

# アルコキシジシラン類の合成と構造有機化学的研究

吉川 昂甫

京都府立洛北高等学校

ケイ素はクラーク数第2位の高い存在率やその低い毒性、さらには特有の興味深い反応性をもっていることから、ケイ素官能基(シリル基)は有機化学において独自の地位を築いている。これまで合成化学で頻用されてきた全炭素置換されたシリル基は高い安定性と引き換えに反応性に問題を抱えていたが、かさ高いアルコキシ基で置換されたシリル基が十分な安定性と高い反応性をバランスよくもつことが期待されるため、有機合成化学的な有用性が高いことが期待される。*t*BuO基で置換されたシリル基、及びその導入の鍵となる化合物である二量体(ジシラン)についてはすでにその安定性と反応性の両立が報告されており、さらなる研究が期待されている<sup>(1)</sup>。

本研究ではこれらのアルコキシジシランにおいて*t*BuO基とは異なる置換基をもつ場合に、合成法の開発及び化学的安定性の変化を調査する。また、構造化学的視点から分子の性質を精査することを目的として、X線結晶構造解析が可能なアルコキシジシランの合成も目指す。

## 結果

芳香環を導入する効果を調べるため、1,2-ジクロロテトラメチルジシラン(1)とクミルアルコール(2-フェニル-2-プロパノール, 2)との反応でジシラン3の合成を試みた(図1a)。薄層クロマトグラフィー(TLC)により反応の完結を確認し、生成する塩をろ過により取り除いて溶媒を留去したのちプロトンNMR測定により生成物を確認した。蒸留により単離を試みたところ、51°C, 1 torrにおいてクミルアルコールが留出したものの、目的のジシランを含む物質は単離できなかつた。蒸留操作において分解が進行したものと考えられる。

同様に、2-プロパノール(4)を用いて対応するジシラン5<sup>(2)</sup>を合成する反応を検討した(図2a)。この場合、反応が速やかに進行したことを不溶性の塩が生成することにより確認し、ジシラン5をプロトンNMR測定で確認した(図1b)。蒸留操作により、13 torr, 67°Cにおける留分としてジシラン5を収率70%、常温で透明な液体として単離した。

アルコキシジシランの結晶化を目指した検討をすすめ

るにあたり、融点が高く、また安定性の期待できる第3級アルコールとして1-アダマンタノール(6)を用いてアルコキシジシランの合成を検討することとした。1,2-ジクロロテトラメチルジシラン(1)との反応を試みたところ、1,2-ジクロロエタン還流下の条件においても1-アダマンタノール2分子を導入してジシラン7を合成することは困難であった(図1c)。そこでより高い反応性が期待される1,2-ビストリフルオロメタンスルホニオキシテトラメチルジシラン(8)<sup>(3)</sup>を用いてジクロロメタン中4-ジメチルアミノピリジン触媒存在下、トリエチルアミンを塩基として反応させたところ、室温下で反応が速やかに進行し、1,2-ジアダマンチロキシテトラメチルジシラン(7)が得られ、プロトンNMR測定によりその構造を確認した(図1d)。このジシラン7は予想通り安定であり、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにおいて精製可能であった。また7は白色粉末であったため、十分な結晶性が予想されたことから蒸気拡散法で酢酸エチル-ヘキサンの系から結晶化させたところ、X線結晶構造解析に適した結晶が得られ、この測定から図2に示す構造であることを確認した。

## 考察

クミルアルコール(2)及び2-プロパノール(4)から対応するアルコキシジシランへの変換は既知の*tert*-ブタノールを基質とする場合と同様にして1,2-ジクロロテトラメチルジシラン(1)を用いることができたのに対し、1-アダマンタノール(6)からアルコキシジシラン7への変換は進行せず、1,2-ビストリフルオロメタンスルホニオキシテトラメチルジシラン(8)を用いることで初めて実現した。これはアルコールからアルコキシジシランへの変換が立体障害に大きく影響され、かつ同じ第3級アルコールでもアルコキシ基2つを導入するために*tert*-ブタノールやクミルアルコールより1-アダマンタノールがより多く影響を受けたためだと考えられる。

アルコキシジシランの化学的安定性はその置換基に大きく影響される。クミルアルコールから合成したジシラン3は蒸留による単離精製が困難なほどに不安定である一方、2-プロパノール由来の5は第2級アルコール由来で

内容に関する連絡先:

