する有機(合成)反応は, 他の金属水素化物の場合と比較し, しばしば反応性および反応様式が異なり近年注目を集めている¹⁾。その反応の際, 4B 族水素化物から生成した遊離基が重要な役割を果していることが指摘されているし, また一部明らかにされてもいる²⁾。しかし, 一般に 4B 族元素中心遊離基は不安定なため物理化学的研究例は少なく, その研究も主として ESR を中心に行われてきた³⁾。4B 族元素中心遊離基の物理化学的性質を明らかにすることは, その反応を理解する上で重要なことである。ここでは, これまでの研究例の少ないトリフェニル置換 4B 族元素遊離基の低温マトリックス中での UV および ESR 研究を行い, 興味ある結果を得たので報告する。

2 実 験

2.1 試 料

トリフェニルシラン, mp 43~43.5°C⁴⁾, トリフェニルゲルマニウム, mp 39~40°C⁵⁾, およびトリフェニルスタンナン, mp 24~26°C⁶⁾ は文献にしたがい, それぞれの塩化物を還元して得た。シクロヘキサンおよび 3-メチルペンタンは市販品をそのまま使用した。

学習院大学理学部化学科, 171 東京都豊島区目白

- 1) たとえば D. A. Armitage, "Comprehensive Organometallic Chemistry", ed by G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Pergamon, New York (1982), Vol. 2, pp. 109~120; M. Lesbre, P. Mazerolles, J. Satgé, "The Organic Compounds of Germanium," Wiley New York (1971), pp. 223~324; E. J. Kupchik, "Organotin Compounds", ed by A. K. Sawyer, Marcel, New York (1971) pp. 7~72.
- 2) H. Sakurai, K. Mochida, A. Hosomi, F. Mita, *J. Organomet. Chem.*, **38**, 275(1972); H. Sakurai, K. Mochida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 3703(1976).
- 3) 持田邦夫, 有合化, **39**, 322(1981).
- 4) H. H. Reynolds, L. A. Bigelow, C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 3067(1929).
- 5) E. H. Brooks, F. Glocklins, K. A. Hooton, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 4283.
- 6) G. J. M. von der Kerk, J. G. Noltes, J. G. A. Luijten, *J. Appl. Chem.*, **7**, 366(1957).

2.2 低温マトリックス中での UV 研究

一般的な方法を記す。4B 族水素化物を 3-メチルペンタン中に溶解し (ca. 0.1 mM), 特注の 1 cm 角の石英セルに入れた。脱気後, 液体窒素の入った窓つき石英ジャーに入れ, 冷却し, マトリックスにした。石英ジャーの窓から, 110 W 低圧水銀灯 (セン特殊光源株式会社, UVB-125) を照射した。時間ごとに UV 吸収スペクトルを測定した。UV スペクトルは光照射前との差スペクトルを測定した。紫外分光光度計は島津製作所製 UV 240 を用いた。

2.3 低温マトリックス中での ESR 研究

一般的な方法を記す。4B 族水素化物を 3-メチルペンタン中に溶解し (ca. 0.1 mM), 石英製 ESR 管に入れ, 脱気した後, 封管した。77 K で低圧水銀灯 (110-W) を照射した後, 77 K の温度を保ち ESR を測定した。 g 値は弱ピッチ ($g=2.00322$) を基準にして決定した。弱ピッチの補正は Fremy 塩 ($g=2.0055$) で行った。電子スピン共鳴装置は日本電子製 JES-FE-3 AX を用いた。

3 結果と考察

4B 族水素化物を 3-メチルペンタン (以下, 3-MP と略記) に溶解し, 77 K に冷却することによりマトリックスをつくった。得られたマトリックスを低圧水銀灯で光照射するとオレンジ色を呈した。それぞれの水素化物から得られた時間ごとの UV 吸収スペクトルを図 1~3 に示す。いずれの場合も 330 nm 付近に吸収極大を有すること, さらに 400 nm 以上に吸収を有することが特徴的である。330 nm 付近の吸収は以下の理由から 4B 族水素化物から生成した対応する遊離基であると帰属した。(1) 測定した UV 吸収スペクトルの形状および吸収極大値がレーザーせん光分解法で得られた結果と一致した⁷⁻⁹⁾。(2) オレンジ色を呈したマトリックスを室温に戻すと色が消失した。と同時に, 330 nm 付近に吸収極大値を有するスペクトルも消失した。(3) 水素化

- 7) K. Mochida, M. Wakasa, S. Ishizaka, M. Kotani, Y. Sakaguchi, H. Hayashi, *Chem. Lett.*, **1985**, 1709.
- 8) K. Mochida, M. Wakasa, Y. Sakaguchi, H. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 7942(1987).
- 9) C. Chatgililoglu, K. U. Ingold, J. Luszytk, A. S. Nazran, J. C. Scaiano, *Organometallics*, **2**, 1332(1983).

