有機 14 族元素化合物の光誘起電子移動反応

中 平 靖 弘*・久 新 莊 一 郎*・大 橋 守*

Photo-induced Electron Transfer Reactions of Organic Group 14 Element Compounds.

Yasuhiro NAKADAIRA* Soichiro KYUSHIN* and Mamoru OHASHI*

On irradiation in a chlorinated hydrocarbon containing a catalytic amount of 9,10-dicyanoanthracene (DCA), a polysilane causes chlorinative cleavage to give the corresponding chlorosilane(s) along with hexachloroethane. Intervention of the silyl radical cation is readily rationalized by the exothermic electron transfer from a polysilane to the excited singlet state of DCA, diffusion controlled quenching of the fluorescence of DCA with a polysilane, and formation of hexachloroethane. Cationic nature of the silyl radical cation is evidenced by intramolecular nucleophilic trapping by the hydroxyl group in polysilanylalkanols under these reaction conditions. A disilane undergoes regioselective photo-silylation of aromatic nitriles in two ways, namely, substitution of the nitrile, and that of the hydrogen. The position of the silyl group introduced is closely related to the substitution pattern of the nitrile, and the spin density of the radical anion. The tetraalkyl group 14 element compounds undergo similar regioselective photo-alkyl transfer to the aromatic nitrile. The nature of the radical cation intervened is examined by means of a radical clock technique. The similarity of the pattern of the photo-induced electron transfer reaction to that of the mass spectrum of the organic group 14 element compound is also discussed.

1. はじめに

物質の様々な機能の発現および各種化学反応において、電荷移動(CT)相互作用および電子移動(ET)反応は最も重要かつ基本的な相互作用および素過程の一つである。最近このことは基礎化学からハイテクノロジーの化学に至るまで極めて広い分野で注目され、それらが活発な研究の対象とされているところである¹⁾。一方、最近の有機光化学の分野ではその広がりとともに光誘起 ET 過程あるいは CT 相互作用を含む光反応に関する研究²⁾が極めて大きな比重を占めるようになってきた。

有機 14 族元素化合物がイオン化エネルギーの低い σ 電子を有することはよく知られているが、従来有機 14 族元素化合物の光誘起 ET 反応に関する研究はビニル基

によって活性化されたアリル化合物³⁾に殆ど限定されている。基底状態での CT 相互作用および ET 反応の機構的研究が一部アルキルスズおよび鉛化合物を用いてなされている^{4,5)}。ここでは有機化学で最も基本的な炭素-炭素結合で構成炭素原子を種々の 14 族元素(ケイ素, ゲルマニウムおよびスズ)に置き換え, あるいは必要に応じて置換基を導入することにより, σ 結合にひずみを与えることなしに, この化学結合の性質を広範囲にわたって種々調節可能になる点に注目する。このような観点から有機 14 族元素化合物を捉えて, 新規な有機反応の開発と光誘起電子移動に関する知見をより豊富にしたいものと考えている。ここでは紙面に限りがあるので我々の最近の成果を中心に紹介させていただくことにする。

2. ケイ素-ケイ素結合の特徴と CT 相互作用

元素周期表から予想されるように, 14 族元素の一つである炭素にあらゆる元素の中で最もよく似た性質を示すものは同族元素ケイ素である。即ち, 炭素と同じくそれ自身で安定な σ 結合をもつ巨大な分子を形成する。

* 電気通信大学電気通信学部 ()

* Department of Applied Physics and Chemistry, the University of Electro-Communications ()

Table 1 Ionization potential of group 14 element catenated compounds.

Compound	IP (eV) ^{6,7}
Me(Me ₂ Si) ₂ Me	8.69
Me(Me ₂ Si) ₃ Me	8.19, 9.14
Me(Me ₂ Si) ₄ Me	7.98, 8.76, 9.30
(Me ₂ Si) ₆	7.79, 8.16, 9.12, 9.78
Me ₃ GeGeMe ₃	8.60
Me ₃ SnSnMe ₃	8.20
Me ₃ SiGeMe ₃	8.62

(cf. ethylene π 10.51; benzene π 9.25; ethane σ 11.51)

同様の傾向はゲルマニウム、スズでも見られるがこれらでは金属的性質がより強く現れるようになる。このケイ素-ケイ素 σ 結合は炭素-炭素 σ 結合と同じ σ 結合ではあるが、そのイオン化エネルギーは極めて低く、表 1 に示すように、炭素-炭素 π 結合のそれにむしろ近い。さらにトリシラン、テトラシランとケイ素鎖が長くなるにつれて、イオン化エネルギーはさらに低下する、これとともに軌道順位の分裂が見られるようになる。これは Si-Si/Si-Si σ 結合相互作用、即ち、炭素-炭素二重結合で見られる π - π 共役に対応して、 σ - σ 共役の結果として容易に理解できる⁶⁾。ゲルマニウム-ゲルマニウム結合、さらにスズ-スズ結合ではイオン化エネルギーはさらに低下している。