下川 淳(京都大学大学院理学研究科)

shimokawa@kuchem.kyoto-u.ac.jp

本成果はELCAS個人型「有機合成化学」分野で実習を行った内容のレポートである。

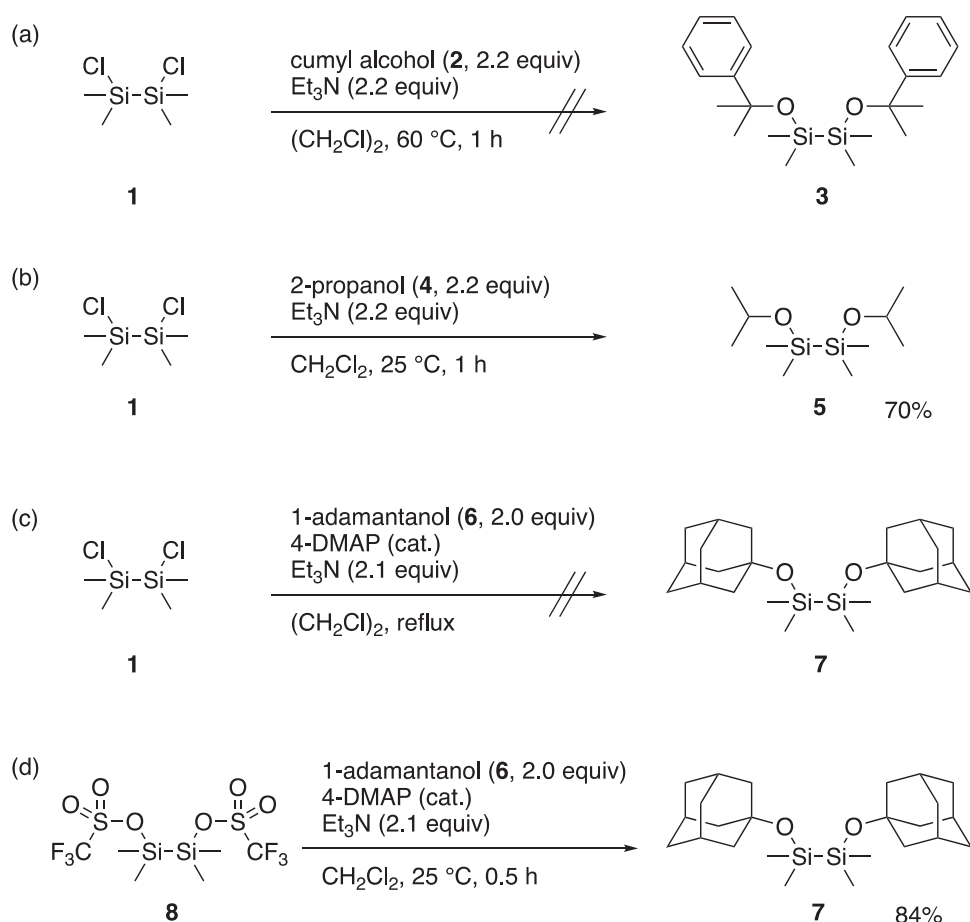


図1

あるものの十分に化学実験操作に耐えるだけの安定性を持っていた。1-アダマンタノール由来の7はより高い安定性をもっており、また同種のジシランとしては珍しく常温で固体として存在する。多くのアルコキシジシランが常温で液体として存在することから常温で固体であることは非常に大きな特徴である。アルコールの融点が *tert*-ブタノール (26 °C)、クミルアルコール (28–32 °C)、2-プロパノール (-89 °C)、1-アダマンタノール (280 °C) となっており、アルコキシジシラン7の融点が1-アダマンタノールの高い融点と関連することを示唆している。

アルコキシジシラン7のX線結晶構造解析から、図2aのような構造が明らかになったため、構造情報を精査した。Si-Si結合は通常2.32 Åであり<sup>(4)</sup>、7のSi-Si結合距離が2.346 Åであることからケイ素原子間の結合が通常と変わらず、結合が伸びているということは特に言えない。またO-Si-Si-O原子のなす二面角は180.0°を示しており、2つのアダマンチロキシ基は2つのケイ素を介して完全にアンチペリプラナーの配座を示す。これは1,2-ジヒドロキシテトラメチルジシランの結晶において2つのヒドロキシ基がゴーシュ配座であることと対照的である<sup>(5)</sup>。図2bに示す結晶の充填構造をみると、アダマンチル基が互いに集合することで安定な結晶構造を作っていることが見られる。7の高い結晶性もアダマンチル基同士がもつ分子間力に依っていると解釈できる。

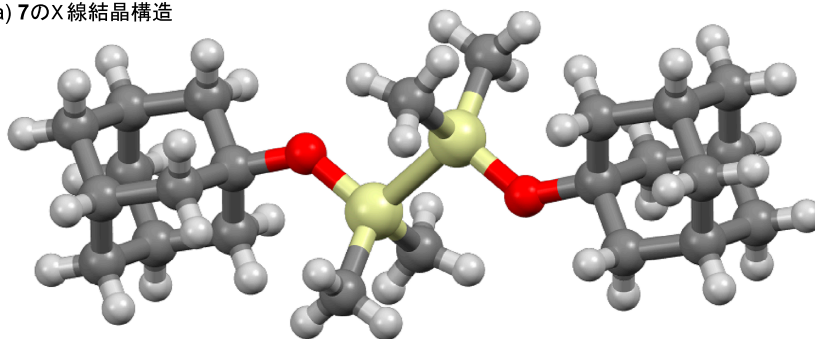
## 結論

既存の方法を応用することにより、クミルアルコール、2-プロパノールからクロロシランとの反応により1,2-ジアルコキシテトラメチルジシランを合成し、2-プロパノール由来の5については蒸留により単離精製した。またかさ高い1-アダマンタノールからの変換は同様の方法で進行せず、新たに1,2-ビストリフルオロメタンスルホニオキシテトラメチルジシラン(8)を用いることで効率的に進行することを見いだした。また1-アダマンタノール由来のジシラン7のX線結晶構造解析をもとに、ジアルコキシジシランの結晶構造を初めて明らかにし、今後これらのジシランを用いて進める研究の基礎的な知見を手に入れた。

