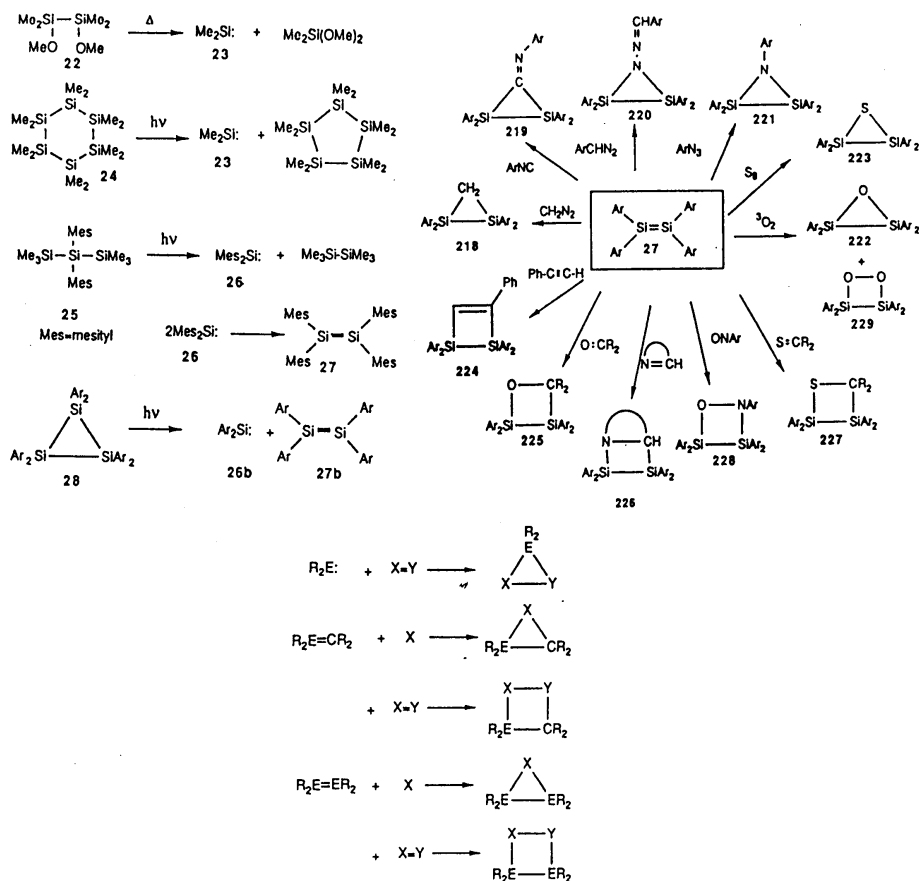


# 活性ケイ素種による機能性物質 (C - 60 付加体) の合成

筑波大学 化学系 安藤 亘

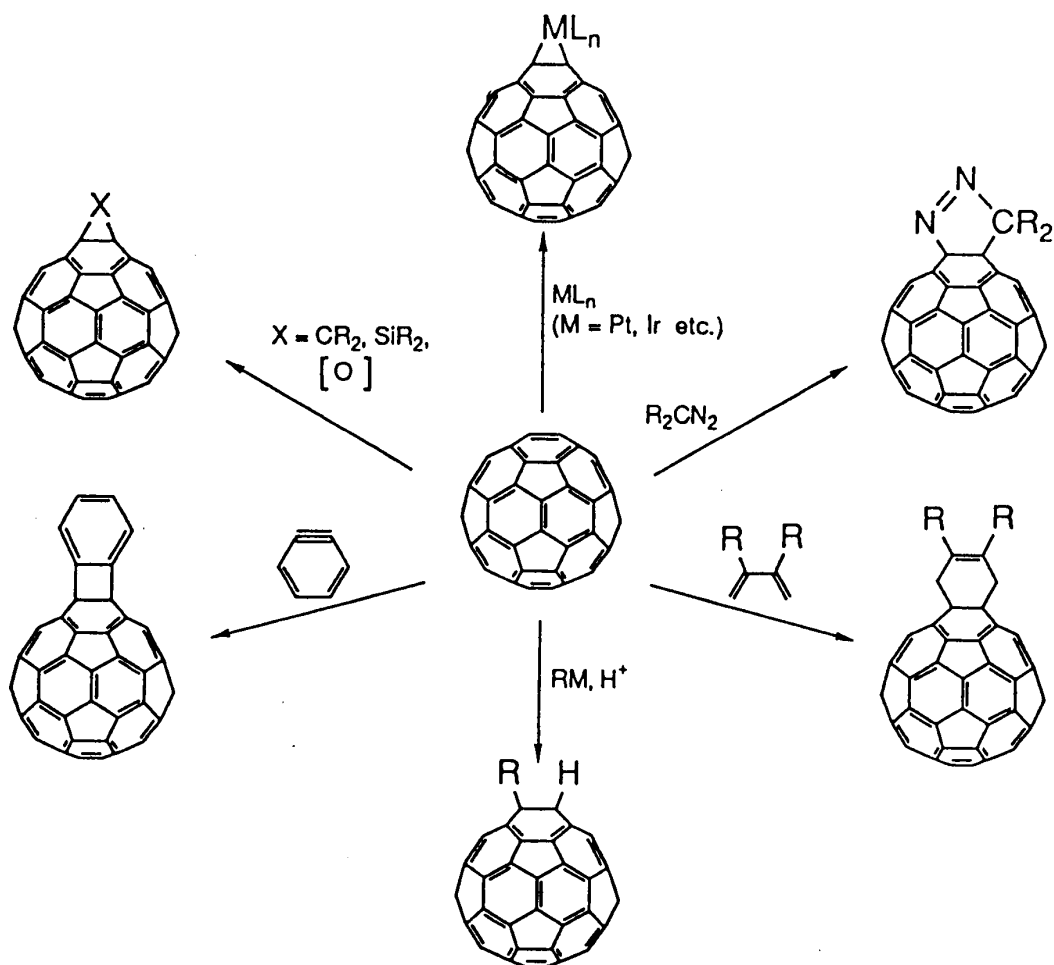
近年、有機ケイ素化学が優れた電子・光機能や耐熱・耐燃焼・力学性能などを有することからケイ素系高分子の分子設計、合成、材料化に関する基盤技術の確率の研究が進んでいる。そのおもな方向としては、1) 分子設計、分子構造制御である：すなわち高性能、高機能なケイ素系高分子に必要な主鎖、側鎖構造、また分子量分布の制御である。2) モノマー合成である：縮合系モノマー、不飽和系モノマー、環状または高歪みモノマーの設計、合成技術およびその高分子化である。3) wurtz 型の縮合に伴う問題点、：脱水素縮合、ヒドロシリル化重合、付加重合である。

活性ケイ素種の生成および反応性を第一図に示す。



一方、グラファイト、ダイヤモンドに続く第三の炭素安定相と呼ばれるフラーレン類がその物理的安定性及び化学的反応性から物理化学、有機金属化学等多方面から注目を集めている。フラーレン類は1985年に星間空間及び星の周りの殻で炭素分子が生成する機構を解明する目的で、偶然その生成が発見された物質である。

フラーレン類の代表であるC<sub>60</sub>の化学変換については、これまで様々な付加反応が報告されている。



新しい機能材料の開発をめざして、それぞれの持つ高い特性を合わせ持たせたケイ素置換フラーレン化合物の合成について検討した。

### フラーレン類の合成：

グラファイト棒をヘリウム雰囲気下で、下記の条件下で、アーク放電した後、得られた“すす”をトルエンでソックスレイによりフラーレン類を抽出する。フラーレン類は高速液体クロマトグラフィーにより分離、精製する。

