

直線上に配座が固定された超原子価ケイ素から構成されるオリゴシランの合成と性質

Synthesis and Properties of Oligosilanes with Hypervalent Silicon Atoms Locked in a Line

(日本化学会推薦)

代表研究者 東京大学 狩野直和 The University of Tokyo, Naokazu KANO

Some methods for the fixation of several silicon atoms on a line were tried for construction of a unique framework by taking advantage of the highly coordinated organosilicon compounds. Although synthesis of the construction of hexacoordinated disilanes by use of β -diketonate ligands failed, the construction of pentacoordinated disiloxanes was successfully synthesized by taking advantage of 2-(phenylazo)phenyl groups. The photoisomerization of the azo groups caused the photoswitching of the coordination number of the silicon atoms. Reduction of the silane bearing two Martin ligands have been carried out successfully to give a hydrosilicate.

研究目的

現在に至るまで構造有機化学が発展した一因として、炭素官能基がミクロスケールで方向の規定された幾何学構造を持つことが挙げられる。例えば、アルケンやアルキンでは sp^2 炭素および sp 炭素同士の結合と置換基が同一直線上や同一平面上に固定されるため、一定方向へ骨格が伸長し、多様な共役系分子構造を形成することが可能となる。しかし、周期表で炭素のすぐ下に位置するケイ素の化学では、多重結合状態が不安定であるのみならず、置換基の配座が炭素化合物の場合と異なるため、ケイ素-ケイ素結合と置換基を同一直線上や同一平面上に固定することが困難であり、ケイ素構造化学の発展の妨げとなっていた。また、ポリシランのケイ素-ケイ素結合に特有の $\sigma-\sigma^*$ 共役は、ポリシラン鎖の配座が直線に近づくほど増大することが知られており、ケイ素-ケイ素結合が直線的に連結した分子ナノワイヤーの合成が待たれている。また、ケイ素化合物では炭素の場合とは異なり超原子価状態をとることが可能であり、三方両錐構造をとる5配位状態や、正八面体構造をとる6配位状態をとる安定な化合物がいくつも知られている。ケイ素骨格の配座固定の実現のために超原子価ケイ素を骨格構築に利用し、超原子価ケイ素化合物に特徴的な直線的な配座を利用してケイ素-ケイ素結合を含む骨格を直線上に固定した部分構造を構築できれば、

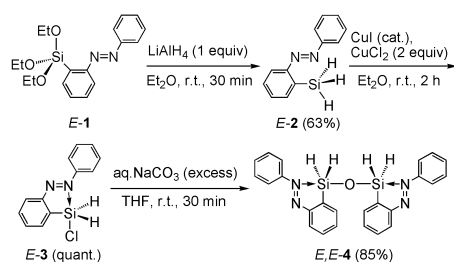
新たな有機ケイ素化学への道が拓けると期待される。そこで、本研究では「高配位ケイ素原子をつなげる」ことを目的として、(1)酸素で架橋することによって中性5配位ケイ素をつなげたジシロキサン、(2)中性6配位ケイ素を連結したジシラン、(3)アニオン性5配位ケイ素を連結したジシリカートの合成の三点について検討した。

研究経過

(1) 5配位ケイ素を酸素で架橋したジシロキサンの合成

酸素原子で二つのケイ素を架橋したジシロキサン化合物は、含ケイ素ポリマーであるシリコンの基本構成単位として重要である。さらに、酸素原子の孤立電子対からケイ素の σ^* 軌道への電子の流れ込みによって、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ からなる部分構造が直線となる場合もしばしば見られる。筆者はこれまでにアゾベンゼンの2位にケイ素置換基を導入し、アゾ基の窒素からケイ素への分子内配位による高配位ケイ素の安定化と、アゾ基の光異性化によるケイ素の配位数の光スイッチに成功している。本研究では、アゾ基を用いてケイ素を5配位化し、さらに二つの5配位ケイ素原子を酸素原子で架橋した5配位ジシロキサンを合成することによって、二つのケイ素原子と酸素原子を同一直線上に固定することを試みた。目的化合物では、ケイ素の配位数の光スイッチを行うことでジシロキサンの構造、反応性、物性を制御できると期待される。

トリエトキシシラン*E-1*の LiAlH_4 還元によって得られるトリヒドロクロシラン*E-2*に対して、ヨウ化銅触媒存在下での塩化銅による定量的なモノクロ化によって、*E-3*を得た。引き続き、加水分解と脱水縮合を経て、目的とするジシロキサン*E,E-4*を合成した(Scheme 1)。ジシロキサン*E,E-4*の構造はX線結晶構造解析により決定し、アゾ基の窒素からケイ素への分子内配位によって、結晶中でケイ素が5配位構造をとり、歪んだ三方両錐構造をとることを明らかにした(Figure 1)。ここで、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合角は $147.7(1)^\circ$ であり、直線まではいかないものの、大きく広がっていることが確認できた。また、溶液中の ^{29}Si NMRにおいて -58.9 ppm ($^1J_{\text{SiH}} = 248$ Hz)にシグナルが観測され、溶液中でも5配位構造を保持していることがわかった。



Scheme 1. Synthesis of tetrahydrodisiloxane *E,E-4* from triethoxysilane *E-1*.