このようなケイ素-ケイ素結合を有するポリシラン類はオレフィン類と同様に一般に紫外部に強い吸収を示す。また、ポリシラン類はイオン化エネルギーが低いため典型的な電子受容体であるテトラシアノエチレン (TCNE) と CT 錯体を形成する。このためこれに基づく CT スペクトルが観測される^{8,9)}。最近、ポリシラン鎖とシアノ置換オレフィンがメチレン鎖で連結された分子が

合成されて、分子内 CT 相互作用について詳細に検討されている¹⁰⁾。テトラアルキルスズ化合物も同様に TCNE による CT スペクトルを示すが、さらにイオン化エネルギーの低いジスタンナンではスズ-スズ結合が弱いいため TCNE により容易に熱的に酸化的開裂を受けて常磁性化学種を与える¹¹⁾。また、テトラメチルスズと TCNE は CT 励起によりラジカルカチオン・ラジカルアニオン対を経て [2+2] 付加物を生成すると報告されている¹²⁾。

3. 光誘起電子移動を経由するケイ素-ケイ素結合開裂反応

代表的なポリシランであるドデカメチルシクロヘキサシラン (1 d) を CCl₄-CH₂Cl₂ 混合溶媒中で、9,10-ジシアノアントラセン (DCA) を触媒量存在させ、DCA を光励起するとケイ素-ケイ素結合が塩素化開裂を受けて、1,6-ジクロロドデカメチルヘキサシラン (2 d) が良好な収率で得られる¹³⁾。このとき同時にヘキサクロロエタン (4) が生成するが、これは本開裂反応の特徴の一つである。この開裂反応がポリシランに一般的な反応であることは表 2 に示される。即ち最も基本的なヘキサメチルジシラン (1 a) をはじめ、トリシラン 1 b, さらに 2,2-ジシリルトリシラン 1 c も同反応条件下で対応するクロロシラン 2,3 を良好な収率で 4 とともに与える。

Rehm-Weller 式によりポリシラン 1 d から DCA の一重項励起状態への電子移動の自由エネルギー変化 (ΔG) を計算すると、-17 kcal/mol の値が得られる¹⁴⁾。また、DCA のけい光はポリシラン 1 d により拡散律速で消光され、その消光速度は極性溶媒でより速やかである (消光速度定数 $k_a = 1.51 \pm 0.13 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (CH₂Cl₂); $k_a = 1.75 \pm 0.10 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (CH₃CN))。図 1 に示すようにポリシランの鎖が長くなり、そのイオン化エネルギーが低下するにつれて DCA のけい光の k_a 値は上昇する。さらに表 2 を詳しくみると、同様の傾向は反応速度にも

Table 2 Photo-induced chlorinative cleavage of the Si-Si bond of polysilanes 1.

$\text{R}^1\text{R}^2_2\text{Si-SiMe}_2\text{R}^3 \xrightarrow[\text{DCA/CCl}_4\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}]{h\nu(\lambda > 300 \text{ nm})/0^\circ\text{C}}$						
Polysilane	DCA (mol%)	Time (h)	Conv. (%)	2	Yield (%) 3	4
1 a, R ¹ =R ² =R ³ =Me	2.2	24	15	83	— ^{a)}	— ^{b)}
1 b, R ¹ =SiMe ₃ , R ² =R ³ =Me	1.9	8	39	≈100	46	29
1 c, R ¹ =R ² =SiMe, R ³ =Me	2.4	16	40	≈100	46	29
1 d ^{c)} , R ¹ =R ³ =(SiMe ₂) ₄ , R ² =Me	4.6	7	54		67 ^{d)}	44

a) 2=3. b) Not determined. c) In CCl₄-CH₂Cl₂. d) 1,6-Dichlorododecamethylhexasilane (2 d).

Fig. 1 Correlation between ionization potential of polysilanes and fluorescence-quenching rateconstant of DCA-polysilane systems.