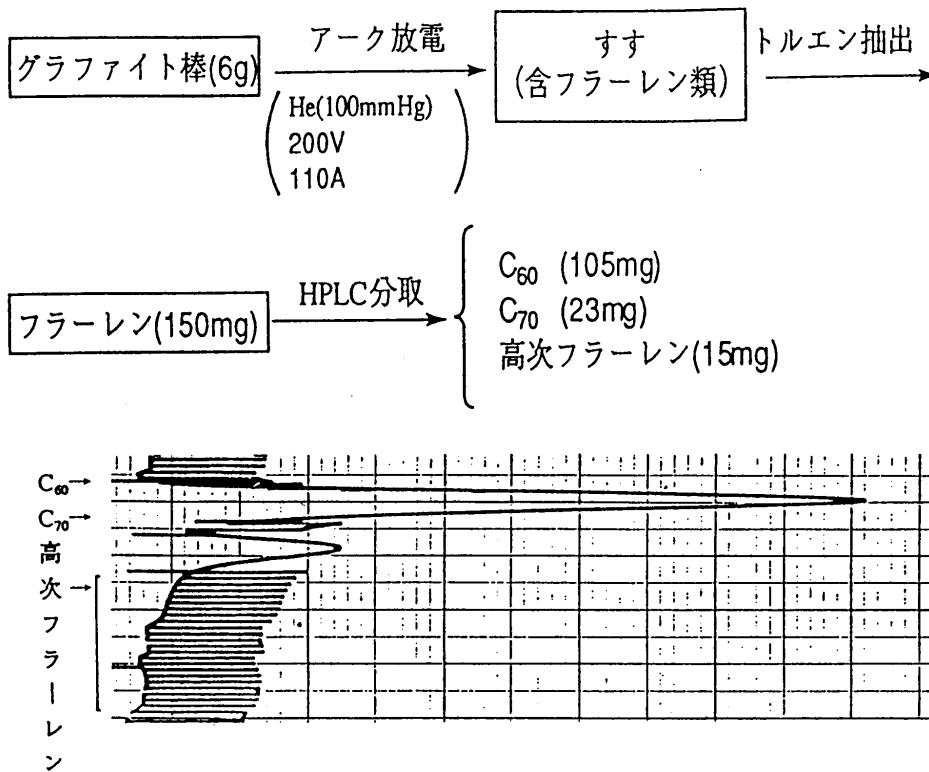
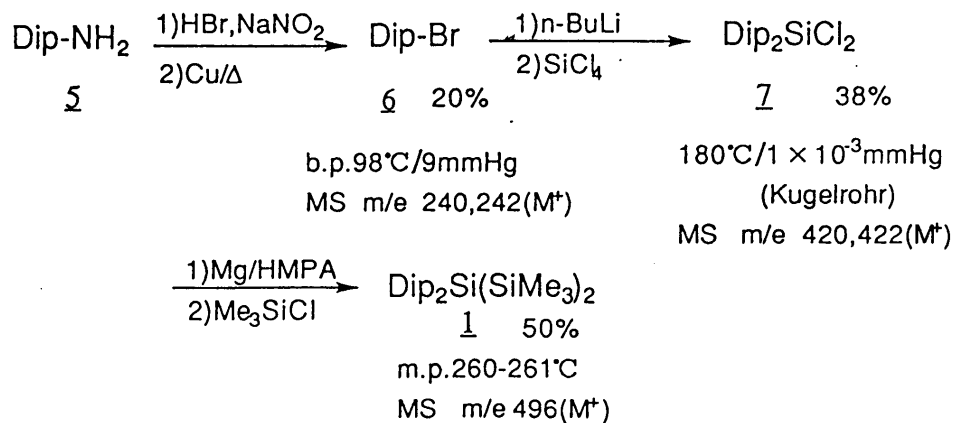


図2 フラーレン類のHPLCチャート

### ケイ素化合物の合成：

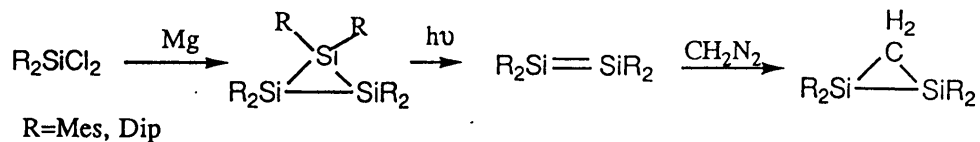
#### 1) 2, 2 - ビス (ジアリール) ヘキサメチルシラン (1)

