

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 1日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009-2011

課題番号：21750042

研究課題名（和文） アルキニル基の特性を活用した
新規ケイ素-ケイ素二重結合化合物の創成研究課題名（英文） Construction of Novel Silicon-Silicon Double-bond Compounds
Bearing Alkynyl Substituents

研究代表者

水畑 吉行 (MIZUHATA YOSHIYUKI)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：30437264

研究成果の概要（和文）：アルキン末端に種々の置換基を有する 1,2-ジアルキニルジシレン類の合成・単離に成功し、それらの性質を詳細に検証することで、ジシレン部位とアルキニル部位が共役しうることを明らかにした。また末端にトリメチルシリル基およびトリメチルゲルミル基を有する誘導体に対する脱シリルおよびゲルミル化反応を検討した結果、対応するリチウムアセチリド種およびプロトン化による末端アルキン部を有するジシレンの合成に成功した。これらの反応によって得られるジシレン類は、ジシレンを有する共役拡張分子合成における優れたビルディングブロックになるものと期待される。

研究成果の概要（英文）：We successfully accomplished the synthesis, isolation and characterization of 1,2-dialkynyldisilenes containing various substituents. A closer investigation of their spectroscopic properties clearly showed a conjugation of π -electrons between the disilene and alkynyl moieties. Desilylation or degermylation reactions of trimethylsilylethynyl or trimethylgermylethynyl-substituted disilenes with methyllithium resulted in the formation of the corresponding lithium acetylide derivatives, which were subsequently protonated to yield 1,2-dialkynyldisilenes with terminal alkynyl groups. These disilenes are potentially useful synthons for the construction of novel π -conjugated systems containing disilene units.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：有機元素化学、典型元素、ケイ素、 π 拡張分子、芳香族化合物

1. 研究開始当初の背景

ケイ素-ケイ素二重結合化学種(ジシレン)の化学は、有機 π 電子系の新たな展開として、実験・理論化学両面から精力的に研究が行わ

れた。しかし、これらは非常に反応活性な化学種であり、通常の条件下では容易に多量化や加水分解等の副反応を起こすため、安定な化合物として合成・単離された例は皆無で

あった。しかし、立体保護基を用いて多量化を防ぐ「速度論的安定化」の手法を用いることで、1981年に、R. Westらによって初めて安定な化合物として合成・単離されて以降、世界的に本研究分野は発展し、数多くのジシレンの合成・単離が達成されている。

その結果、結合に対する本質的な理解は十分に蓄積されてきており、これまで合成・単離と基本的性質の解明を目的としていたジシレンの化学は、現在一つの転換期を迎えていると言うことができる。ごく最近では、ジシレンの小さな HOMO-LUMO ギャップに起因する種々の興味深い電気化学的および光化学的挙動に着目し、ジシレン部位を π 共役系に組み込む検討が盛んに行われている。例えば、玉尾らにより、フェニレン架橋の二つのジシレン部位を有する化合物の合成が報告され(*J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14164.)、そのビスジシレンは、実験および理論的に π 共役拡張の効果が示唆され、室温で蛍光を発するなどの興味深い性質が見出されている。

このように適切な立体保護基を用いればジシレンを安定な化合物として手に取ることができることが実証された今、物性・機能化学的要素を主眼として、ジシレンの化学を新たに展開することが国内外で強く切望されている。

2. 研究の目的

ジシレンにおける応用的な展開を見据えた際に、多様（高次）な分子構造を得るための方法論の欠如およびジシレンユニットを残したままの構造変換といった課題がまだ残っていると考えられる。申請者は、これらを解決する方法の一つとして、ジシレン部位に対するアルキニル置換基($-C\equiv C-$)の導入効果に着目した。