Scheme 1

見られる。以上はスキーム 1 に示すように、この開裂反応の第一段階がポリシランから DCA 励起一重項への電子移動であることを強く示唆する。ついで生成したシリルラジカルカチオン $1d^+$ は CCl_4 から塩素原子を引き抜きシリルカチオン 5^+ となり、トリクロロメチルラジカルを生成する。 5^+ は DCA ラジカルアニオンから電子移動を受けてシリルラジカル $5^\cdot$ となり、つぎに CCl_4 から塩素原子を引き抜き最終生成物ジクロロシラン $2d$ となる。この過程で発生した、トリクロロメチルラジカルは互いに結合して 4 を与えることになる。 4 の生成は反応の中間にラジカル種が存在することを示す化学的証拠であり、電子移動でシリルラジカルカチオンが発生するとする考えと符合する。次いで、中間体と考えるシリ

ルラジカルカチオンの存在ならびにカチオン種としての反応性を明確にする目的でアルコール溶媒による求核的捕捉を試みたが再現性ある結果は得られなかった。これは最初に生成したラジカルカチオン種の寿命が極めて短いためとも考えられる。シリルカチオン種を発生させて捕捉した例は極めて限られているが、ヒドロシランから発生させたシリルカチオン種が分子内エーテル酸素によって効率よく求核的に捕捉されることが知られている¹⁵⁾。そこでヒドロキシル基をポリシラン分子内の適当な位置に導入すれば、電子移動で生成するポリシラニルラジカルカチオンを分子内で効率よく捕捉することが可能になると期待される¹⁶⁾。

新たに合成したポリシラニルアルコール **6** および **7**

ランの生成は反応で発生したジメチルフェニルシリルラジカルが溶媒のベンゼンによって有効に捕捉されたとして理解される¹⁸⁾。シリルラジカルはベンゼンに発熱的に付加してシクロヘキサジエンラジカルを生成することはよく知られている。ここではこのシクロヘキサジエンラジカルが再分配反応を起こして、シリルベンゼンと3-シリル-1,4-シクロヘキサジエンを生成したとして理解できる。このラジカル生成は7cの光分解をDCAを含む $\text{CCl}_4\text{-CH}_2\text{Cl}_2$ で行うと9とともにクロロジメチルフェニルシランが得られることから支持される。

次に、アルコール7においてジシラン部分の電子的性質がこの種の開裂反応の反応性にどのような影響を示すかをフェニル基上の置換基の効果を通して調べた。即ち、7d-fを合成して、光反応を少量のDCAを含む $\text{CH}_3\text{CN-MeOH}$ で競争的に行い、相対反応速度常数を得た。ここで得られた値は $k_{7c} : k_{7d} : k_{7e} : k_{7f} = 1.0 : 1.2 : 1.9 : 0.68$ で、相対速度常数の対数値とHammett置換基常数 σ^+ との間に良好な直線関係が存在する。こ

のとき反応常数 ρ は -0.32 ($r=0.996$)でケイ素-ケイ素結合が電子供与体として機能していることと一致している、また同時にET過程が律速であることを示唆しているように考えられる。DCAのけい光のアルコール7による k_q 値もまた表3に示すようにフェニル基上の置換基に依存する。即ち k_q 値は電子供与基であるメチル基および p -メトキシル基によって増大し、電子吸引基である p -トリフルオロメチル基で減少している。ケイ素-ケイ素結合の酸化電位およびDCAへの電子移動による ΔG 値(Rehm-Weller式による計算値)も期待される置換基効果を受けていることがわかる。

4. ケイ素-ケイ素結合の開裂の選択性

π - π 共役を持つ最も基本的な化合物であるブタジエンは臭素付加を容易に受けるが熱力学的には1,4-付加体を、また速度論的には1,2-付加体を選択的に与えることはよく知られた事実である。この種の反応の選択性は σ - σ 共役系でも見られるであろうか。この点を検討

Table 3 DCA fluorescence quenching with arylidisilanylbutanol 7.

Compound	$k_q/10^{10}\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1a}$	E_{OX}^b	$\Delta G/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1c}$
7e (X=p-OMe)	1.36	1.26	-21.4
7d (X=p-Me)	0.97	1.68	-11.7
7c (X=H)	0.70	1.76	-9.9
7f (X=p-CF ₃)	0.60	1.82	-8.5

^a DCA fluorescence quenching rate constants in CH_3CN obtained by Horiba NAES-1000 time-resolved fluorimeter.

^b Oxidation potentials obtained by cyclic voltammetry: Pt electrode, tetraethyl ammonium perchlorate saturated in CH_3CN vs. Ag/Ag^+ .

^c Calculated value in $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$.

Table 4 Selectivity of the chlorinative Si-Si bond cleavage in polysilanes 1.

Polysilane	Product (Yield, %) and selectivity	
$ \begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \begin{array}{l} \nearrow^a \text{SiMe}_2 \searrow^a \\ \searrow^b \text{SiMe}_2 \end{array} \text{SiMe}_3 \\ \text{1e} \end{array} $	$\text{Me}(\text{SiMe}_2)_2\text{-Cl}$ (39)	$\text{Me}(\text{SiMe}_2)_3\text{-Cl}$ (59) $a : b = 60 : 40$
$ \begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \begin{array}{l} \nearrow^a \text{SiMe}_2 \searrow^b \\ \searrow^b \text{SiMe}_2 \end{array} \text{SiMe}_2 \begin{array}{l} \nearrow^b \text{SiMe}_2 \searrow^a \\ \searrow^a \text{SiMe}_3 \end{array} \\ \text{1f} \end{array} $	$\text{Me}(\text{SiMe}_2)_2\text{-Cl}$ (26) $\text{Me}(\text{SiMe}_2)_4\text{-Cl}$ (44)	$\text{Me}(\text{SiMe}_2)_3\text{-Cl}$ (36) $a : b = 55 : 45$
$ \begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \begin{array}{l} \nearrow^a \text{SiMe}_2 \searrow^b \\ \searrow^b \text{SiMe}_2 \end{array} \text{SiMe}_2 \begin{array}{l} \nearrow^c \text{SiMe}_2 \searrow^c \\ \searrow^c \text{SiMe}_2 \end{array} \text{SiMe}_3 \\ \text{1g} \end{array} $	$\text{Me}(\text{SiMe}_2)_2\text{-Cl}$ (45) $\text{Me}(\text{SiMe}_2)_4\text{-Cl}$ (30)	$\text{Me}(\text{SiMe}_2)_3\text{-Cl}$ (32) $\text{Me}(\text{SiMe}_2)_5\text{-Cl}$ (28) $a : b : c = 31 : 33 : 36$

するのにはポリシランは適当な σ - σ 共役系であろうと考えられる。しかし、現在までテトラシランでケイ素-ケイ素結合の過酸化の選択性が調べられているのみである¹⁹⁾。そこで、テトラシラン、ペンタシランおよびヘキサシランについて、少量の DCA 存在下 CCl_4 - CH_2Cl_2 中光照射して、得られるクロロシランを GLC で定量した、結果は表 4 に示す通りであり、この反応に関しては顕著な選択性は存在しないようである^{16b)}。短鎖ポリシランでは末端での開裂が優先しているが、この結果は以前過酸化化についての報告例と同じである。 CH_3CN を加えて溶媒の極性を上げるとテトラシランに関しては選択性が 60:40 から 70:30 に向上したがより長鎖のペンタシランではその効果は殆ど見られない。また、テトラシランを用いて生成物分布の時間変化を調べたが殆ど変化しなかった。この種のケイ素-ケイ素結合の塩素化開裂は一電子酸化剤であるトリス (*p*-プロモフェニル) アミニウムのヘキサクロアンチモナートを触媒に用いても進行する^{16b)}。このときの選択性は光誘起電子移動と比較して、末端での反応性がかなり高くなっている。

5. ジシランによる芳香族ニトリルの光シリル化

光誘起 ET 反応で芳香族ニトリルはアリルおよびベンジル 14 族化合物によりアリル化およびベンジル化を受けることが知られている^{3bc)}。ポリシランがより有効な電子供与体であることを考えるとジシランによる芳香族ニトリルの新規シリル化が期待される。実際、ヘキサメチルジシランと芳香族ニトリル 11~16 の CH_3CN 溶液を光照射すると芳香族ニトリルのベンゼン環上にシリル基が導入されることを見いだした(スキーム 3)²⁰⁾。ベンゾニトリル 11 を用いた場合、オルトおよびパラ位が選択的にシリル化され、メタ体は検出されなかった。また *o*-および *p*-ジシアノベンゼン 12, 14 ではシアノ基がシリル基で置換された 17 および 18 が主生成物として得られた。一方、*m*-ジシアノベンゼン 13 ではベンゼン環上の水素がシリル基で置換された 20 が単一生成物として得られ、12 あるいは 14 の場合と対照的な結果となった。トリシアノベンゼン 15 ではベンゼン環のシリル化は 2 通りの様式で起こるが、水素がシリル基で置換され

Scheme 3

た 22 が優先的に得られた。またテトラシアノベンゼン 16 ではシリル化物 24 が主生成物として得られ、その他に 25, 26 が副生した。26 はテトラシアノベンゼンと溶媒 CH_3CN の反応生成物であると考えられる²¹⁾。以上の結果はジシランを用いた芳香族ニトリルの光シリル化反応にはベンゼン環上の水素またはシアノ基が置換される 2 通りの経路があり、どちらの経路が優先的に起こるかは用いた芳香族ニトリルのシアノ基の置換様式に依存することを示している。

これらの芳香族ニトリルとヘキサメチルジシランの CT 吸収帯は紫外・可視吸収スペクトルで検出されない

Table 5 Correlation between main product of photo-silylation and spin density of anion radicals of aromatic nitriles.

