

令和 5 年 6 月 11 日現在

機関番号：13801

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18954

研究課題名(和文) 含ケイ素反芳香族化合物シラフェナレンおよび奇交互炭化水素シラフェナレニルの創生

研究課題名(英文) Synthesis of silicon-containing antiaromatic compounds, silaphenalene, and odd alternant hydrocarbons, silaphenalenyli

研究代表者

坂本 健吉 (Sakamoto, Kenkichi)

静岡大学・理学部・教授

研究者番号：50187035

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：先に我々は分子の中心にケイ素を有するヘキサヒドロシラフェナレンの合成法を確立している。そのフェニル置換体を原料とし、二酸化セレン酸化、酸触媒脱水、DDQ酸化により反芳香族性を持つ標題化合物、フェニルシラフェナレンの合成を達成した。この化合物はNMRにおいて反芳香族性による顕著な特徴を示した。

また、ヘキサヒドロシラフェナレンの合成法をゲルマニウム、スズ、リンに応用し、対応するヘキサヒドロヘテロフェナレン類の合成にも成功した。

中心に各種のヘテロ原子をもつ中性のヘテロフェナレンやヘテロフェナレニル類のNICS計算を行い、中心原子の電気陰性度と芳香族性の間に高い相関関係を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

炭素原子による六員環構造が連なった多環芳香族炭化水素、さらにはグラフェンやカーボンナノチューブはユニークな電気的特性あるいは光学的特性などを示すことから新規な材料物質として盛んに研究されている。これらの化合物群の炭素原子の一部をケイ素のようなヘテロ原子に置き換えることが出来れば、その展望はさらに広がるであろう。本研究では、これまで全く類例のなかったシラフェナレン骨格の構築に初めて成功した。様々なヘテロ原子の導入にも成功しており、従来の多環芳香族炭化水素などの化学の進展に寄与したと考えている。

研究成果の概要(英文)：We have successfully established a synthetic method for hexahydrosilaphenalene, a molecule containing silicon at its center. Using a phenyl-substituted derivative as the starting material, we achieved the synthesis of phenylsilaphenalene, a compound with antiaromaticity, through selenium dioxide oxidation, acid-catalyzed dehydration, and DDQ oxidation. This compound exhibited prominent features of antiaromaticity in NMR analysis. Furthermore, we applied the synthetic method of hexahydrosilaphenalene to germanium, tin, and phosphorus, successfully synthesizing the corresponding hexahydroheterophenalenes. NICS calculations of neutral heterophenalenes and heterophenalenyli with various heteroatoms at the center have revealed a high correlation between the electronegativity and aromaticity of the central atom.

研究分野：有機典型元素化学

キーワード：シラフェナレン ヘテロフェナレン 奇交互炭化水素 NICS 反芳香族性 多環芳香族炭化水素 14族  
元素 常磁性環電流

### 1. 研究開始当初の背景

炭素原子による六員環構造が連なった多環芳香族炭化水素類はユニークな電気的特性、光学的特性、あるいは生理活性などを示すことから新規な機能性材料物質として盛んに研究されている。これらの化合物群の炭素原子の一部をケイ素のようなヘテロ原子に置き換えることが出来れば、その展望はさらに広がるであろう。しかし、ヘテロ原子を多環芳香族炭化水素に組み込んだ化合物の研究例は少ない。特に縮合多環式骨格の中心部、「かなめ」の位置にヘテロ原子が組み込まれている化合物は窒素の誘導体を除くとほとんど知られていない。

そこで本研究では、これまで全く類例のなかったシラフェナレン骨格の構築に挑戦することを企図した。シラフェナレン骨格は1960年代にR. Westらにより合成が試みられているが成功しておらず、その後60年余り経っても報告例はない。きわめて単純な骨格でありながら未踏破化合物となっている。

### 2. 研究の目的

中心部にケイ素を有する縮合三環式化合物シラフェナレン1(化合物番号は図や式、スキームを参照のこと、以下同様)は周辺に環状12電子系を有する反芳香族分子であり、800 cm<sup>-1</sup> 付近の近赤外吸収など特異な物性を示すことが理論計算で予測されている。しかし、多環式骨格の「かなめ」の位置にケイ素をもつ1の合成は困難であり、その化学は全く未開拓の領域であった。

