

ヘキサキストリメチルシリルベンゼンの合成と反応
一目で見るベンゼンの異性化現象と各異性体の分離 -

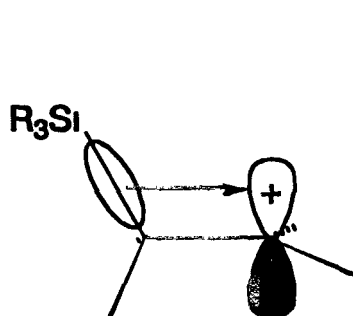
東北大学理学部

桜井英樹

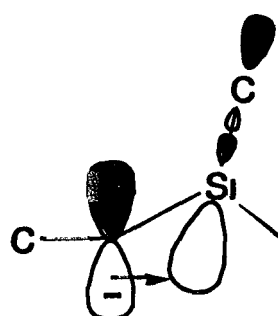
1.序論

シリル基、代表的にトリメチルシリル基が置換すると 電子系は摂動を受ける。これを電子の効果と立体的効果に分類することができる。電子系の置換可能な炭素がすべてシリル基で置換されると極めて大きな摂動効果を受けることになり、これらの化合物は時として異常とも見える興味ある物性を示すようになる。

電子的效果には大きく 2 種類あり、炭素 - ケイ素結合性 軌道による位の電子
供与効果 (σ - 共役) と、ケイ兼 - 炭素結合の反結合性 軌道による 位の電子
吸引効果 (p - σ^* 共役) がある。



σ - π conjugation



p - σ^* conjugation

これを若干定量的に考察してみよう。電子系の HOMO および LUMO の軌道準位を光電子スペクトルで求めたイオン化エネルギー (IP) と電子伝送スペクトルで求まる電子付着エネルギー (AE) で見積もることができる。最近のデータによると、エチレンの LUMO (1.78eV) はトリメチルシリル基を置換してビニルトリメチルシランにすると、1.15eV と低下し、HOMO (10.5eV) はトリメチルシリルメチル基の置換でアリルトリメチルシランにすると 9.0eV と大きく上昇することが知られている。1) 前者は LUMO を低下させる 効果であり、後者は HOMO を上昇させる 効果である。このように、トリメ

チルシリノレ基が置換すると、 σ 系はHOMOが上昇しLUMOが低下する。

通常トリメチルシリル基は立体障害がないと電子系の節面に位置するように置換するのでC(sp²)-Si結合と炭素上のp軌道とは共役する事はないが、立体障害によりねじれてくるとこの両者の間の π -共役が無視できなくなってくる。このようにトリメチルシリル基の効果は立体電子的であり、この効果に基づいて多くの興味深い分子を設計することができる。²⁾

2. ヘキサキス(トリメチルシリル)ベンゼン

これまで、演者らはアセチレン、エチレン、アレン、ブタトリエンなどの鎖状電子系、およびシクロブタジエン、メチレンシクロプロペン、トリメチレンメタンなどの環状電子系化合物のシリル置換体を多数合成しその特異な性質について研究してきた。メチレンシクロプロペンやトリメチレンメタンなど単独では安定には存在せず遷移金属錯体として単離され、一方、フルペン誘導体は単独で、あるいはまた遷移金属錯体としても得られた。これらはいずれも興味ある化合物であるが、環状電子系化合物として代表的なものは言うまでもなくベンゼンである。本講演では、最近合成していくつかの興味ある性質を見いだしたヘキサキス(トリメチルシリル)ベンゼン(1)について述べる。

ヘキサキス(トリメチルシリル)ベンゼン(1)はヘキサ(t-ブチル)ベンゼンとともに興味ある研究対象として、また合成の目標として、多くの研究者の関心を集めていたものの未だ合成されていなかったが、^{3,4)}極めて最近、演者らは1の合成に初めて成功した。⁵⁾



1は黄色の結晶で空気および湿気に対して安定であるが、酸性条件では脱シリル化を起こしてテトラキス(トリメチルシリル)ベンゼンに分解する。1は多形を示し、少なくとも2種類の結晶が存在する。そのうちの一つ、黄色のものの結晶構造の解析