Fig. 1 Absorption spectra of $\text{Ph}_3\text{Si}\cdot$ generated by irradiation of Ph_3SiH at 77 K

Fig. 2 Absorption spectra of $\text{Ph}_3\text{Ge}\cdot$ generated by irradiation of Ph_3GeH at 77 K

Fig. 3 Absorption spectra of $\text{Ph}_3\text{Sn}\cdot$ generated by irradiation of Ph_3SnH at 77 K

Table 1 UV spectral data of triphenyl-substituted group 4 B element-centered radicals at 77 K

Compound	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	ϵ
$\text{Ph}_3\text{Si}\cdot$	325	$10^3 \sim 10^4$
$\text{Ph}_3\text{Ge}\cdot$	325	$10^3 \sim 10^4$
$\text{Ph}_3\text{Sn}\cdot$	330	$10^3 \sim 10^4$

Fig. 4 (a) The observed ESR spectrum of $\text{Ph}_3\text{Ge}\cdot$ generated by irradiation of Ph_3GeH at 77 K

(b) Computer simulated ESR spectrum using Lorentian line shape and a line width of 9.0 G

物を四塩化炭素存在下、3-MP に溶解し同様の実験を行うと、マトリックスは光照射によりオレンジ色を呈した。その後、マトリックスを溶解させて生成物を調べると対応する塩化物が 80% 以上の収率で生成した。

さらに、得られた吸収極大はいずれも 1 時間以内に飽和してしまうことがわかった。そこで、飽和に達した時点で水素化物が完全に反応し終わったものと仮定し、先に述べた塩化物の収率を考慮すると、トリフェニル置換 4B 族元素中心遊離基のモル吸光係数 (ϵ) を大まかであるが $10^3 \sim 10^4$ と見積もれる。表 1 にトリフェニル置換 4B 族元素中心遊離基の低温マトリックス中での UV 吸収スペクトルの結果を示す。 ϵ に関しては、生成した遊離基が四塩化炭素により完全に捕捉されていない可能性があること、または 77 K に冷却すると 3-MP の体積がいちじるしく減少するので実際の濃度を反映していないため正確な値は計算できなかった。

図 1 ~ 3 の 400 nm より長波長に認められる吸収は一体どのような化学種に起因するのであろうか？ まず、4B 族元素水素化物の濃度を変化させ同様のスペクトルを測定した。320 nm で吸

光度を規格化すると, いずれの場合も原料の 4B 族元素水素化物の濃度が高くなるほど長波長側の吸収強度も大きくなることがわかった。このことは, 生成した 4B 族元素中心遊離基が原料の水素化物と反応するか, あるいは遊離基同士が反応するものと解釈できる。さらに, ESR を使用して検討した。UV 吸収スペクトル測定の場合と同様に 4B 族元素水素化物を 3-MP に溶解した試料を 77 K で光照射し, ESR スペクトルを測定した。図 4 にトリフェニルゲルマンについて示す。ESR スペクトルは強い一重線 ($g=2.0060$) と比較的結合定数の大きい多重線から成り立っている。強い一重線は, 報告されている ESR の結果¹⁰⁾と本研究で得られた UV 吸収の結果からトリフェニルゲルミル遊離基の

ものと帰属できる。多重線の成分をコンピュータでシミュレーションすると $a_H=25$ G (二重線), $a_H=18$ G (三重線), $a_H=7.6$ G (三重線), 線幅 9 G として解析できる。シミュレーションの結果を図 4 に同時に示す。解析した結合定数を報告されている 4B 族元素遊離基が置換したシクロヘキサンジエニル型遊離基の結果¹¹⁾と比較するとパラ置換体とかなりよい一致が認められる。トリフェニル置換 4B 族元素遊離基の二量化反応でパラ置換体が生成するのは立体障害のためであろう。しかし, 実際生成する二量化生成物はヘキサフェニルジゲルマンが大部分であった。

トリフェニルシランおよびトリフェニルスタンナンの ESR 研究でも同様のスペクトルが得られた。スタンニル遊離基の芳香核への置換反応は, これが最初の例である。

10) H. Sakurai, K. Mochida, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 929(1975); *Idem.*, *J. Organomet. Chem.*, **124**, 235(1977).

11) M. Kira, H. Sugiyama, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6436(1983).

Special Articles on Structure and Reaction of Unstable Species—Note—

UV and ESR Studies of Triphenyl-Substituted Group 4B Element (Silicon, Germanium, and Tin)-centered Radicals in Matrix at Low Temperature

Masanobu WAKASA, Kyoko HORIUCHI and Kunio MOCHIDA*

*Department of Chemistry, Faculty of Science, Gakushuin University,
Mejiro, Toshima-ku, Tokyo 171 Japan*

Triphenyl-substituted group 4B element-centered radicals, generated from the corresponding hydrides by irradiation with a low-pressure Hg arc lamp, were examined by UV and ESR at 77 K. The group 4B element-centered radicals showed absorption peaks at 325~330 nm and molar extinction coefficients of *ca.* $10^3\sim10^4$. The group 4B element substituted cyclohexadienyl type radicals were also generated by irradiation of the hydrides.

~~~~~