アルキニル置換基の利点として、その多様かつ活性な反応性があげられる。これによって、ジシレン部位ではなく、アルキニル部位を起点とした高次共役系分子の合成が可能になると考えた。またジシレン部位を π 電子系に組み込んだ分子の合成を指向した際に、ジシレン部位を安定化するために必須である立体保護基を導入すると、その立体反発によりその共平面性が失われ、共役の効果が減少してしまうという問題が生じる。アルキニル置換基は剛直な直線構造であるため、立体障害が小さく共平面を形成しやすいという点においても優れている。

このような有効性が考えられるものの、アルキン自身がジシレンに対し反応活性であることから、アルキニル基をジシレンに導入した例は報告されていなかった。

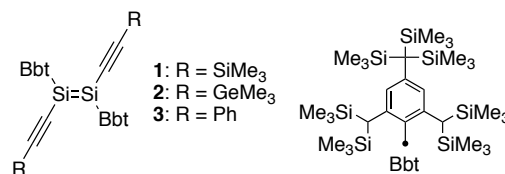
3. 研究の方法

種々の置換基を有するアルキニル基を導

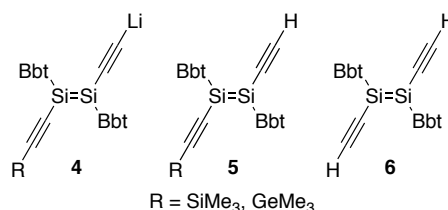
入したジアルキニルジシレン類の合成を行う。置換基の導入効果を詳細に検証するとともに、合成・単離したジアルキニルジシレン類に対して種々の反応を試み、ジアルキニルジシレンのジシレンユニットを保持した反応性開拓を行う。その検討結果を踏まえ、アルキニルユニットをリンカーとするオリゴジシレン類の合成および物性の解明を行う。

4. 研究成果

Bbt 基を用いた速度論的安定化の手法により、トリメチルシリルエチニル、トリメチルゲルミルエチニルおよびフェニルエチニル基を有するジシレン類 **1-3** の合成・単離に成功した。フェニルエチニル基を有するジシレン **3** が他の系に比べ、紫外可視吸収スペクトルにおける最長吸収の顕著な長波長シフトおよび吸光度の増大を示すことを明らかにした。このことにはにおけるフェニル基がアルキニル基を介してジシレン部位と共役していることを示している。この結果はアルキニル基がジシレンに対する π 共役拡張部位として適用可能であることを明確に示しており、またその共役を理論計算によっても確認した。

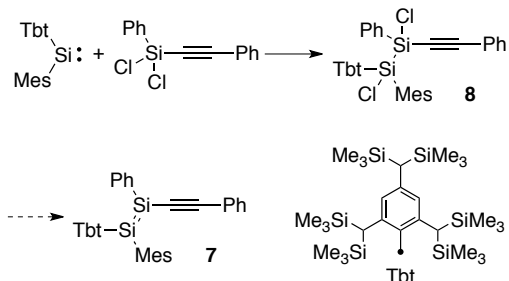


続いて、アルキン末端にトリメチルシリル基およびトリメチルゲルミル基を有するジシレン **1,2** に対する脱シリルおよびゲルミル化反応を検討した。その結果、ジエチルエーテル中メチルリチウムを作用させた際に目的とする反応が進行し、片側のアルキニル基上でリチウムアセチリド種 **4** が生成していることを各種 NMR 測定によって確認した。化合物 **4** の単離には至っていないが、これらに対しフェノール類を作用させることによってプロトン化が可能であり、対応する末端アルキン部を有するジシレン **5** を単離することに成功した。これら反応は全てジシレン部位を保持したまま進行している。またトリメチルゲルミル基を有する系においては、両側の脱ゲルミル化・プロトン化が進行した化合物 **6** が副生成物として生成していることも確認している。アセチリドおよび末端アセチレンはカップリング等その多様な反応性が知ら



れていることから、これらの反応によって得られるジシレン類は、ジシレンを有する共役拡張分子合成における優れたビルディングブロックになるものと期待される。また得られたエチニル基置換体においては、加熱条件下エチニル基の関与した新奇な分子内環化反応が進行することを見出し、ジシレンの反応性としても興味深い。