に成功したので図 1 に示す。これを見ると C(1)、C(3)、C(4)、C(6) はほぼ平面を形成しているが、C(2) および C(4) は $+0.107$ および -0.105 とその平面の上と下にあり、全体として大きく椅子型に変形しているのがわかる。単独で椅子型に変形しているベンゼンは珍しい。ケイ素原子は交互にベンゼン骨格の上下に位置している。この構造は最近報告されたヘキサキス(トリメチルゲルミル)ベンゼン⁴⁾によく類似しているが、歪の程度はより大きい。

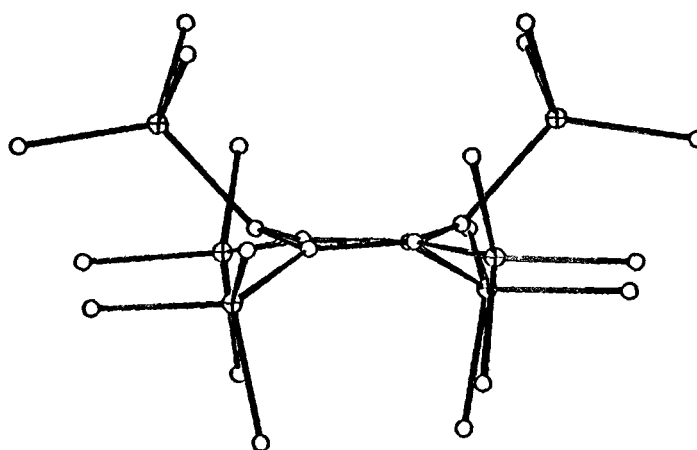


図2 MM2計算により求められた1のザート型異性体

1としても一つ得られる結晶は無秩序構造のためX線構造解析ができないか、分子力場計算の結果、メチル基の配座の異なるわずかに高エネルギーの椅子型配座のヘンセンであることがわかった。また、各種NMRの解析からザート型のヘンセンも

存在しており、これらが動的平衡状態にあることもわかった。

3. ヘキサキス(トリメチルシリル)ベンゼンの異性化

1は図3に示すように、318nmに特異な吸収があり温度によって変化する。300nm以上の光で照射すると1は定量的に Dewar ベンゼン(2)に異性化する。さらに2を254nmで光照射するとヘキサキス(トリメチルシリル)プリズマン(3)に異性化するが、それぞれ加熱することによって再び1に定量に戻る。

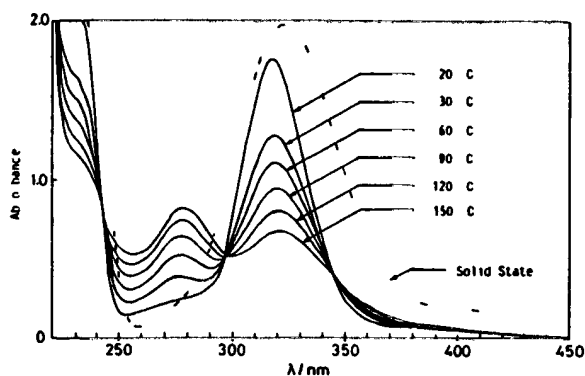
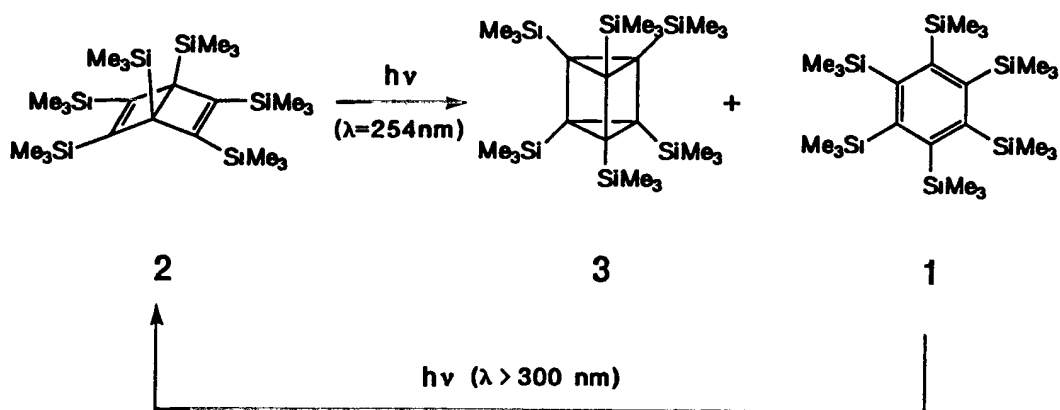