申請者は既に1の前駆体であるヘキサヒドロシラフェナレン2の合成に成功しており、現在までに二種のユニークな合成ルートを開発している。一つはトリアニオン3とトリクロロシラン類の反応であり、もう一つはグラブス触媒を用いたトリ(1-シクロプロテニル)シラン類4の分子内三重メタセシス異性化反応である。前者は単純で応用範囲が広いが基質によっては収率が悪くなる。後者は収率が高いが原料である4の合成ステップが長く高価な触媒を必要とするなど、一長一短である。

本研究では、(1)化合物2を前駆体とする1の合成法を確立し、その物性を精査する。また、(2)化合物2の合成手法を応用し、ゲルマニウム、スズ、リンなどケイ素以外のヘテロ原子を中心に含むヘキサヒドロヘテロフェナレン類を合成する。

また、1のケイ素上の置換基を取り去ったシラフェナレニル骨格をもつ化学種(5~7)はケイ素を含む奇数個の原子が共役をしている奇交互炭化水素である。この電子系は原理的に1個の非結合性分子軌道をもつため容易に酸化還元を起こすが、その際に特徴的な構造変化を起こすことがDFT計算により示された。すなわち、カチオン5のケイ素周りはピラミッド化しているが、ラジカル6ではピラミッド化が軽減されており、アニオン7は完全に平面化している。通常の炭素化合物、たとえばメチルカチオン、ラジカル、アニオンの構造とは対照的である。この一見奇妙な結果はアニオン7の周辺環部分が平面型の14電子系芳香族になり安定化するためと考えられるが、他のヘテロ原子ではどのような結果になるかは、興味を引く問題である。

そこで、本研究では、(3)理計算によりホウ素、窒素、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、あるいはリンなどヘテロ原子を中心に含むヘテロフェナレン類についてそれぞれのNICS値を計算し、ヘテロ原子を含む奇交互炭化水素の芳香族性および反芳香族性についての系統的な検討も行う。

### 3. 研究の方法

- (1) 2を前駆体として1へ導くには三分子の水素を取り去る反応、すなわち酸化が必要となる。そこでDDQあるいは臭素、二酸化セレンなどの酸化剤と2の反応を検討する。
- (2) トリアニオン3と多官能性ゲルマニウム、スズ、あるいはリンの反応により、ヘキサヒドロヘテロフェナレン類を合成する。
- (3) Gaussianを用いた分子軌道計算や密度汎関数計算により各種のヘテロ原子を有するヘテロフェナレン類の構造最適化をおこない、それぞれのNICS値を評価する。これにより環電流効果の芳香族性や反芳香族性、その多寡について系統的に比較する。

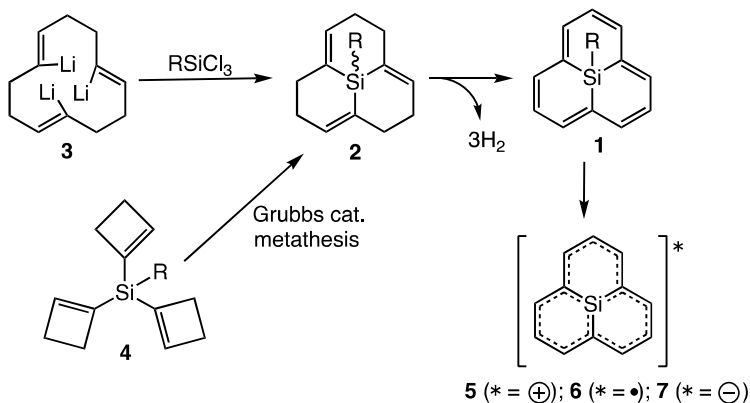
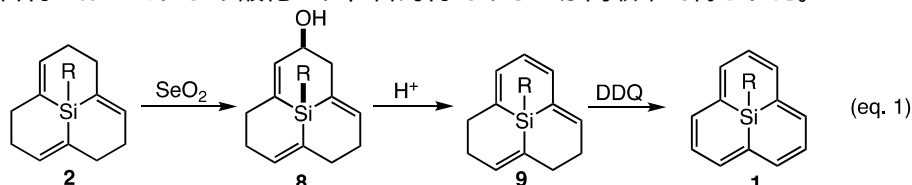