Anion Radical	Main Product	$\rho_{\text{calcd.}}(\text{Hückel})$	$\rho_{\text{obs.}}(\text{ESR})^{23)}$
		1 0.2282 ²³⁾ 2 0.1119 3 0.0419 4 0.0962 7 0.1166	0.1532 0.0127 0.3553
		1 0.2006 ²³⁾ 2 0.0107 3 0.1393 4 0.0858	0.0177 0.1743
		1 0.1417 ²³⁾ 2 0.0000 3 0.2417 4 0.0000 7 0.0655	0.0608 0.3498 <0.004
		1 0.2088 ²³⁾ 2 0.0727 3 0.0609 4 0.0848	0.248 0.0672
		1 0.022 ²⁴⁾ 2 0.131 3 0.091 4 0.090	
		1 0.1606 ²³⁾ 2 0.0000 3 0.0344 4 0.0550	0.0018

のでこの反応は CT 励起反応とは考えられない。一方、芳香族ニトリルのけい光はジシランによって消光され、12~16 の場合、その k_q 値は拡散律速に近い^{20, 22)}。さらにジシランから芳香族ニトリルへの電子移動に伴う ΔG 値を Rehm-Weller 式¹⁴⁾で計算するといずれの場合も大きな負の値となり、ET 過程が発熱的に起こることを示している。従ってこの反応はジシランから芳香族ニトリルの励起一重項状態への電子移動を経て起こると思われる。反応機構の詳細はまだ不明な部分が多いが、シリル基が導入される位置と芳香族ニトリルのアニオンラジカルのスピン密度が最大になる位置の間により一致が見られるのは興味深い。表 5 には Hückel 分子軌道法によるスピン密度の計算値と ESR による実測値を示した。このことから電子移動で生成するジシランのカチオンラジカルがそのままラジカルとして、あるいはカチオンラジカルが開裂して生成するシリルラジカルとして芳香族ニトリルのアニオンラジカルのスピン密度が最大の位置を攻撃したのちシアノ基または水素が脱離する機構が妥当と思われる(スキーム 4)。

6. テトラアルキルシラン, ゲルマン, スタンナンによる芳香族ニトリルの光アルキル化

以上述べたようにポリシランは有効な電子供与体として働くが、それに対して Si-Si σ 結合をもたないモノシランは電子供与性を示さないのであろうか。同じ 14 族元素化合物であるテトラアルキルスタンナン, プランバンの ET 反応についてはすでに精力的な研究が進められている^{4, 5)}。モノシラン類の光誘起 ET 反応の例はこれまで σ - π 共役によってイオン化ポテンシャルが小さくなっているアリルシラン, ベンジルシラン等に限られていた³⁾。最近, 我々は一般にテトラアルキルシラン, ゲルマン, スタンナンが良好な M-C (M=Si, Ge, Sn) σ 電子供与体として芳香族ニトリルに光アルキル化反応を行うことを見出した²⁵⁾。

テトラ n -ブチルシラン, ゲルマン, スタンナンと芳

Scheme 4

Scheme 5

香族ニトリルの CH_3CN 溶液を適当なフィルターを用いて高圧水銀灯で光照射すると、芳香族ニトリルのシアノ基が n -ブチル基で置換された生成物が得られた(スキーム5)。この際、この痕量の n -オクタンが認められた。この光アルキル化の位置選択性は極めて高く、ベンゼン環の他の位置に n -ブチル基が置換した生成物は全

く得られない。この結果は従来の他の方法、例えばテトラアルキルボレートによる芳香族ニトリルの光アルキル化²⁶⁾では位置選択性が必ずしもよくなく、転位生成物が得られるのと対照的である。

次に導入されるアルキル基の選択性を調べるために、2種のアルキル基を2個ずつもつシラン、スタナンを

Table 6 Selectivity of the alkyl group transferred in the photo-alkylation of aromatic nitriles.

$\text{R}_2\text{MR}'_2 + \text{C}_6\text{H}_2(\text{CN})_4 \xrightarrow[\text{CH}_3\text{CN}]{h\nu (\lambda > 330\text{nm})}$		$\text{C}_6\text{H}(\text{CN})_4(\text{R}) + \text{C}_6\text{H}(\text{CN})_4(\text{R}')$	
Entry	$\text{R}_2\text{MR}'_2$	Products (Yield)	
1	$\text{Me}_2\text{Si}(n\text{-Bu})_2$	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CN})_4(n\text{-Bu})$ (72%) ^a	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CN})_4(\text{Me})$ (0%) ^b
2	$\text{Me}_2\text{Sn}(n\text{-Bu})_2$	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CN})_4(n\text{-Bu})$ (86%) ^a	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CN})_4(\text{Me})$ (0%) ^b
3	$n\text{-Bu}_2\text{Sn}(i\text{-Pr})_2$	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CN})_4(i\text{-Pr})$ (83%) ^a	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CN})_4(n\text{-Bu})$ (0%) ^b
4	$n\text{-Bu}_2\text{Sn}(t\text{-Bu})_2$	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CN})_4(t\text{-Bu})$ (84%) ^a	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CN})_4(n\text{-Bu})$ (trace) ^b

a) Isolated yield. b) By GLC.