臭化アリールを  $n\text{-BuLi}$  でリチオ化し、四塩化ケイ素との反応でジアリールジクロロシランを合成し、更にマグネシウム存在下でトリメチルクロロシランと反応させて目的化合物を得る。



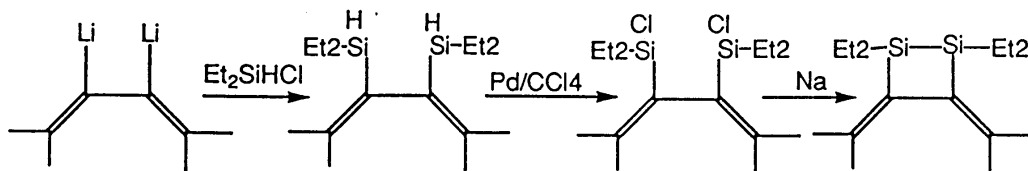
2) 2, 2 - テトラキス (ジアリール) ジシリラン (2)

ジアリールジクロロシランをマグネシウム存在下でカップリング反応させ、シクロトリシリランを合成し、光反応によりジシレンを生成した後、ジアゾメタンとの反応により目的物を得る。



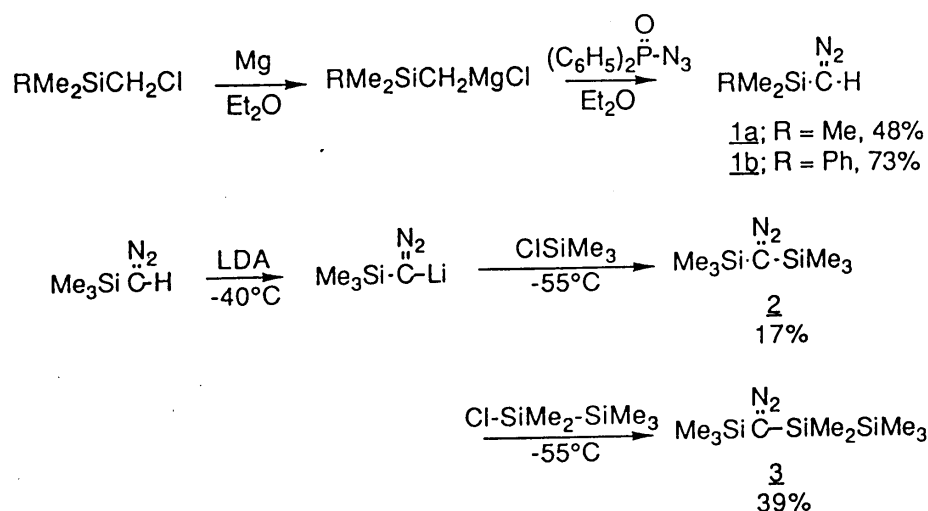
3) ビス (アルキリアン) ジシラシクロブタンの合成 :

2,3-ビス (ジアルキルクロロシリル) -1,3-ブタジエンを金属ナトリウムで処理することに収率よく目的物を得ることが出来る .



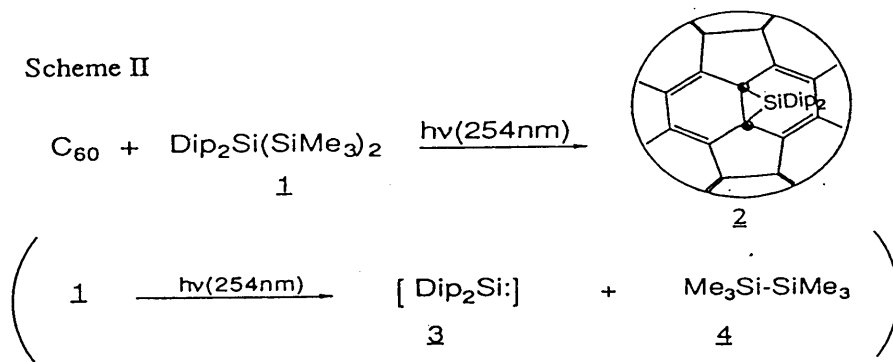
4) シリルジアゾメタンの合成 :

モノシリルジアゾメタンはシリルクロロメタンをマグネシウムにより Grignard 試薬とした後, DPPA によりジアゾ化することにより得ることが出来る . またビスシリルジアゾメタンはモノクロロシリルツアゾメタンを LDA によりリチオ化した後, クロロシランと反応させることによりえることが出来る .