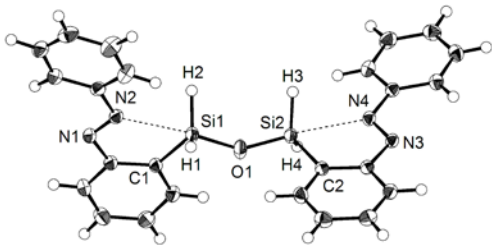
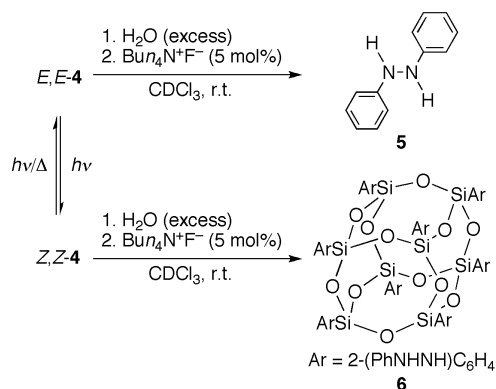


Figure 1. ORTEP drawing of the tetrahydrodisiloxane *E,E*-**4** with thermal ellipsoid plot (50% probability).

得られたジシロキサン*E,E*-**4**に対して光照射すると、アゾ基の光異性化が定量的に進行した。異性化後の*Z,Z*-**4**では、 ^{29}Si NMRにおいて -28.3 ppm ($^1J_{\text{SiH}} = 230$ Hz) にシグナルが観測され、ケイ素が4配位状態であることが確認できた。また、異なる波長の光を用いることで、*Z,Z*-**4**から*E,E*-**4**へと戻すこともできた。すなわち、光照射によってケイ素の配位数スイッチを行うことができた。

さらに、ジシロキサンの*E,E*-**4**の溶液に対してテトラブチルアンモニウムフルオリド(TBAF)を作用させて水処理したところ、アゾ基の還元とともにケイ素-炭素結合が解裂した1,2-ジフェニルヒドラジン**5**が得られた。一方、*E,E*-**4**において同様にTBAFとの反応を行うと、最終的に2-フェニルヒドラジノフェニル基を置換基とするオクタキスアリールシルセスキオキサン**6**が得られた(Scheme 2)。最終生成物の構造は、各種NMRおよびMALDI-TOFマスペクトルにより、決定した。この反応で注目すべき点は、*Z,Z*-**4**においては、*E,E*-**4**の場合と異なり、ケイ素-炭素結合が解裂せずに保持されているという点である。すなわち、光照射によるケイ素の配位数スイッチを利用して、ケイ素-炭素結合の解裂を伴うケイ素化合物の反応性を制御することに成功した。

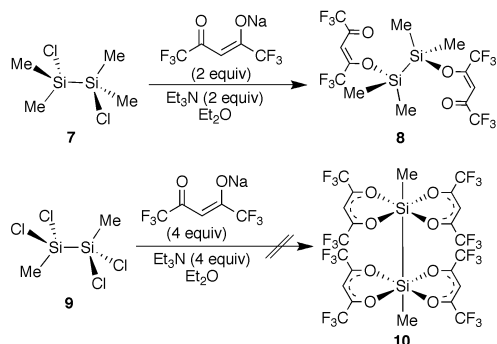


Scheme 2. Photoisomerization of disiloxanes *E,E*-**4** and *Z,Z*-**4**, and their reactions with water in the presence of TBAF.

(2) 中性6配位ケイ素を連結したジシランの合成の試み

単一のケイ素原子を高配位化するためには、配位子がケイ素に対してキレー

ト型に二座配位して五員環または六員環を形成することによって安定化することが望ましいとされてきた。一方、筆者はこれまでにカリウムベンゾエートを1,1,2,2-テトラクロロ-1,2-ジメチルジシランに作用させることで、ベンゾエート配位子が二つのケイ素原子を架橋して五員環を形成し、ケイ素が5配位状態をとるジシランの合成に成功している。さらに、カリウムジチオベンゾエートを同じテトラクロロジシランに作用させることにより、ジチオベンゾエート配位子が二つのケイ素原子に架橋配位して五員環を形成するとともに、それぞれのケイ素にキレート配位して四員環を形成することで、ケイ素原子が7配位状態をとるジシランの合成に成功している。また、 β -ジケトナート配位子を一つのケイ素原子上に二つまたは三つ有するケイ素化合物は、6配位状態をとることが知られている。ここで、ベンゾエート塩の代わりに、 β -ジケトナート配位子をジシランのケイ素原子上に複数導入すれば、 β -ジケトナート配位子がキレート配位することによって、6配位ジシランを形成するものと期待される。まず、準備段階として、ヘキサフルオロアセチルアセトンから誘導されるナトリウム β -ジケトナートを反応系中で発生させ、1,2-ジクロロ-1,1,2,2-テトラメチルジシラン**7**に作用させることで、それぞれのケイ素上に β -ジケトナート配位子を一つずつ有するジシラン**8**を合成した(Scheme 3)。このジシランは ^{29}Si NMRにおいて8.0 ppmに一重線を与え、ケイ素原子が溶液中で4配位状態であることを示した。ベンゾエート配位子やジチオベンゾエート配位子の場合でも、各ケイ素上に一つの配位子しか導入しない場合には、ケイ素は4配位状態であったため、次に、各ケイ素上に二つの β -ジケトナート配位子を導入することを試みた。1,1,2,2-テトラクロロ-1,2-ジメチルジシラン**9**にナトリウム β -ジケトナートを作用させたところ、反応は複雑となった。反応溶液の ^{29}Si NMRによって反応を追跡したところ、 $-5.7\sim 22.8$ ppmの領域にシグナルが観測された。このことから、ケイ素原子が6配位状態をとっている6配位ジシラン**10**の生成を強く示唆する結果は確認できず、置換基の選択を含めたさらなる検討を要することがわかった。