用いて光アルキル化を行った。結果を表 6 に示す。シラン, スタンナンいずれも生成物は事実上 1 種類であった。即ちメチル基と *n*-ブチル基では *n*-ブチル基が優先し, *n*-ブチル基とイソプロピル基ではイソプロピル基が, *n*-ブチル基と *t*-ブチル基では *t*-ブチル基が一方的に導入された。従って導入の容易さの序列は $\text{Me} < n\text{-Bu} < i\text{-Pr}, t\text{-Bu}$ となる。このような選択性は, 後述の光誘起 ET 反応で生成するテトラアルキル 14 族化合物のカチオンラジカルが, 最もかさ高くかつラジカルとして最も安定なアルキル基を放出する傾向をもつとして説明される^{27,28)}。

この光アルキル化に ET 過程が関与しているかどうか調べるために, テトラ *n*-ブチルシラン, ゲルマン, スタンナンによる芳香族ニトリルのけい光消光の k_a 値を測定したところ, k_a は CH_3CN 中での拡散律速の値 ($2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) に近いものから拡散律速の約 4 分の 1 までの値をとり, これは光アルキル化の反応性の順序とよく一致することがわかった。また Rehm-Weller 式¹⁴⁾によってテトラ *n*-ブチル 14 族化合物から芳香族ニトリルの励起一重項状態への電子移動に伴う ΔG 値を計算するとゲルマン, スタンナンの場合はいずれも大きな負の値をとり電子移動が発熱過程であることを示している(シランの場合は酸化電位が 2.5V 以上になり, サイクリックボルトンメトリーでは正確な値が測定できない)。以上のことから光アルキル化はテトラアルキル 14 族化合物から芳香族ニトリルの励起一重項状態への電子移動によるものと考えられる。

電子移動で生成するテトラアルキル 14 族化合物のカチオンラジカルではラジカルは主としてアルキル基に, カチオンは主として 14 族金属上に分布していると考えられる。このアルキル基がカチオンラジカルのまま芳香

族ニトリルを攻撃するのか, あるいは開裂してフリーラジカルとして攻撃するのかを区別するためにラジカル時計²⁹⁾をプローブとして用いた。5-ヘキセニル基をもつシラン, ゲルマン, スタンナンによるテトラシアノベンゼンの光アルキル化ではいずれの場合も鎖状物 27 と環状物 28 が生成したが, その比は 14 族元素によって連続的に変化し, シランでは 27 が優先するのに対して, スタ

Scheme 6

Table 7 Photo-alkylation of aromatic nitriles with 5-hexenyltrimethylsilane, -germane, and -stannane.

Entry	M	Yield(27+28)/% ^a	Ratio (27 : 28) ^b
1	Si	61	62 : 38
2	Ge	78	49 : 51
3	Sn	84	29 : 71

a) Isolated yield. b) Determined by GLC.

ンナンでは28が優先的に生成した。28の生成はアルキル基がフリーラジカルとして反応していることを強く示す。一方、27の生成に関してはカチオンラジカルが開裂せずに反応しているとも考えられるし、5-ヘキセニルラジカルが環化する前に反応しているとも理解できる。しかし27の生成がすべて環化する前のフリーラジカルによるとすると27と28の比が14族元素によって大きく変わることは説明できない。したがって27の生成にはカチオンラジカルが関与し、比較的開裂しにくいシランの場合はその寄与が大きい。ゲルマン、スタンナンになるに従って開裂しやすくなり、カチオンラジカルの寄与は小さくなると考えられる。

以上のことからスキーム6に *p*-ジシアノベンゼンを例として反応機構を示した。Mechanism 1ではテトラアルキル14族化合物のカチオンラジカルが開裂してアルキルラジカルが生成し、これが芳香族ニトリルのラジカルアニオンのスピ密度が最大の位置すなわちシアノ基の付け根に付加したのち、シアン化物イオンが脱離する。Mechanism 2ではテトラアルキル14族化合物のカチオンラジカルが開裂せずにアニオンラジカルと反応してアルキル基をラジカルとして付加させ、シアン化物イオンが脱離する。シランではMechanism 2が優先し、スタンナンではMechanism 1が優先すると考えられる。