また、アルキニル基をリンカーとし二つのジシレンユニットを連結した分子（ビスジシレン）の逐次合成を指向して検討を行った。目的としている分子はジシレンの二つのケイ素上の置換基が異なる非対称型ジシレンになるが、対称型に比べ合成例は少なく、その効率的な合成法も確立していない。そこで、その末端構造に相当する非対称型ジシレン **7** の高効率の合成を検討した。その結果、シリレン（もしくは対応するシリレノイド）のアルキニルジクロシランへの形式的挿入反応によって、前駆体であるジシラン **8** が高効率で得られることを見出した。得られたジシランに対して種々の還元剤を作用させ、非対称型アルキニルジシレンの合成を検討したが、目的とするジシレンの確認には至らなかった。しかし、還元剤やケイ素上のハロゲンを種々検討することによって合成可能であると考えており、今後の課題である。ここで得られる非対称型ジシレンの合成における知見は目的としているビスジシレンの合成においても有用なものになると考えている。



5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 16 件)

- Han, J. S.; Sasamori, T.; Mizuhata, Y.; Tokitoh, N. “Evidence for a LiBr-Assisted Generation of a Silylene from a 1,2-Diaryl-1,2-dibromodisilene”, *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 298-300. DOI: 10.1002/asia.201100833, 査読有り
- Mizuhata, Y.; Sato, T.; Tokitoh, N. “Reactions of an Overcrowded Silylene with Pyridines: Formation of a Novel 2H-1,2-Azasilepine and Its Further Cycloaddition”, *Heterocycles* **2012**, *84*, 413-418. DOI: 10.3987/com-11-s(p)89, 査読有り
- Tokitoh, N.; Inamura, K.; Mizuhata, Y. “New Aspects in the Coordination Chemistry of Ge- and Sn-Containing Metallaaromatic Compounds”, *Phosphorus Sulfur and Silicon and the Related Elements* **2011**, *186*, 1323-1325. DOI: 10.1080/10426507.2010.543113, 査読有り
- 水畑吉行・時任宣博 「含高周期 14 族元素芳香族化合物の化学」, 有機合成化学協会誌 **2011**, *69*, 691-704. DOI: 10.5059/yukigoseikyokaishi.69.691, 査読有り
- Mizuhata, Y.; Tokitoh, N. “The First Observation of $^1J(\text{Sn}-\text{C})$ Coupling Constants in Tin-carbon Double-bond Compounds”, *Appl. Organomet. Chem.* **2010**, *24*, 902-906. DOI: 10.1002/aoc.1741, 査読有り
- Mizuhata, Y.; Noda, N.; Tokitoh, N. “Generation of Stannabenzenes and Their Properties”, *Organometallics*, **2010**, *29*, 4871-4784. DOI: 10.1021/om100382n, 査読有り
- Han, J. S.; Sasamori, T.; Mizuhata, Y.; Tokitoh, N. “Reactivity of an aryl-substituted silicon-silicon triple bond: 1,2-Disilabenzenes from the reactions of a 1,2-diaryldisilyne with alkynes”, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9238-9240. DOI: 10.1039/C0DT00115E, 査読有り
- Sato, T.; Mizuhata, Y.; Tokitoh, N. “1,2-Dialkynyldisilenes: Silicon analogues of (*E*)-enediyne”, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4402-4404. DOI: 10.1039/C0CC00406E, 査読有り
- Tanabe, Y.; Mizuhata, Y.; Tokitoh, N. “Novel Silacyclohexadienyl Chromium and Iron Complexes Bearing a Bulky Substituent on the Central Silicon Atom”, *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 879-890. DOI: 10.1351/PAC-CON-09-10-08, 査読有り
- Han, J. S.; Sasamori, T.; Mizuhata, Y.; Tokitoh, N. “Reactivity of an Aryl-Substituted Silicon-Silicon Triple Bond: Reactions of a 1,2-Diaryldisilyne with Alkenes”, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2546-2547. DOI: 10.1021/ja9108566, 査読有り
- Tanabe, Y.; Mizuhata, Y.; Tokitoh, N. “Synthesis and Structure of a Heavier Congener of Biphenyl: 1,1'-Disila-4,4'-biphenyl”, *Organometallics* **2010**, *29*, 721-723. DOI: 10.1021/om901095w, 査読有り
- Mizuhata, Y.; Shinohara, A.; Tanabe, Y.; Tokitoh, N. “Cycloaddition Reactions of Kinetically Stabilized 9-Silaanthracene with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons”,

- Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8405-8408. DOI: 10.1002/chem.200901290, 査読有り
13. Mizuhata, Y.; Sasamori, T.; Tokitoh, N. "Stable heavier carbene analogues", *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3479-3511. DOI: 10.1021/cr900093s, 査読有り
 14. Mizuhata, Y.; Tokitoh, N. "Reactions of a Kinetically Stabilized 2-Stannaphthalene with Elemental Sulfur and Selenium: Synthesis of Novel Cyclic Chalcogenides Containing a Tin Atom", *J. Sulf. Chem.* **2009**, *30*, 385-392. DOI: 10.1080/17415990903033368, 査読有り
 15. Mizuhata, Y.; Inamura, K.; Tokitoh, N. "Reaction of 9-Germaphenanthrene with Dimethyl Acetylenedicarboxylate: Unexpected Formation of a 1,2-Oxagermolane Derivative", *Heterocycles* **2009**, *77*, 811-816. DOI: 10.3987/COM-08-S(F)82, 査読有り
 16. Tanabe, T.; Mizuhata, Y.; Takeda, N.; Tokitoh, N. "Syntheses and structures of overcrowded silanedichalcogenols and their applications to the syntheses of silanedichalcogenolato complexes", *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 353-365. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2008.11.001, 査読有り

[学会発表] (計 6 件)

1. Tokitoh, N.; Tanabe, Y.; Sato, T.; Mizuhata, Y. "Synthesis and Properties of Novel Extended π -Conjugated Systems of Heavier Main Group Elements", 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, USA, December 18, 2010.
2. Tokitoh, N.; Han, J. S.; Hironaka, K.; Sasamori, T.; Mizuhata, Y. "Reactive Intermediates and Unusual Molecules - A Celebration of Bob Moss's 70 Years", 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, USA, December 17, 2010.
3. Tokitoh, N.; Han, J. S.; Hironaka, K.; Sugiyama, Y.; Mizuhata, Y.; Sasamori, T. "New Reactivity of a 1,2-Diaryldisilyne, the First Carbon-substituted Disilyne", Japan-Taiwan Joint Symposium on Innovative Synthesis for New Materials Chemistry, Uji, Japan, October 5, 2010.
4. Tokitoh, N.; Inamura, K.; Mizuhata, Y. "New Aspects in the Coordination Chemistry of Ge- and Sn-Containing Metallaaromatic Compounds", The 13th International Conference on the Coordination and Organometallic Chemistry of

Germanium Tin and Lead, Graz, Austria, July 13, 2010.

5. 水畑吉行・稲村晃司・田邊祐介・時任宣博 「含高周期 14 族元素芳香族化合物-遷移金属錯体の合成とその性質」, 第 59 回錯体化学討論会, 長崎大学, 2009 年 9 月 25 日
6. Tokitoh, N.; Tanabe, Y.; Mizuhata, Y. "Some New Reactions of a Kinetically Stabilized Silabenzene and Isolation of a Stable 1,1'-Disila-4,4'-biphenyl", The 13th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, Luxembourg, July 22, 2009.

[その他]

ホームページ等

<http://boc.kuicr.kyoto-u.ac.jp/~mizu/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

水畑 吉行 (MIZUHATA YOSHIYUKI)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号 : 30437264

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし