

カルバサイクリックシランの効率的な合成および その機能性材料への応用

Efficient Synthesis of Carbacyclic Silanes and Their Application to Functional Materials

代表研究者 京都大学大学院工学研究科材料化学専攻 助手 清水正毅

Department of Material Chemistry, Graduate School of
Engineering, Kyoto University, Instructor Masaki Shimizu

Efficient synthesis of carbacyclic silanes based on the ring-closure reaction of silicon-containing dianion reagents with bis(electrophile)s was studied. Treatment of bis[bis(alkylthio)methyl]diorganosilanes with *t*-BuLi in THF or THF/1,1,3,3-tetramethylurea at -40 °C generated bis[bis(alkylthio)lithiomethyl]diorganosilane which reacted with various types of bis(chlorosilane)s or bis(alkyl halide)s at -78 °C to give the corresponding 4- to 7-membered carbacyclic silanes in moderate to good yields. Furthermore, 2,3,5,6,7,8-hexasilabicyclo-[2.2.2]octane was synthesized via three steps steps in 56% overall yield through triple silylation with three dichlorodimethyldisilane molecules of two trianionic molecules derived from bis(phenylthio)methane.

1. 研究目的

炭素-ケイ素結合やケイ素-ケイ素結合が炭素-炭素結合より幾分長いことやケイ素-ケイ素結合がシグマ共役可能であることを考慮すると、環上に少なくとも一つのケイ素原子を含むシクロアルカン（以降カルバサイクリックシランと呼ぶ）には同じ環員数のシクロアルカンとは異なる分子の自由度や電子的性質が発現する。これらの特性をうまく活用することができれば、カルバサイクリックシランを構成要素とする新規機能材料の創製が期待できる。しかしながら、カルバサイクリックシランを機能材料に応用した研究はこれまでにあまり例がない。この理由の一つとして、そうした化合物群の効率的かつ簡便な合成法が確立していないことが挙げられる。

そこで、本研究では、ケイ素がアニオン安定化効果を有することに着目し、ビス（リチオメチル）シラン、ジシランおよびトリシランと二官能性求電子

剤との環化反応を基盤とするカルバサイクリックシランの効率的な合成を検討した。

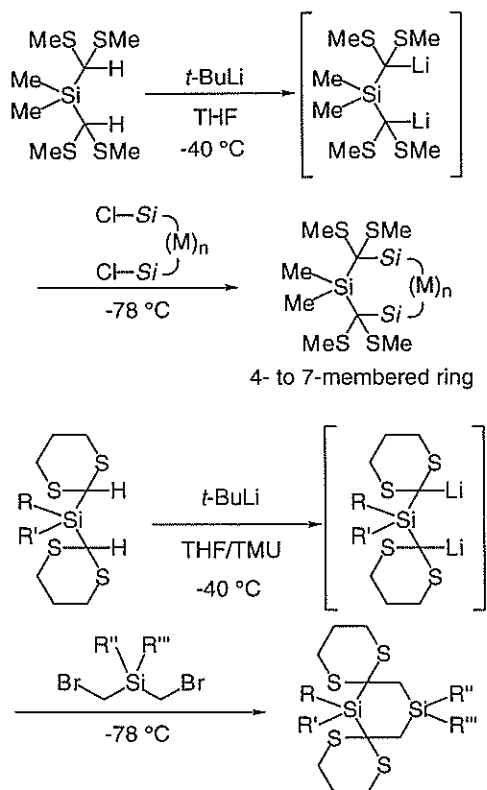
2. 研究経過

2-1 ビスリチオメチルシランの環化反応によるカルバサイクリックシランの合成

ビスリチオメチルシランと二官能性求電子剤との反応は、原理的には、組み合わせる求電子剤の種類を変えるだけで一つのケイ素反応剤からさまざまなタイプのカルバサイクリックシランを合成できる手法である。しかしながら、これまでにビスリチオメチルシランの調製およびその反応は数例報告があるものの、この手法をカルバサイクリックシラン合成へと応用した例はほとんどなかった。これは、ジアニオン反応剤の調製および反応性制御の難しさに起因していると考えられる。

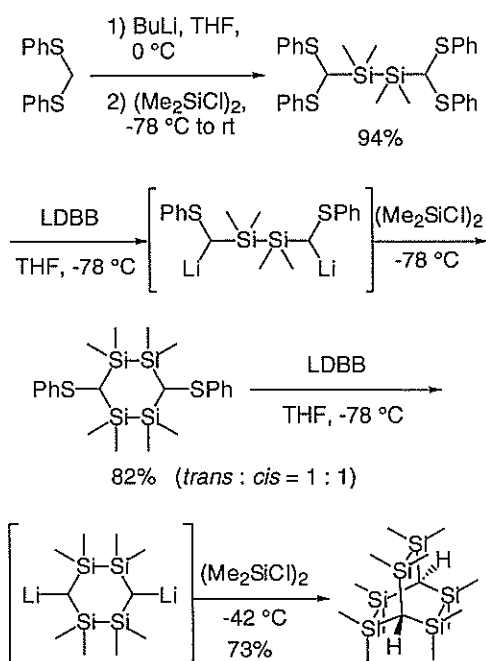
そこで、われわれは硫黄原子で安定化されたジアニオン反応剤としてビス[ビス（アルキルチオ）リ

チオメチル]シランを設計した。アルキルチオ基はアニオンの発生を容易にしかつ安定化する効果を有するとともに、その導入および除去が簡便におこなえる置換基である。さまざまな検討をおこなった結果、ビス[ビス(アルキルチオ)メチル]シランに *t*-BuLi を -40 °C で作用させると、対応するジアニオン反応剤が調製できることを見つけた。用いる求電子剤の種類により、硫黄上の置換基と溶媒の選択が重要である。すなわち、ビス(クロロシラン)を用いる場合、溶媒 THF、硫黄上の置換基をメチル基とし、ビス(ハロゲン化アルキル)を求電子剤とするときは溶媒系に THF/1,1,3,3-テトラメチルウレア(TMU)を選び、ジチオアセタールに 1,3-ジチアンを用いることが必須である。この方法で4から7員環のさまざまなタイプのカルバサイクリックシランを中程度ないし良好な収率で得ることができる。

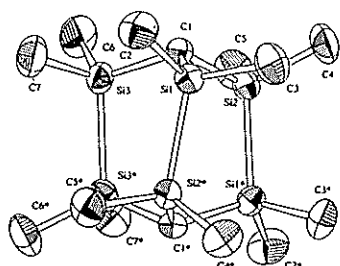


2-2 ビス(リチオメチル)ジシランを用いる2,3,5,6,7,8-ヘキサシラビシクロ[2.2.2]オクタン合成とキャラクタリゼーション

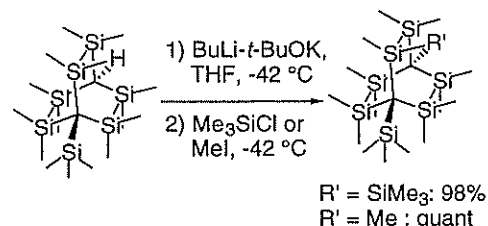
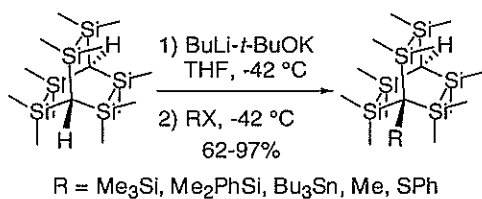
ケイ素-ケイ素結合は炭素-炭素二重結合と同等の高準位にあるためそのシグマ電子はシグマ共役可能であり、骨格中にケイ素-ケイ素結合を有する環状化合物はシグマ共役を基盤とする機能材料の開発研究の観点から大変興味深い化合物である。われわれは、そうした視点から橋頭位の炭素を介してケイ素-ケイ素結合三つを平行に並べた構造を有する2,3,5,6,7,8-ヘキサシラビシクロ[2.2.2]オクタンに3次元的なシグマ共役が認められることを期待して、その合成を検討した。その結果、ビスフェニルチオメタンから出発して水素引き抜きあるいはフェニルチオ基の還元によるリチオ化およびジクロロジシランによるシリル化を3回繰り返すことによって目的とする2,3,5,6,7,8-ヘキサシラビシクロ[2.2.2]オクタンを全収率56%で合成することに成功した。



X線構造解析の結果からビスクロオクタンケイ素-ケイ素結合三つは完全に平行に配置しているのではなく、ややねじれていることがわかった。

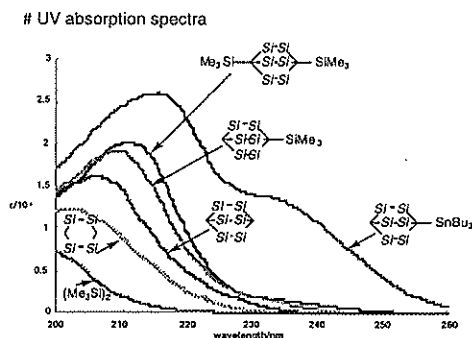


また、得たビスクロオクタンを超塩基で処理すると橋頭位のメタル化が進行し、求電子剤でトラップすることで橋頭位の官能基化がおこなえることも見つけた。興味深いことに過剰の塩基を用いても橋頭位の一方のみが選択的に反応する。なお、もう一方の橋頭位官能基化も同様の反応を繰り返すことで可能である。



