シクロテトラシランおよびシクロテトラゲルマンの
アゾベンゼン存在下での光反応

(1989 年 10 月 28 日 受理)

神原 章人・円谷 健・加部 義夫・安藤 亘*

環状芳香族シランの光化学に関しては、三員環化合物の化学以外はほとんど報告がなく、その反応性およびヘテロ原子を含む化合物との反応に大変興味を持たれる。本研究は、オクタフェニルシクロテトラシランおよびシクロテトラゲルマンの光機能性物質としての可能性を検討することを目的とし、ケイ素-ケイ素結合およびゲルマニウム-ゲルマニウム結合との強い相互作用が期待されるアゾ化合物存在下での光反応を検討した。

オクタフェニルシクロテトラシランとアゾベンゼンおよび 4,4'-ジメチルアゾベンゼンの光反応においては、1-(1,2-diarylhydrazo)-1,2,2,3,3,4,4-heptaphenyl-1,2,3,4-tetrasilol-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene [1], [2] を良好な収率で与えた。また、オクタフェニルシクロテトラゲルマンとアゾベンゼンとの反応においては、ゲルマニウム-ゲルマニウム結合へアゾ基が導入したような、1,2,3,3,4,4,5,5,6,6-decaphenyl-1,2-diaza-3,4,5,6-tetragermacyclohexane [3] が得られた。これらの反応における反応中間体として、現在のところシクロテトラシランおよびシクロテトラゲルマンとアゾ化合物の光励起錯体の生成を考えている。

1 緒 言

ケイ素-ケイ素結合を主鎖とするポリシラン類は、最近特に機能性材料としての観点から注目を集めており、これまでその合成および物理化学的性質などに関して盛んに研究がなされてきた¹⁾。なかでも、その光化学的挙動に関してはかなり多くの研究がなされており、シリルラジカルやシリレンの生成がその主な初期反応として知られている^{1a)} (図式 1)。特に、環状芳香族シランの光化学反応は、シリレンの生成を主反応とする三員環化合物の化学がよく知られているが、他の環状シランの反応性およびヘテ

ロ原子を含む化合物との反応は非常に少なく、その光化学は大変興味を持たれる。

著者らはこれまで、三員環ケイ素化合物およびゲルマニウム化合物を合成し、その大きなひずみエネルギーによる開環反応を検討した結果、酸素、硫黄などのヘテロ原子を含む新規な環状ケイ素、ゲルマニウム化合物の合成に成功した²⁾³⁾ (図式 2)。

本研究は、シクロテトラシランおよびシクロテトラゲルマンの光機能性物質としての可能性を検討することを目的とし、ケイ素-ケイ素およびゲルマニウム-ゲルマニウム結合との強い相互作用が期待されるアゾ化合物の存在下での光反応を検討した。その結

Scheme 1

Scheme 2

- 筑波大学化学系, 305 つくば市天王台
- 1) a) R. West, *J. Organomet. Chem.*, **300**, 327(1986).
 - b) H. Watanabe, Y. Akutsu, A. Shinohara, S. Shinohara, Y. Yamaguchi, A. Ohta, M. Onozuka, Y. Nagai, *Chem. Lett.*, **1988**, 1883.
 - c) K. Sakamoto, K. Obata, H. Hirata, M. Nakajima, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 7641(1989).

- 2) a) W. Ando, M. Kako, T. Akasaka, S. Nagase, T. Kawai, Y. Nagai, T. Sato, *Tetrahedron Lett.*, in press.
- b) W. Ando, T. Tsumuraya, *Organometallics*, **7**, 1882(1988).
- c) T. Tsumuraya, S. Sato, W. Ando, *Organometallics*, **7**, 2015(1988).
- 3) S. Masamune, S. Murakami, H. Tobita, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7776(1983).