C-60 と二価ケイ素化学種との反応

C-60 を含む 2,2 - ビス (2,6 - ジイソプロピルフェニル) ヘキサメチルシランのトルエン溶液に 254 nm の光を照射した後, 生成物をカラムクロマトグラフィーにより直接分離, 精製すると, 3 つのシリレン付加体を得られる. これらの生成物の比は, 原料の濃度および照射時間により異なる. 付加は C - 60 の 6 - 6 位の二重結合で起こる. また 2,2 - ビスキシリルヘキサメチルシランの反応でも同様な付加生成物を得られる.



C-70 を含む 2,2-ビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)ヘキサメチルシランの光照射では反応はたいへん遅いが, 1:1 付加体, 1:2 付加体を得ることが出来る. C - 70 では 4 種類の構造異性体が考えられるが, a - b 位の 6, 6 位で起きている.

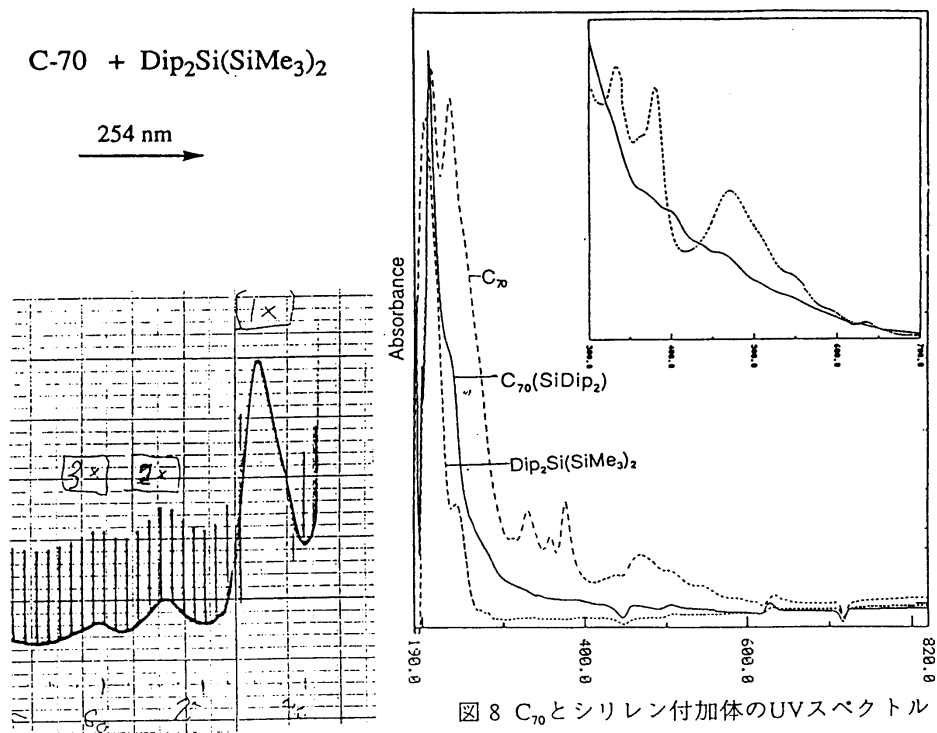
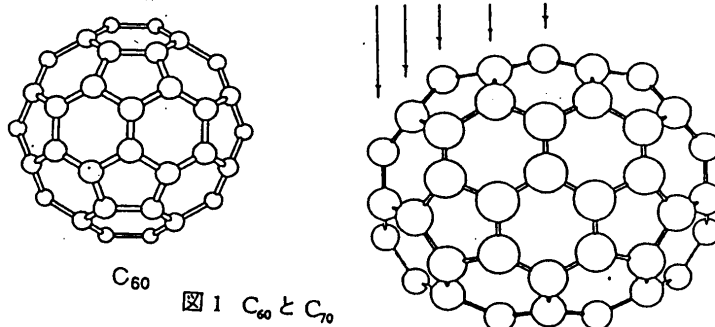