合成したシランの紫外吸収スペクトルは、ケイ素-ケイ素結合の架橋数が増えるにつれて、また橋頭

位にシリル基やスタニル基が置換するにつれ吸収極大が長波長シフトすることがわかった。これらの結果は、かご型分子内で橋頭位炭素を介してシグマ共役が広がっていることを示すとともに、橋頭位の炭素-ケイ素結合、炭素-スズ結合もシグマ電子の非局在化に関与していることを示している。

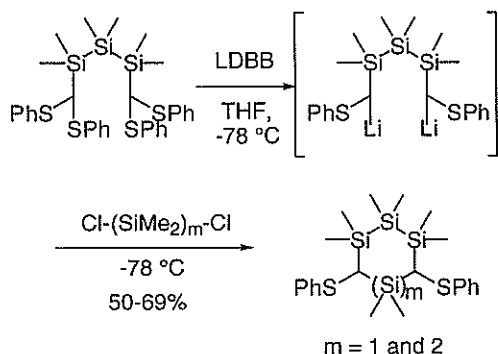


2-3 ビス(リチオメチル)トリシランを用いるかご型トリシランの合成

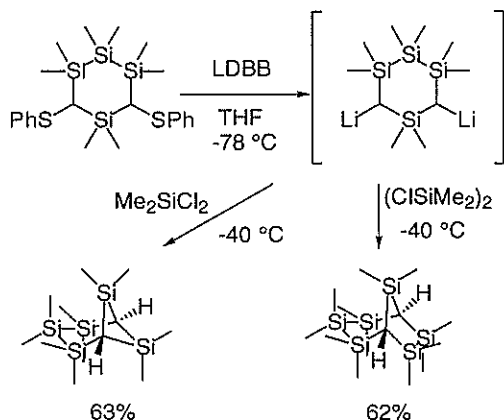
2-2で得たかご型カルバサイクリックシランにおけるシグマ共役に関する知見をさらに深めるために、その構成要素をケイ素-ケイ素結合からケイ素-ケイ素-ケイ素結合に拡張することは意義深い。しかしながら、トリシラン部位を有する環状化合物の合成はこれまでにほとんど例がなく、その効率的な合成法の開発から検討する必要がある。

そこで、これまで前例のないビス(リチオメチル)トリシランとして、1,5-ビス(フェニルチオ)-1,5-ジリチオ-2,3,4-トリシラペンタンを設計し、その調製と二官能性クロロシランとの環化反応を検討した。その結果、このジアニオン反応剤が対応するビス(ジチオアセタール)の還元リチオ化あるいはビス(フェニルスルフィド)の水素引き抜きで簡便に調製できること、ジクロロシランあるいは1,2-ジクロロジシランでシリル化すると対応するテトラシラシクロヘキサンやペンタシラシクロヘプタン

が合成できることを見つけた。



さらに、環化体を還元的にジリチオ化し、再度二官能性クロロシランで捕捉すると2,3,4,6,7-ペンタシラビシクロ[3.1.1]ヘプタンや2,3,4,6,7,8-ヘキサシラビシクロ[3.2.1]オクタンを合成することができ、1,5-ビス(フェニルチオ)-1,5-ジリチオ-2,3,4-トリシラペンタンがトリシラン部位を有する環状およびかご型化合物合成の有効な反応剤であることを示すことができた。



3. 研究成果

硫黄原子で安定化した含ケイ素ジアニオン反応剤と二官能性求電子剤との反応が、カルバサイクリックシランの効率的合成の有効な手法の一つとな

ることを明らかにした。また、ケイ素-ケイ素結合の配列を高度に規制したかご型カルバサイクリックシランにおいて3次元シグマ共役の可能性を見つけた。

4. 今後の課題と発展

今後はジアニオン反応剤をトリアニオン反応剤へと拡張し、ピシクロ型カルバサイクリックシランのワンポット合成法の確立を目指す。また、今回合成したカルバサイクリックシランの機能材料への応用も検討する。たとえば液晶のメロゲンとしてカルバサイクリックシランを分子設計し、その合成をおこなう。こうした研究で期待される成果は、合成化学のみならず有機分子素子の開発を指向した材料科学の発展にも大いに寄与すると考えられる。もちろん、カルバサイクリックシランの単一分子素子としての可能性も電子物性工学などの研究者と協力して探っていく予定である。

5. 発表論文リスト

- "Novel cage polycarbosilanes. Preparation and characterization of dodecamethyl-2,3,5,6,7,8-hexasila-bicyclo[2.2.2]octane and its derivatives" Shimizu, M.; Inamasu, N.; Nishihara, Y.; Hiyama, T. *Chem. Lett.* **1998**, 1145-1146.
- "A facile synthesis of 1,3-disilacyclohexanes" Shimizu, M.; Mizuno, K.; Inamasu, N.; Masai, H.; Hiyama, T. *Inorg. Chim. Acta* 印刷中
- "Synthesis of polysilacage compounds containing a trisilane bridge" Shimizu, M.; Ishizaki, S.; Nakagawa, H.; Hiyama, T. *Synlett* 投稿中