果、アゾベンゼンによるシクロテトラシランの光転位およびシクロテトラゲルマン環へアゾ基が導入する興味深い反応が見いだされた。特にアゾベンゼン存在下で、ケイ素化合物とゲルマニウム化合物がそれぞれ異なった光機能性を持つ大変興味深い結果を得たので、ここに報告する。

2 結果と考察

2.1 シクロテトラシランとアゾ化合物の光反応

オクタフェニルシクロテトラシランとアゾベンゼンおよび4,4'-ジメチルアゾベンゼンの高圧水銀灯による光反応は、高収率で1-(1,2-diarylhydrazo)-1,2,2,3,3,4,4-heptaphenyl-1,2,3,4-tetrasilane-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene [1], [2] を与えた(図式3)。 ^{13}C -NMR はそれぞれ大変複雑であり、非等価なフェニル基を有している(図1,2)。これらの化合物の構

造決定はX線結晶解析により確認した(図3)。 $[2]$ のケイ素-ケイ素およびケイ素-炭素間結合距離と結合角は、表1に示すように通常の値を示す。4個のケイ素と2個の *o*-フェニレンの炭素原子は一つの平面を形成し、また10個のフェニル基はそれぞれ立体反発が最も小さくなるように互いに適当な二面角をなしている。

Scheme 3

Fig. 1 ^{13}C -NMR spectrum for [1]

Fig. 2 ^{13}C -NMR spectrum for [2]

Fig. 3 An ORTEP diagram of [2]

[1], [2] の生成は、図式4に示したようにピラジカル中間体 (I) または (II) を経て進行していると考えられる。(I) の生成はアゾ化合物とシクロテトラシランの光励起錯体を經由し、(II) の生成は、シクロテトラシランのケイ素-ケイ素結合の直接の光解離で生成しているものと考えている。(I) または (II) から生

Table 1 Selected bond distances (Å) and angles (°) of [2]

Bond distances		Bond angles	
Si 1-Si 2	2.340(7)	Si 1-Si 2-Si 3	100.5(3)
Si 2-Si 3	2.385(6)	Si 2-Si 3-Si 4	104.1(2)
Si 3-Si 4	2.389(7)	Si 3-Si 4-C 421	115.7(6)
Si 1-C 422	1.89(2)	C 422-Si 1-Si 2	107.4(6)
Si 4-C 421	1.91(2)	Si 3-Si 4-N 1	108.4(5)
Si 4-N 1	1.78(1)	C 421-Si 4-N 1	106.8(6)
N 1-N 2	1.42(2)	Si 4-N 1-N 2	110.3(8)

Scheme 4

Scheme 5

成物への反応は図式5に示すように、(I) からは、シリルラジカルのフェニル基への分子内付加および水素の 1,5 転位を経て生成するか、または(II) から石川らによってすでに明らかにされているように⁴⁾、シリルラジカルのフェニル基への転位を経てシレン (IV) を生成し、(IV) とアゾ化合物のエン反応により生成する機構が考えられる。アゾ化合物およびオクタフェニルシクロテトラシランは、いずれも 300 nm 以上の領域に吸収を持ち、この反応条件下ではどちらの分子が直接光励起されているのか完全に区別することは難しい。

アゾ化合物としてオルト位に置換基を有する 2,2',6,6'-テトラメチルアゾベンゼンとオクタフェニルシクロテトラシランの光反応を検討した。この反応は大変複雑であり期待した生成物は得られなかった。オクタイソプロピルシクロテトラシランとアゾベンゼンの光反応では、反応はまったく進行しなかった。オルト位に置換基を有するアゾベンゼンおよびかさ高いイソプロピル基を有するシクロテトラシラン系で反応が進みにくい事実は、おそらくシクロテトラシランの直接のケイ素-ケイ素結合の開裂よりも、アゾ化合物とシクロテトラシランの励起錯体の生成を経る可能性が高いことを示唆しているように思われる。

2.2 シクロテトラゲルマンとアゾベンゼンの光反応

シクロテトラゲルマンはシクロテトラシランと同様な反応が期待される。オクタフェニルシクロテトラゲルマンとアゾベンゼンの高圧水銀灯での光反応は、1,2,3,3,4,4,5,5,6,6-デカフェニル-1,2-ジアザ-3,4,5,6-テトラゲルマシクロヘキサン [3] を与えた (図式 6)。この生成物は [1], [2] と比較して非常に対称性がよい ¹³C-NMR を示し (図 4), NH の IR 吸収が観測されなかったこと、さらに FAB-MASS スペクトル (図 5, 6) から、[3] のような構造であると同一化した。

[1], [2] の化合物においては、10 個のフェニル基が非等価になるのに対し、[3] は窒素-窒素結合の中心を通り六員環平面と平行な C_2 対称軸をもち全部で五つの非等価なフェニル基が存

Scheme 6

Fig. 4 ¹³C-NMR spectrum for [3]

4) a) M. Ishikawa, T. Fuchikami, T. Sugaya, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5923(1975).
b) H. Sakurai, *J. Organomet. Chem.*, **200**, 261 (1980).