図3 1の紫外吸収スペクトル



2の1への異性化の動力学的パラメーターは $E_a=21.2\text{ kcal/mol}$ 、 $\Delta H^\ddagger=20.6\text{ kcal/mol}$ 、 $\Delta S^\ddagger=-15.3\text{ eu}$ であったか。最近報告されたヘキサメチルDewarヘンセンのものとは比べると($\Delta H^\ddagger=36.4\text{ kcal/mol}$ 、 $\Delta S^\ddagger=7.5\text{ eu}$)と大きく異なる。これはトリメチルシリル基

の大きな立体障害による加速のほかに、(sl-C)-(C-C)-(Si-C)共役の効果働いているためであろう。

ところで、2と3は原子価異性体であり化学的に1とよく似た挙動をする。

1の300nm以上の波長の光照射では2が定量的に生成するので単離、再結晶による精製は容易である。しかし、aの生成にはより短波長の光を必要とし、1への逆行反応が併発するので1および2との混合物になってしまい、単離は容易ではない。種々の試みの後、最終的にGPCによる分離に成功した。

図4はJAI-LC908を用いポリスチレンカラムを使用しTHFで展開したクロマトグラムである。1サイクル50分で二つの部分にまず分かれる。最初のものについては後に述べる。次いで単一ピークであった後の部分に13サイクル目ではようやく肩が現れているのが、54サイクル目ではかなりはっきり分離しているのがわかる。前の方が2で後の方が3である。3は2重結合がなく紫外吸収を示さないののでRIとuvの差が顕著に現れている。これでもまだ分離は完全ではないが、このものの再結晶で純粋なプリズマン3が無色結晶として得られた。図5にそのX線結晶解析のORTEPを示す。