Fig. 1 シラフェナレン1の合成と非ケクレ型交互炭化水素シラフェナレニル(5-7)への変換

#### 4. 研究成果

(1)前駆体 **2** を出発物質とする **1** の合成に成功した (eq. 1)。まず、二酸化セレンにより **2** のアリル位メチレンの酸化を行い、アリルアルコール **8** を得た。次いで **8** の酸触媒を用いた脱水によりフェニルテトラヒドロシラフェナレン **9** へ誘導した。化合物 **2** は DDQ とは全く反応しなかったが化合物 **9** は DDQ により酸化され、目的物である **1** が高収率で得られた。



重ベンゼン中の NMR における **1** の周辺 12 員環部の水素は通常よりも高磁場シフトし、4.82 および 4.97 に吸収を与えた。一方、ケイ素上のフェニル基のオルト位水素は低磁場シフトし、8.88 に吸収を与えた。この結果は周辺 12 員環部に反芳香族性に起因する常磁性環電流が存在していることを示している。なお、**1** の 1 個の六員環中央での NICSzz(1) 値を計算すると +25.4 と反芳香族性を示す大きな正の値となった。

(2)ゲルマニウム、スズ、およびリンを中心にするヘキサヒドロヘテロフェナレン **11**, **13**, および **15** の合成法を Scheme 1 に示す。

トリリチオ体 **3** とテトラアルコキシゲルマンとの反応によりアルコキシゲルマン **10** が得られ、これをメチルリチウムで処理することで安定な **11** が得られた。同様の反応でスズ化合物 **13** も得られた。この化合物は **3** と塩化スズ(II)の反応で得られるスタンニルリチウム **14** をヨウ化メチルと反応させることで得ることができた。また、**3** と亜リン酸トリフェニルの反応により **15** も得られた。

トリリチオ体 **3** とテトラアルコキシゲルマンとの反応によりアルコキシゲルマン **10** が得られ、これをメチルリチウムで処理することで安定な **11** が得られた。同様の反応でスズ化合物 **13** も得られた。この化合物は **3** と塩化スズ(II)の反応で得られるスタンニルリチウム **14** をヨウ化メチルと反応させることで得ることができた。また、**3** と亜リン酸トリフェニルの反応により **15** も得られた。

(3) 中性のヘテロフェナレンやヘテロフェナレニウムあるいはヘテロフェナレニルアニオンの芳香族性については理論的に興味深いため、中心原子として B, C, N, O, Al, Si, および P について NICS 計算を行った。その結果を Fig.2 に示す。中心原子が空軌道をもつ場合は電気陰性度の増加とともに NICS 値は負に大きくなり、これは芳香族性が強くなっていくことを示している。一方、中心原子が孤立電子対をもつ場合は逆に電気陰性度の増加とともに NICS 値は正に大きくなり、これは反芳香族性が強くなっていくことを示している。この相関関係は中心原子と周辺環部の電子授受の結果であるとして理解できる。すなわち、周辺 12 員環部は反芳香族性の 12 電子系であるが、中心原子が空軌道をもつ場合は周辺環部の電子がそこに供与され、芳香族性の 10 電子系の寄与が大きくなる。この分子内相互作用は中心原子の電気陰性度が大きいほど大きくなる。一方、中心原子が孤立電子対をもつ場合は周辺環部に孤立電子対が供与されて 14 電子系芳香族の寄与が増えてくる。当然ながら中心原子の電気陰性度が大きいと、このような相互作用は起こりにくくなる。この結果、Fig.2 に示したような相関関係が生じたものと考えることができる。

以上、本研究では類例のない骨格であるシラフェナレンの初合成を行い、その化合物が反芳香族性であることを示した。また、その前駆体合成手法を他のヘテロ原子にも応用し、いくつかのヘキサヒドロシラフェナレンの合成に成功した。さらに計算化学によるヘテロフェナレン類の電子状態の系統的な理解に到達した。

以上、本研究では類例のない骨格であるシラフェナレンの初合成を行い、その化合物が反芳香族性であることを示した。また、その前駆体合成手法を他のヘテロ原子にも応用し、いくつかのヘキサヒドロシラフェナレンの合成に成功した。さらに計算化学によるヘテロフェナレン類の電子状態の系統的な理解に到達した。

Scheme 1

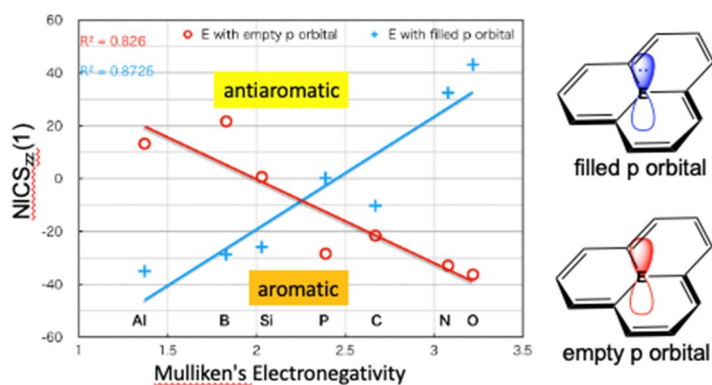
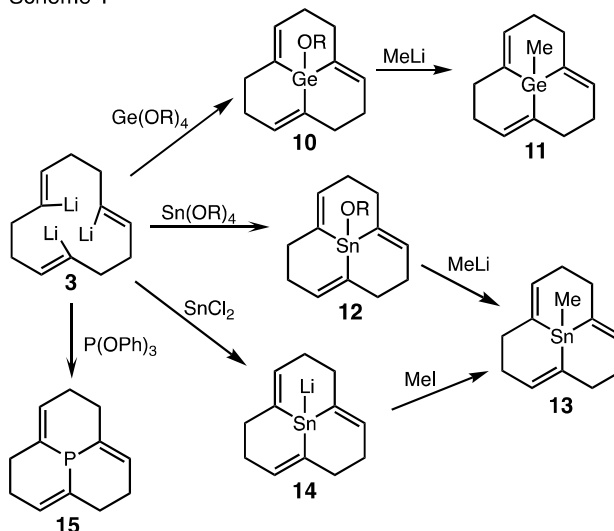


Fig. 2 電気陰性度と NICSzz(1) 値の相関。+印は中心原子に孤立電子対がある化合物、印は空軌道の化合物

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計14件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 坂本健吉
2. 発表標題 近畿化学協会有機金属部会第2回例会
3. 学会等名 反芳香族性を有するシラフェナレンの合成（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小松青空・坂本健吉
2. 発表標題 トリス(ピシクロ[1.1.0]ブチル)シランの物性と異性化
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 落合くれは・古澤彩夏・坂本健吉
2. 発表標題 ヘキサヒドロおよびドデカヒドロシラフェナレンの構造解析
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 稲垣和樹・古澤彩夏・坂本健吉
2. 発表標題 ヘキサヒドロシラフェナレン誘導体の合成と酸化
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 杉山悠樹・坂本健吉
2. 発表標題 ヘキサヒドロシラフェナレンの二酸化セレンを用いた酸化によるシラフェナレンの合成
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 宮沢涼平・坂本健吉
2. 発表標題 シクロペンタジエニル(ヘキサヒドロシラフェナレニル)鉄ジカルボニルの合成
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山崎誠也・尾崎聡・坂本健吉
2. 発表標題 トリリチオシクロドデカトリエンを用いたヘキサヒドロボラフェナレンの合成と反応
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松浦亜侑美・坂本健吉
2. 発表標題 トリメトキシシラン類とトリリチオシクロドデカトリエンの反応によるヘキサヒドロシラフェナレンの合成
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小林傑・坂本健吉
2. 発表標題 ヘキサヒドロシラフェナレン周辺環部への官能基導入
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小松青空・坂本健吉
2. 発表標題 トリス(ビシクロ[1.1.0]ブチル)シランの合成と性質：高度に歪んだ 結合の空間経由相互作用の 観測
3. 学会等名 第 25 回ケイ素化学協会シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山崎誠也・坂本健吉
2. 発表標題 ヘキサヒドロゲルマフェナレンの合成
3. 学会等名 第 25 回ケイ素化学協会シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 杉山悠樹・坂本健吉
2. 発表標題 ヘキサヒドロシラフェナレンのセレン酸化による選択的モノヒドロキシ化
3. 学会等名 第 25 回ケイ素化学協会シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮沢涼平・坂本健吉
2. 発表標題 ヘキサヒドロシラフェナレニルを配位子とする鉄錯体の合成と性質
3. 学会等名 第 25 回ケイ素化学協会シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 落合くれは・古澤彩夏・坂本健吉
2. 発表標題 ヘキサヒドロシラフェナレンの X 線結晶構造解析と触媒の水素化
3. 学会等名 第 25 回ケイ素化学協会シンポジウム
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関