4) c) 大下浄治, 大崎裕司, 石川満夫, 日本化学会第 58 春季年会, 1Ⅱ A08(1989).
d) J. Ohshita, H. Ohsaki, M. Ishikawa, 36 th Symposium on Organometallic Chemistry, Japan, PA 103, (1989).

Fig. 5 Theoretical ion distribution of [3]

Fig. 6 Mass spectrum of [3]

在する。

[3] の生成は、アゾベンゼンとシクロテトラゲルマンの光励起錯体を経て、中間体[I] から直接生成したものと考えた方が、活性なビラジカル中間体[II] とアゾベンゼンの2分子反応よりも妥当と考えられる。

2.3 結論

シクロトランシランとシクロテトラゲルマンがそれぞれ異なった付加生成物を与えたことは、中間に生成するシリルラジカルお

よびゲルミルラジカルの反応性の差に由来するものと考えられる。

また、小員環ケイ素、ゲルマニウム化合物とヘテロ原子を含む化合物の光反応は、新しい含ヘテロ原子ケイ素、ゲルマニウム化合物の合成に有効な方法といえる。

3 実験

3.1 装置

核磁気共鳴スペクトル：JNM-PMX 60 SI, JNM-FX-90 Q (日本電子)；AM 500 (Bruker), MASS：PMV 6 MG (日立製作所), IR：260-50 (日立製作所), UV：JASCO Ubest-50 (日本分光), 高速液体クロマトグラフィー：LC-08 型 (日本分析工業) を用いた。融点は未補正である。

3.2 試料

アゾベンゼンは和光純薬工業から購入し、ヘキサンから再結晶して使用した。2,2',6,6'-テトラメチルアゾベンゼン⁵⁾, オクタフェニルシクロトランシラン⁶⁾, オクタイソプロピルシクロテトラシラン⁷⁾, オクタフェニルシクロテトラゲルマン⁸⁾は、既報の方法にしたがい合成を行った。また、4,4'-ジメチルアゾベンゼンは、2,2',6,6'-テトラメチルアゾベンゼンの合成法と同様の方法により合成を行った。

3.3 光反応

シクロトランシランおよびシクロテトラゲルマンとアゾベンゼンの光反応

バイレックスガラス製の反応管に、シクロトランシランおよびシクロテトラゲルマン (0.192 mmol), アゾベンゼン (0.231 mmol), 溶媒として水素化カルシウムから蒸留したベンゼン (15 ml) を入れ、真空ラインにより脱気操作を4回くり返した後、反応系内をアルゴンにより置換し、かきまぜながら水冷下高圧水銀灯 (Riken, 400 W) 照射を 3.5 時間から 5.5 時間行った。シクロトランシランのベンゼンに対する溶解性はあまりよくない。反応後、溶媒を留去し、生成物を直接高速液体クロマトグラフィーにより分離した。

生成物 [1] 無色綿状結晶 収率 75% mp 190~192°C。

¹H-NMR(CDCl₃, δ) : 5.11 (br, s, 1H), 6.10~7.70 (m, 49H)。

²⁹Si-NMR(CDCl₃, δ) : -12.17, -24.86, -44.80, -48.15

MASS(m/z) : 910 (M⁺)

IR(CCl₄, cm⁻¹) : 3300 (NH)

UV(Hexane) : λ_{max} (nm) : 248

元素分析

分析値 C 78.60%, H 5.49%, N 3.11%

計算値 C 79.07%, H 5.53%, N 3.07%

生成物 [2] 無色結晶 収率 49% mp 212~213°C。

5) V. R. Holland, B. C. Saunders, F. L. Rose, A. L. Walpole, *Tetrahedron*, 30, 3299(1974).

6) a) H. Gilman, D. J. Peterson, A. W. P. Jarvie, H. J. S. Winkler, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 2076(1960).

b) A. W. P. Jarvie, H. J. S. Winkler, D. J. Peterson, H. Gilman, *ibid.*, 83, 1921(1961).