7. 光誘起電子移動反応と質量スペクトル (MS)における開裂様式

通常MSはまず試料を電子衝撃(EI)で、イオン化シラジカルカチオンを発生させ、これを質量分析してMSを

得る。この際、最初に発生する分子イオン(ラジカルカチオン)はその分子構造に特徴的な開裂様式を示す。従って、MSは真空中で起こるラジカルカチオンの開裂反応に対応するはずである。しかし、一般的には溶液中で電子移動によって発生するカチオンラジカルとは環境が大いに異なる。従って、MSと溶液中で行われる光誘起ET反応とは反応条件が大きく異なる。それでも形式的にせよラジカルカチオンを出発とする点で両者には共通部分がある。このような観点から、MSによる電子移動反応のシミュレーションが試みられている。

MSでポリシラン類は中程度の強度の分子イオンピークを示す。また、主開裂経路はケイ素-ケイ素結合の単純開裂であって、これにより生成するカチオン種が基準ピークを与える³⁰⁾。

一方、ポリシラニルアルコール6および7は分子にヒドロキシル基がある以外はポリシランと化学的には同じであるが、それらのMSはスキーム7に示すように、分子イオンピークは全く観測されない。開裂の主経路は光誘起ET反応で考えた反応スキームによって、即ちヒドロキシル基がシリルラジカルカチオン部を求核的に攻撃してシリルラジカルを蹴り出し、カチオン種を与える。これはさらに開裂して *m/z* 75に基準ピークを与えている。これらの開裂過程はリンク走査MSによって確認されている。このようなMSスペクトルの開裂様式は光誘起ET反応がスキーム2のように進行していることを強く示唆していると思われる。

一方、テトラ *n*-ブチルシラン、ゲルマン、スタンナンのMS(EI, 20 eV)ではいずれもトリ *n*-ブチル14族カチオンがベースピークまたは主なピークとして現れ、

Scheme 7

Scheme 8

n-ブチルカチオンは検出されない(スキーム 8)。従ってスキーム 6 と同様な開裂が起きている。またジメチルジ*n*-ブチルシラン(スタンナン)およびジ*n*-ブチルジイソプロピルシラン(スタンナン)の場合はそれぞれジメチル*n*-ブチルシリル(スタンニル)カチオンおよびジ*n*-ブチルイソプロピルシリル(スタンニル)カチオンが選択的に生成する。このような MS における開裂の選択性は光誘起 ET 反応の場合(表 6)と類似しているが、MS の場合は 20 eV という非常に大きなエネルギーを加えるため選択性がよくないのに対して、光誘起 ET 反応では一方のアルキル基のみが選択的に反応する点、興味をもたれる。

8. おわりに

最初に述べた観点からすると、ここで紹介した成果はまだ入口である、今後さらに新規な光誘起 ET 反応の開発と機構の解明に有機 14 族化合物の特徴を有効に活かしたいと考えている。

最後に、本研究のうちポリシラン類の光誘起 ET 反応によるケイ素-ケイ素結合の切断反応に関する研究は著者の一人(Y. N)と東北大学理学部櫻井教授研究グループとの協同研究の成果の一部である。終始暖かい援助と有益な助言をいただいた櫻井英樹教授に厚く感謝致します。また、その間活発かつ建設的な議論をいただいた東北大学理学部関口章助教、および坂本健吉理学博士に

深謝します。また、本協同研究での成果は東北大学理学部修士船田靖人君の献身的な努力に負うところが極めて大きい、ここに記し感謝の意を表します。

本研究の一部は文部省科学研究補助金重点領域研究(Nos.01648509 および 01648508)によるものであり、ここに厚く感謝致します。

(平成元年 12 月 15 日受理)

文 献

- 例えば、日本化学会編、季刊化学総説、No.2 “有機電子移動プロセス”、学会出版センター(1988)
- 光誘起電子移動反応については 1) および下記の文献を参照のこと：
 - 日本化学会編、化学総説、No.33, “有機光化学の新展開—電子移動反応” 学会出版センター(1982)
 - “Photoinduced Electron Transfer” Part A-D, ed. by M.A. Fox, M. Chanon, Elsevier(1988)
 - 水野一彦, 大辻吉男, 有合化, 47, 916(1989)
- 3a) K. Ohga, P.S. Mariano, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 617(1982); K. Ohga, U.C. Yoon, P.S. Mariano, *J. Org. Chem.*, 49, 213(1984); C.L. Tu, P.S. Mariano, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 5287(1987)
- 3b) K. Mizuno, M. Ikeda, Y. Otsuji, *Tetrahedron Lett.*, 26, 461(1985); K. Mizuno, K. Nakanishi, Y. Otsuji, *Chem. Lett.*, 1988, 1833
- 3c) J.P. Dinnocenzo, S. Farid, J.L. Goodman, I.R. Gould, W.P. Todd, S.L. Mattes, *J. Am. Chem.*