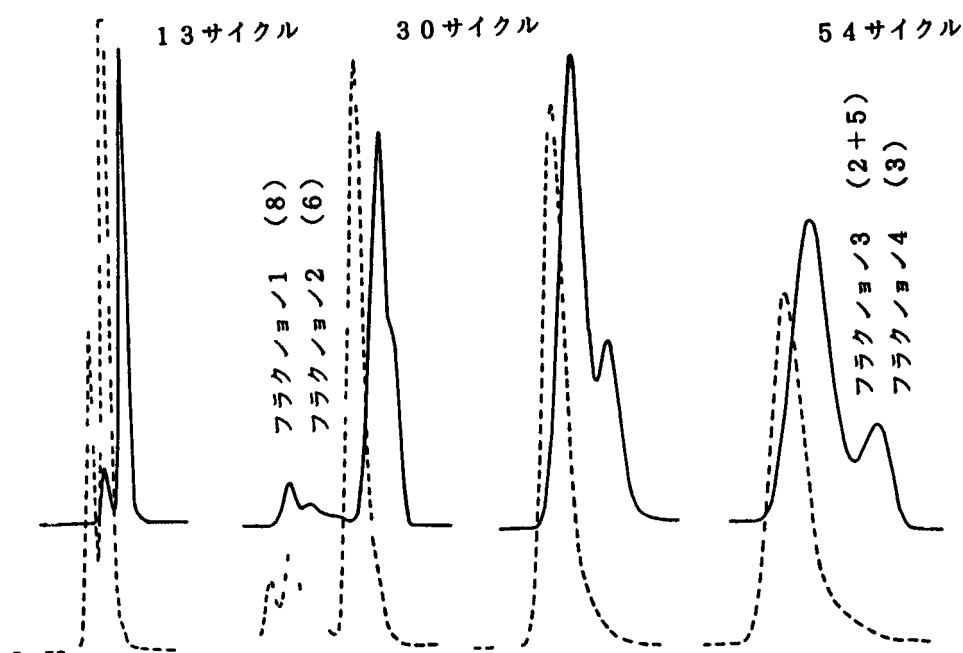


図4 1の異性体のGPCによる分離

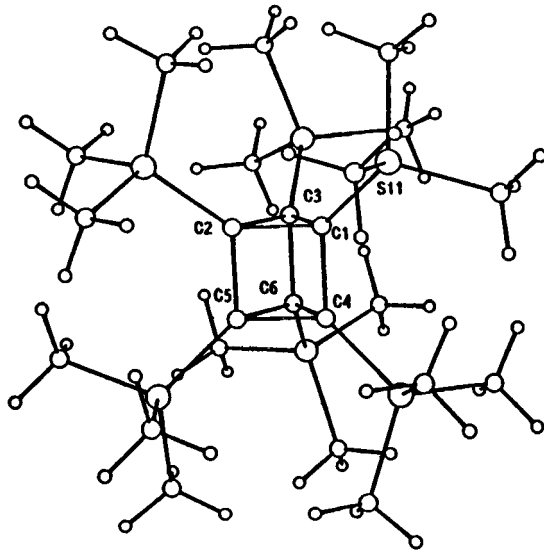


図5 ヘキサキス(トリメチルシリル)プリズマン(3)の分子構造

ところでヘンセンにはプリズマンやDewar ヘンセンの他にも、ヘンズハレンのような原子価異性体が存在する。これらはいずれもヘンセンよりも高エネルギー状態で加熱あるいは光反応でヘンセンになる。

THERMAL AND STRAIN DATA FOR (CH)₆ VALENCE ISOMERS (kcal mol⁻¹)

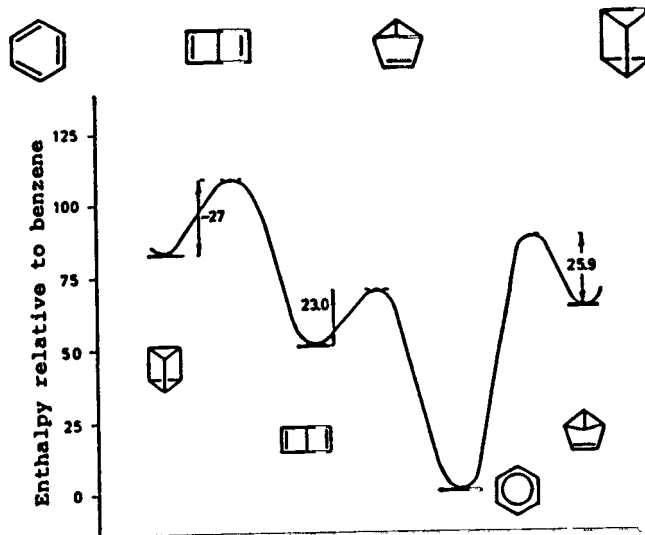
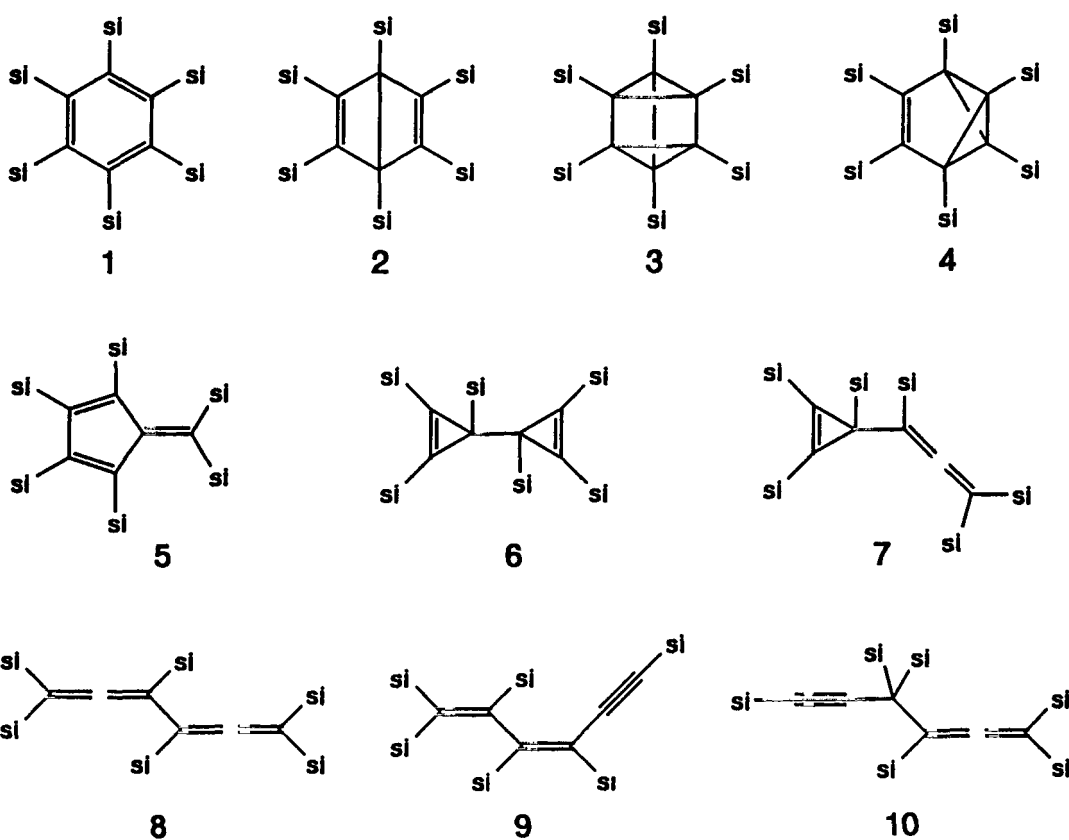