図 8 C<sub>70</sub> とシリレン付加体の UV スペクトル

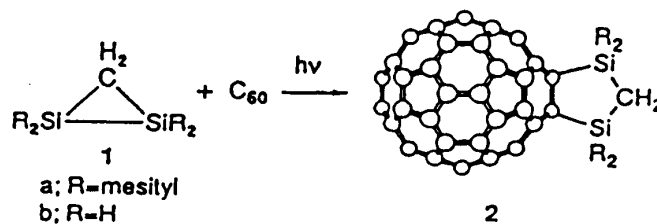
## 分析機器

核磁気共鳴スペクトル	JEOL EX-90
	BRUKER AC-400P
赤外吸収スペクトル	JASCO FT-IR5000
可視紫外吸収スペクトル	JASCO UBEST-50
質量スペクトル	Shimadzu GCMS QP-2000A
	JEOL JMS-SX102A
高速液体クロマトグラフィー	日本分析工業 LC-08



### C-60 と 3 員環ケイ素化合物との反応

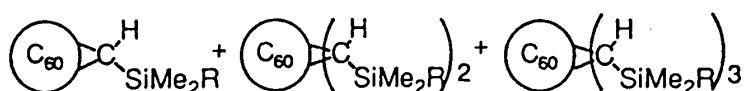
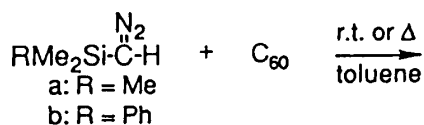
C-60 は強い電子受容体であるので、高い電子密度を有するケイ素三員環と反応する。1,1,2,2-テトラメシチル-1,2-ジシリランと等モルの C-60 のトルエン溶液を 300nm の光で照射すると、1:1 の付加体を 82% の収率で得ることが出来る。付加体は容易に分取用 HPLC により単性、精製出来る。この反応は熱的には起こらない。



### C-60 とジアゾ化ケイ素化合物との反応

モノシリルジアゾメタンと当量の C-60 をトルエン溶液中で室温一昼夜反応させた後、EPLC で分離精製し、FAB-Mass により分析したところ 1:1 の付加体、1:2 付加体、1:3 付加体がえられた。1:1 付加体はシリルカルペン付加体であることが予想された。構造はシクロプロパン型、メタノアヌレン型が予想され、また 5-6 位、6-6

位への付加があるが、これまでの報告例から考えると、5 - 6 位でのメタノアヌレンが妥当と見られる。ビスシリルジアゾメタンでの同様な C - 60 との反応では O - ジクロロベンゼン中、110 °C に熱しても反応は起こらない。尚、高圧水銀灯での光反応では複雑な反応混合物を与えるのみである。



a: R = Me	<b>3a</b>	<b>4a</b>	<b>5a</b>
yield	34%	24%	22%
FAB MASS	806(M <sup>+</sup> )	892(M <sup>+</sup> )	978(M <sup>+</sup> )
b: R = Ph	<b>3b</b>	<b>4b</b>	<b>5b</b>
yield	41%	29%	8%
FAB MASS	868(M <sup>+</sup> )	1016(M <sup>+</sup> )	1164(M <sup>+</sup> )

#### IV. C-60 とビス(アルキリデン)ジシラシクロブタンとの反応

四員環ケイ素化合物は三員環化合物と同様に高いひずみエネルギーを有しており、光照射条件のもとで C - 60 と反応し、1 : 1 付加体を与える。生成物は単純な Si-Si 結合への C-60 の 6 - 6 位への付加ではなく、ビス(アルキリアン)ジシラシクロブタンの骨格転位を伴ったものであることが、各種スペクトルより、同定された。

今後さらに、C-60 と各種金属との研究は進むと思われるが、これらの研究には HPLC は最も必要な分析機器といえる。