- Soc., 111, 8973 (1989)
- 4) J.K. Kochi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27, 1227 (1988)
 - 5) 福住俊一, 田中敏夫, 有合化, 46, 667 (1988)
 - 6) H. Bock, B. Solouki, "The Chemistry of Functional Groups, The Chemistry of Organic Silicon Compounds", S. Patai and Z. Rappoport, Eds., John Wiley, New York, 1989, part 1, p. 555
 - 7) K. Mochida, A. Itani, M. Yokoyama, T. Tsuchiya, S.D. Worley, J.K. Kochi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 58, 2149 (1985)
 - 8) V.F. Traven, R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 6824 (1973)
 - 9) H. Sakurai, M. Kira, T. Uchida, *ibid.*, 95, 6826 (1973)
 - 10) M. Kira, K. Takeuchi, H. Sakurai, "Studies in Organic Chemistry", ed. by M. Kobayashi, Elsevier, Amsterdam (1987), Vol. 31, p. 407; M. Kira, K. Takeuchi, C. Kabuto, H. Sakurai, *Chem. Lett.*, 1988, 353
 - 11) P.J. Krusic, H. Stoklosa, L.E. Manzer, P. Meakin, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 667 (1975); J.A.B. Cornwell, P.G. Harrison, J.A. Richards, *J. Organomet. Chem.*, 67, C 43 (1974)
 - 12) S. Fukuzumi, C.L. Wong, J.K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 2928 (1980)
 - 13) Y. Nakadaira, N. Komatsu, H. Sakurai, *Chem. Lett.*, 1986, 1781
 - 14) D. Rehm, A. Weller, *Isr. J. Chem.*, 8, 259 (1970)
 - 15) Y. Chen, T.J. Barton, *Organometallics*, 6, 2590 (1987)
 - 16a) 中平靖弘, 船田靖人, 坂本健吉, 櫻井英樹, 光化学討論会要旨集, B 118, p. 111 (1987)
 - b) 船田靖人, 関口 章, 中平靖弘, 櫻井英樹, 光化学討論会要旨集, IIA 303, p. 309 (1988)
 - 17) H. Watanabe, M. Kato, E. Tabei, H. Kawabara, N. Hirai, T. Sato, Y. Nagai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 1662
 - 18) H. Sakurai, H. Sugiyama, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 6436 (1983)
 - 19) G.A. Razuvaev, V.V. Semenov, T.N. Brevnova, A.N. Korenev, *J. Organomet. Chem.*, 287, C 31 (1985)
 - 20) S. Kyushin, Y. Ehara, Y. Nakadaira, M. Ohashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, 279
最近, 光誘起 ET 反応条件で 1,1-ジシアノエテン類もポリシランでシリル化可能であることが示されている。
K. Mizuno, K. Nakanishi, J. Chosa, T. Nguyen, Y. Otsuji, *Tetrahedron Lett.*, 30, 3689 (1989)
 - 21) K. Tsujimoto, K. Abe, M. Ohashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1983, 984
 - 22) K.A. Horn, A.A. Whitenack, *J. Phys. Chem.*, 92, 3875 (1988)
 - 23) P.H. Rieger, G.K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.*, 37, 2795 (1962)
 - 24) 安部啓一, 電気通信大学修士論文 (1980)
 - 25) 久新莊一郎, 増田幸広, 中平靖弘, 大橋 守, 光化学討論会要旨集, IIA 210, p. 233 (1989)
 - 26) J.Y. Lan, G.B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 6710 (1985); Idem, *Tetrahedron Lett.*, 27, 4261 (1986)
 - 27) B.W. Walther, F. Williams, W. Lau, J.K. Kochi, *Organometallics*, 2, 688 (1983)
 - 28) M.C.R. Symons, *Chem. Soc. Rev.*, 1984, 393
 - 29) D. Griller, K.U. Ingold, *Acc. Chem. Res.*, 13, 317 (1980)
 - 30) Y. Nakadaira, Y. Kobayashi, H. Sakurai, *J. Organomet. Chem.*, 63, 79 (1973)

本 誌 広 告 料 金

表紙	2	1 頁	80,000 円	後付	1 頁	50,000 円
表紙	3	1 頁	60,000 円	〃	1 / 2 頁	30,000 円
表紙	4	1 頁 (2 色)	100,000 円	綴込 (1 枚)	100,000 円現物持込	
英文目次下	1 / 2 頁		35,000 円	(62. 1. 改訂実施)		

詳細は下記一手取り扱い社へご照会下さい。

(株) 共 栄 通 信 社

本 社 〒 104 東京都中央区銀座 8-2-1 (新田ビル) Tel. 03-572-3381 (代)
大阪支社 〒 530 大阪市北区西天満 3-6-8 (笹屋ビル) Tel. 06-362-6515 (代)