7) H. Watanabe, T. Muraoka, M. Kageyama, Y. Nagai, *J. Organomet. Chem.*, 216, C 45(1981).

8) W. Ando, T. Tsumuraya, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 1514.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$: 2.10 (br, s, 6H), 5.05 (br, s, 1H), 6.07~7.47 (m, 47H)
 MASS(m/z): 938 (M^+)
 IR($\text{CCl}_4, \text{cm}^{-1}$): 3300 (NH)
 UV(CH_2Cl_2): λ_{max} (nm): 251
 生成物〔3〕無色結晶 収率 35% mp 254~257°C.
 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$: 6.62~7.45 (m, 50H)
 $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$: 115.57 (d), 118.02 (d), 127.67 (d), 127.73 (d), 127.82 (d), 128.05 (d), 128.13 (d), 128.49 (d), 128.74 (d), 129.13 (d), 134.39 (d), 135.62 (d), 135.73 (s), 136.43 (d), 136.52 (s), 137.02 (d), 138.49 (s), 139.50 (s), 152.33 (s)
 FAB-MASS(m/z): 1091 ($\text{M}+\text{H}$)⁺

3.4 X線結晶解析⁹⁾

〔2〕の結晶はヘキサンを取り込むことが NMR スペクトルから確認されたのでメタノールにより再結晶を行った。得られた結晶は切断することなく用い、毛管に不活性ガス下封入し、ENR AF-NONIUS CAD 4 四軸自動X線回折装置によって測定した。結晶学データおよび測定条件のいくつかを表2に示す。グラファイトモノクロメーターで単色化した MoK_α 線を用い、 ω - 2θ 走査法により走査速度 1~7°/min (ω) で測定し、独立な 9593 個の反射の内、 $I \geq 3\sigma(I)$ の 2139 個を用いて計算を行った。測定強度は Lorentz 因子および偏光因子については補正したが吸収については補正しなかった。

- 9) 詳しいX線結晶解析のデータ (座標, 温度因子, 結合距離, 結合角, F_0 - F_c 表) は日本化学会誌編集部へ保存されている。(No.15)

Table 2 Crystallographic data and some experimental conditions

Chemical formula	$\text{C}_{62}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{Si}_4$
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P 2_1/c$
a ($\text{\AA}$)	11.151(4)
b ($\text{\AA}$)	20.033(7)
c ($\text{\AA}$)	23.540(6)
β ($^\circ$)	101.11(2)
U ($\text{\AA}^3$)	5160.1
Z	4
D_x ($\text{d}/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	1.21
μ (MoK_α) (n/mm^{-1})	1.5
Number of reflections	9593
Reflections used for the calculations	2139
Measured range ($2\theta/^\circ$)	1~50
Size of crystal used (V/mm^{-3})	$0.2 \times 0.2 \times 0.4$
Scan width	$0.8 + 0.35 \tan \theta$
Scanned method	ω - 2θ
R	0.084
R_w	0.097

解析は直接法によって行った。水素を除く 68 個の原子の内、59 個の原子は直ちに求まり、その他の炭素原子は D-合成により求めた。また、水素原子以外のすべての原子の位置および温度因子は完全行列法によって精密化し、最終信頼度因子 R は 0.084 (R_w 0.097) であった。解析は、SDP/VAX (Enraf-Nonius & B. A. Frenz & Associates, Inc.) によって行った。

Special Articles on New Aspects of Silicon Chemistry

Photoreactions of Cyclotetrasilane and Cyclotetragermane in the Presence of Azobenzenes

Akihito SAKAKIBARA, Takeshi TSUMURAYA, Yoshio KABE
and Wataru ANDO*

Department of Chemistry, The University of Tsukuba; Tsukuba-shi 305 Japan

Photoreactions of octaphenylcyclotetrasilane and azobenzenes give 1-(1,2-diarylhydrazo)-1,2,2,3,3,4,4-heptaphenyl-1,2,3,4-tetrasilane-1,2,3,4-tetrahydronaphthalenes [1] and [2] in good yields which were identified by NMR spectra and/or X-ray crystal analysis.

In the reaction of azobenzene with octaphenylcyclotetragermane, 1,2,3,3,4,4,5,5,6,6-decaphenyl-1,2-diaza-3,4,5,6-tetragermacyclohexane [3] is obtained.