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、京都大学大学院理学研究科有機化学研究室、土屋駿様、下川淳准教授には実際の実験をはじめとした多くのお世話になりました。また京都大学大学院理学研究科集合有機分子機能研究室、植田賢人様にはX線結晶構造解析においてお世話になりました。

(a) 7のX線結晶構造



(b) 7の結晶におけるパッキングの様子

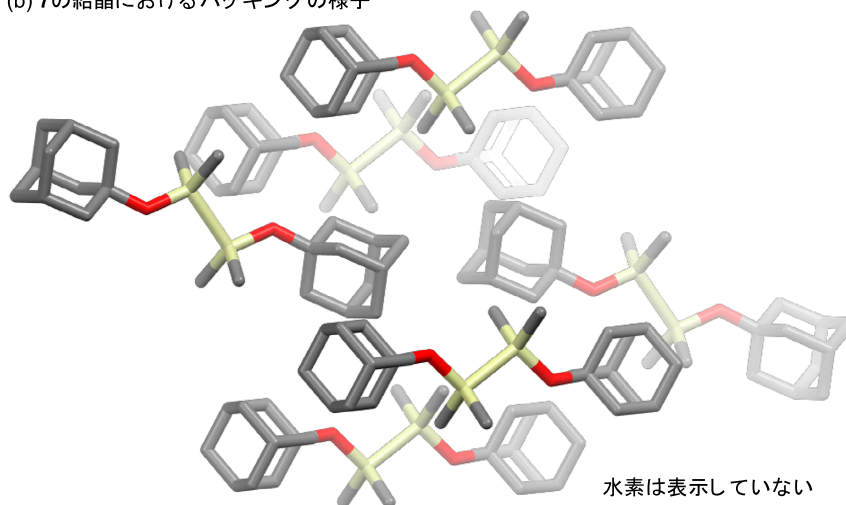


図2

## 実験項

### [3の合成]

クミルアルコール 15.0 g (110 mmol), ジクロロエタン 100 mL を窒素雰囲気下 300 mL 2口フラスコに入れ, 0 °C で攪拌しつつトリエチルアミン 15.5 mL (111 mmol) を加えたのち, 1,2-ジクロロテトラメチルジシラン (**1**, 9.44 mL, 50.7 mmol) を5分かけて滴下した. 60 °C で1時間攪拌した後に室温まで放冷し, ペンタン 100 mL を加えたのちにガラスフィルターでろ過し, ペンタンで洗浄した. ろ液を減圧濃縮した後に蒸留によって目的の物質の単離を試みた.

### [5の合成]

**3**の合成と同様に2-プロパノール 8.48 mL (110 mmol), 溶媒としてジクロロメタン 100 mL, 1,2-ジクロロテトラメチルジシラン (**1**, 9.27 mL, 50.0 mmol) を用いて 25 °C で1時間反応させた. 蒸留による単離を試みたところ, 13 torr, 67 °C でジシラン **5** (8.18 g, 34.8 mmol, 70%) を透明な液体として得た.

### [7の合成]

1-アダマンタノール 1.53 g (**6**, 10.0 mmol), 4-ジメチルアミノピリジン, ジクロロメタン 15 mL を窒素雰囲気

下 100 mL 2口フラスコに入れ, -40 °C で攪拌しつつ 1,2-ビストリフルオロメタンスルホニロキシテトラメチルジシラン (**8**, 1.49 mL, 5.00 mmol) を加えたのち, トリエチルアミン 1.46 mL (10.5 mmol) を5分かけて滴下した. 25 °C まで徐々に昇温したのち 30分攪拌し, 691 mg (5.00 mmol) の炭酸カリウム水溶液を加えて反応を停止し, ジクロロメタン 15 mL で抽出した. 有機層を水, 飽和塩化ナトリウム水溶液で洗った後, 無水硫酸ナトリウムで乾燥し, シリカゲルパッドでろ過し, ジクロロメタンで洗浄した. 溶媒を留去し, **7** (1.75 g, 4.19 mmol, 84%) を白色粉末として得た.

## 参考文献

1. Saito, H., Nogi, K., Yorimitsu, H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 57, 11030 (2018).
2. Wannagat, U., Autzen, H., Schlingmann, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 419, 41 (1976).
3. Matyjaszewski, K., Chen, Y.-L. *J. Organomet. Chem.*, 340, 7 (1988).
4. Aylward, G., Findlay, T. *SI chemical data. (5th edition)*, John Wiley & Sons: Queensland, Australia (2008).
5. Prasse, M., Reinke, H., Wendler, C., Kelling H. *J. Organomet. Chem.*, 577, 342 (1999).