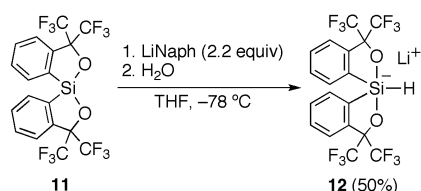


Scheme 3. Attempted synthesis of highly coordinated disilanes bearing some β -diketonato ligands.

(3) 5配位ケイ素を連結したジシリカートの合成の試み

アニオン性5配位ケイ素の原子価は5価となり、超原子価状態を形成する。アニオン性5配位ケイ素を分子内に一つだけ有する化合物は数多く知られているものの、アニオン性5配位ケイ素を連結した化合物であるジシリカートは、これまでにまったく報告されていない未知の化学種である。ジシリカートは、一つの結合を構成する二つの原子上に通常では不可能なほど多数の価電子を収容することから興味深い化合物であり、その合成のためには適切な合成方法と安定化のための配位子の選択が重要となる。二つのケイ素原子の両方の超原子価状態を安定化する配位子として、これまでに種々の超原子価化合物の安定化に実績があり、ヘキサフルオロクミルアルコールから誘導される Martin 配位子と呼ばれる配位子を利用することとした。ケイ素-ケイ素結合の立体反発を解消するためには、5配位状態を安定化する置換基を導入した上で、最終段階でケイ素-ケイ素結合を構築する合成手法が望ましい。また、一般的に、4配位ケイ素が連結したジシラン化合物はクロロシランのアルカリ金属の還元的なカップリングによって合成されるが、同様に考えれば、還元的に超原子価ケイ素ラジカルを発生させ、その二量化による方法が合成方法として適切である。そこで、二つの Martin 配位子を有するシラン化合物について、金属試剤による還元反応を試みることにした。

二つの Martin 配位子を有するシラン **11** に対して 2.2 当量のリチウムナフタレニドを作用させ、水で反応を停止したところ、ヒドロシリカートが生成した (Scheme 4)。この結果から、シランが二電子還元されて、超原子価ケイ素ジアニオン種または分子内に酸素アニオン部位を有するシリルアニオン種が生成し、溶媒からのプロトン引き抜きによってヒドロシリカートが生成したものと考えられる。



Scheme 4. Reduction of silane **11** with lithium naphthalenide.

考察

(1) では、各ケイ素上に二つの β -ジケトナート配位子を導入することにより、ケイ素原子が6配位状態をとるジシランの合成を試みたが、積

極的に6配位状態をとることを示唆する結果は確認できず、置換基の選択を含めたさらなる検討を要することがわかった。

(2)では、5配位ケイ素を酸素で架橋した5配位ジシロキサンを構築した。構造解析の結果、直線上に固定することは達成できていないものの、光照射によるケイ素の配位数スイッチにより、ケイ素—炭素結合の解裂を含む反応を光スイッチすることが出来た。

(3)では、5配位アニオン性ケイ素が連結したジシリカートの合成の準備段階として、シランの還元によるジアニオンの発生とヒドロシリカートへの変換を行った。ここで、二電子還元途中段階の一電子還元した段階で止めることが出来れば、含ケイ素アニオンラジカル種が発生することとなり、その二量化によってジシリカートの生成が期待される。今後、含ケイ素アニオンラジカル種の生成の条件検討を行うことにより、ジシリカートの合成を検討する予定である。

研究発表

口頭発表

三宅秀明・狩野直和・川島隆幸；「Martin ligandを2つ有するスピロシランの求核試薬および還元剤との反応」、日本化学会第87春季年会（関西大学、2007）

誌上発表

Masaki Yamamura, Naokazu Kano and Takayuki Kawashima, “Photoswitching of the Reactivity Involving Hydrosilylation of a 1,1,3,3-Tetrahydrodisiloxane Bearing Two Azo Groups”, submitted to *Tetrahedron Lett.*

Naokazu Kano, Miyake Hideaki and Takayuki Kawashima, “Formation of a Bond between Two Pentavalent Silicon Atoms”, manuscript in preparation.