図6 ヘンセンの原子価異性体

ヘキサキス(トリメチルシリル)ベンゼン1はトリメチルシリル基の立体障害のため基底状態のエネルギー準位が上昇しており、前述したように容易に1からの原子価異性を行ったのである。最近1をさらに高エネルギーの光で照射するとヘキサキス(トリメチルシリル)ベンズバレン(4)のほか、ヘキサキス(トリメチルシリル)フルベン(5)、ヘキサキス(トリメチルシリル)ビシクロプロペニル(6)、6のシクロプロペニルがアレンに異性化した7などを生成することがわかった。1をさらに高温で加熱すると最終的には定量的にヘキサキス(トリメチルシリル)ピアレ(8)に異性化するが、その途中に9や10が中間体として存在することが単離およびそれぞれの異性化反応によって確かめられた。



(si = trimethylsilyl)

これらは、いずれもGPCによってのみ分離同定出来たものである。キーステップはノリル基の1,2転位であると考えられるか、反応機構に興味ある問題を提示して

いると考えられる。ここで得られた $C_6(SiMe_3)_6$ 異性体間では、通常最安定のベンゼンがトリメチルシリル基の立体障害によってエネルギーが上昇し他の異性体と等エネルギー的になり、光および熱によって容易に異性化するのである。

4. 結活

有機化学においてベンゼンは最も古い化合物の一つであり、最も基本的な化合物である。その異性化反応も理論的、実験的によく研究されてきた。しかしながらプリズマン、Dewar ベンゼン、ベンズバレンなどはいずれも不安定で別途合成して初めて得られたものでベンゼンに異性化することは確かめられても、逆の異性化はないとされてきた。今回トリメチルシリル基を導入することによってその原子価異性を実際目でみる事が出来た。今回は述べないが、Iなどは容易にジアニオンを形成し、しかもこれまで全く知られていなかったリチウム錯体として結晶解析までされるようになった。このように、基本的な炭化水素の水素原子をすべてトリメチルシリル基で置換することによって有機化学の知見を深化させ、新たな発展を促すことが出来るのは極めて重要である。

5. 文献 (紙数の関係で基本的なもののみにとどめた。詳しくはそれぞれの文献を参照されたい。)

- 1) J C Giordan J H Moore J Am Chem Soc 105 6543 (1983)
- 2) H Sakurai Pure Appl Chem 59 1637 (1987) 櫻井英樹、有合成、40 472 (1982) 櫻井英樹、日化誌、1990 439
- 3) T Brennan H Gilman J Organomet Chem 11 625 (1968)
- 4) W Weissensteiner I I Schuster J F Blount K Mislow J Am Chem Soc 108 6664 (1986)
- 5) H Sakurai K Ebata C Kabuto A Sekiguchi J Am Chem Soc 112 1799 (1990)