



TITLE:

# Synthetic Study on Functionalized Oligosilanes toward Aromatic Silicon Clusters( Digest\_要約 )

AUTHOR(S):

Omatsu, Yamato

---

CITATION:

Omatsu, Yamato. Synthetic Study on Functionalized Oligosilanes toward Aromatic Silicon Clusters. 京都大学, 2021, 博士(理学)

ISSUE DATE:

2021-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k23022>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開

# 学位論文の要約

題目 Synthetic Study on Functionalized Oligosilanes toward Aromatic Silicon Clusters  
(芳香族ケイ素クラスターに向けた官能性オリゴシランに関する合成研究)

氏名 尾松 大和

## 第一章. 序論

かさ高い置換基による速度論的安定化の手法が確立されて以来、数多くの不飽和ケイ素化学種が単離可能な化合物として合成され、その性質が明らかにされている。さらに、第二周期元素からなる芳香族化合物の骨格炭素原子の一部をケイ素原子に置き換えた化合物群が、十分な芳香族性を有していることも解明されつつある。しかし、その骨格形成の難しさから、骨格構成元素全てがケイ素からなる化合物（全ケイ素置換芳香族化合物）に関する知見はほとんどない。中でも、ベンゼンの完全ケイ素置換体であるヘキサシラベンゼンは、未来の高機能電子材料創出が期待されるケイ素二次元シート開発へのブレイクスルーにも繋がると予想されており、産学問わずその合成が待ち望まれている。申請者は博士後期課程において、種々の官能性オリゴシラン類を活用し、ヘキサシラベンゼンを含む全ケイ素置換芳香族化合物の合成を目的とした研究を行った。

## 第二章. 官能性ヘキサシラシクロヘキサン類の合成

環状飽和ケイ素六員環化合物群（ヘキサシラシクロヘキサン類）は、ヘキサシラベンゼンの合成前駆体になりうるが、それらの合成手法には収率の低さや分離精製に手間がかかるなどの問題があるため、簡便かつ高効率な方法の開発が求められている。近年合成が報告されたテトラデカクロロヘキサシラシクロヘキサジアニオン類( $[\text{Si}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ )は、トリクロロシランとポリアミンから合成できるケイ素六員環ユニットを含む化合物であるが、その分光学的知見や反応性に関する知見はほとんど明らかにされていない。申請者は、 $[\text{Si}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ の分光学的な性質を明らかにし、それを活用したヘキサシラシクロヘキサン類の合成に取り組んだ。

種々の検討の結果、固体 NMR 分析を行うことによって初めて $[\text{Si}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ を分光学的に解析することに成功した。また、 $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Si}_6\text{Cl}_{14}]$ と塩化アルミニウムとの反応によってドデカクロロヘキサシラシクロヘキサンが効率的に合成できることを明らかにした。さらに、 $[\text{Si}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ とアリル求核試剤との反応によってドデカアリルヘキサシラシクロヘキ

サンの合成にも成功し、そのケイ素上のアリル基を定量的にメトキシ基へと変換できることも明らかにした。

### 第三章. かさ高い置換基を有する環状オリゴシランの合成とその官能基変換能

第二章で合成した化合物への立体保護基（トリメチルシリルメチル基）導入が困難であったため、本章では、あらかじめトリメチルシリルメチル基と脱離基であるアリール基を導入したケイ素源を用いた環状オリゴシラン合成に取り組んだ。アリール基として *p*-メトキシフェニル基を用いた場合にはシクロテトラシランやシクロペンタシランが得られ、その全ての幾何異性体が容易に分離できることがわかった。また、得られたシクロペンタシラン類の TfOH による脱アリール化反応では、基質として用いる異性体にかかわらず単一のペンタトリフラート体を定量的に与えた。続くハロゲン化反応では、単一の幾何構造を持つペンタハロゲン化体を得られることを明らかにした。このようなポリトリフラートを経由した、環状オリゴシランの完全ジアステレオ選択的な官能基変換は初めての例である。また、*p*-メトキシフェニル基の環状オリゴシランへの導入は、プロトデシリレーション反応時の脱離能向上だけでなく、得られる幾何異性体の分離精製においても効果的であることがわかった。

### 第四章. 非対称置換ジシランの合成と反応性

ハロジシランの還元的脱ハロゲン化反応は、ジシレンや環状オリゴシラン合成において有用である。これまでの研究例においては、ジシランの二つのケイ素原子上に同一の置換基を有するものが多いが、異なる置換基を配することで特異な反応性の発現が期待できる。申請者は、1,2-ジブロモジシレンのブロモシリレンへの解離反応に着目し、非対称置換ジシランの合成および、還元的縮合反応による新規ケイ素クラスターの合成に取り組んだ。

種々のシラン類と 1,2-ジブロモジシレンの反応によって、それぞれのケイ素上にかさ高い Tbb 基とかさの小さい置換基 R (R = Me, Ph, Br) を有する多様な非対称置換ブロモジシランの合成に成功した。そして、R = Br の場合のペンタブロモジシランの還元的縮合反応において、6つのケイ素原子を中心骨格とした新規な不飽和ケイ素アニオン性クラスターを得た。単結晶 X 線結晶構造解析により、得られたクラスターは平面性の高いケイ素5員環部位と頂点のケイ素原子からなる五角錐構造を有しており、5員環のケイ素原子のうち3つに Tbb 基を持つことが明らかになった。理論計算による考察から、このクラスターは頂点のケイ素原子とケイ素5員環部位との間に6つの電子が非局在化しており、興味深い芳香族性の発現が示唆されることがわかった。