

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 4 月 16 日現在

機関番号：35311

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550063

研究課題名(和文) シレンおよびゲルメンの新規合成法の開発と基本的性質の解明

研究課題名(英文) Synthesis and properties of silenes and germenes

研究代表者

仲 章伸 (Naka, Akinobu)

倉敷芸術科学大学・生命科学部・教授

研究者番号：00289232

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、アシルポリシラン類およびその類縁体から生成されるシレンとアセチレン類、ジエン類などの種々の試剤との反応を検討することにより、シレンの化学的挙動を明らかにすると同時に、その反応機構を計算化学的にも明確にすることに成功した。

また、アシルポリシリルゲルマン類を出発原料としたゲルメンの合成法とその反応性の解明についても行った。その他、フェニルエチニルトリス(トリメチルシリル)ゲルマンの合成と熱反応を行い、反応中間体としてゲルマプロパジエン誘導体が生成していることも明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We have synthesized acylpolysilane derivatives and investigated their thermal reactions with acetylenes and dienes. The chemical behavior of silenes produced thermally from acylpolysilanes have been revealed. The theoretical calculations for the reaction mechanism have been also reported. We have investigated the thermal reactions of acylpolysilylgermanes and carried out theoretical calculations to clarify the reaction mechanism for these reactions. We have reported synthesis and thermal reactions of phenylethynyltris(trimethylsilyl)germane and found production of the germapropadiene derivative as an intermediate.

研究分野：基礎化学

科研費の分科・細目：有機化学

キーワード：ケイ素 ゲルマニウム シレン ゲルメン

## 1. 研究開始当初の背景

近年、ポリシラン類あるいはジシラニレン-電子系ポリマーなど主鎖にケイ素原子を含む有機ケイ素ポリマーの感光性、導電性などの特異な性質に注目が集められており、これらを利用した新しい機能を持つ材料の開発が行われている。しかし、有機ケイ素化合物の性質はまだ未知の部分が多く、幅広い基礎研究が必要であると考えた。最近では含ケイ素芳香族化合物も安定に単離することが出来るようになり、その電子構造や反応性も明らかにされてきているが、不明な点も多く機能性物質への応用には至っていなかった。ケイ素-炭素二重結合化学種(シレン)の合成法としては、-電子系置換ジシラン類の光反応が最も詳細にかつ系統的に研究が行われている。しかし光反応では、出発原料の濃度、反応試剤の種類など、様々な制限を受けることが明らかにされていた。

また、ゲルマニウム-炭素二重結合化学種(ゲルメン)については、それほど多くの報告例はなかったが、ゲルマニウム二価化学種(ゲルミレン)とカルベンのカップリング反応の利用、ゲルマシクロブタンの熱反応による環開裂の利用、Peterson型反応の利用、脱フルオロリチウムまたは脱フルオロシラン反応の利用の四種であった。

## 2. 研究の目的

最近、我々はアシルトリス(トリメチルシリル)シラン(アシル基:ベンゾイル、ピバロイル、アダマントイル、メシトイル)の熱反応を行うことにより、穏和な条件でトリメチルシリル基がケイ素上から酸素上に転位して、シレンが収率良く生成することを見出した。そこで、この熱的に生成したシレンとアセチレン類、オレフィン類およびケトン類などの種々の試剤との反応を検討することにより、シレンの化学的挙動を明らかにしたいと考えた。さらに、得られたシラシクロブ

テンなどの反応生成物をより高い温度で熱反応させることにより、新しいタイプのシレン合成法の開発を目指した。

また、ゲルマニウム-炭素二重結合化学種(ゲルメン)の新規合成法とその反応性の解明についても詳しく検討したいと考えた。我々がアシルポリシランの化学で得た知見を生かし、アシルポリシリルゲルマニウム化合物を合成しその熱反応を行えば、ゲルマニウム上のトリメチルシリル基が酸素上に転位することにより、これまでにないゲルメン合成法を開発できるものと考えた。また、合成したゲルメンを様々な不飽和化合物と反応させ、その挙動を明らかにすることも目的とした。

## 3. 研究の方法

まず、平成23年度はシレンの合成法の確立と、シレンとアセチレン類、ジエン類など様々な不飽和化合物との反応を行い、その化学的挙動を明らかにすること、およびアシルポリシリルゲルマニウムの合成法の開発に焦点を絞り、次のように研究を進めた。

1、アシル基として、ベンゾイル、ピバロイル、アダマントイルおよびメシトイル基を含むアシルトリス(トリメチルシリル)シラン類を合成し、捕捉剤の存在および不在下での熱反応を行った。

2、アシルポリシランから生成させたシレンの化学的性質探究の一環として、アセチレン類およびジエン類との反応を行った。

3、熱的に生成させたシレンとアセチレン類との[2+2]環化付加反応から生成したシラシクロブテン類をさらに高い温度での熱反応を行った。

4、シラシクロブテン類の開環反応を検討し、シラプタジエンの合成を行った。

5、ゲルメンの新規合成法の開発を目指し、アシルポリシリルゲルマニウム類の効率的合成法の探求を行った。

平成24年度は、平成23年度に得た知見

をさらに発展させるために、tert-ブチル基を持つ新しいタイプの高いアシルポリシラン類を合成し、その化学的挙動を明らかにするために研究を進めた。

1、高い置換基をもつ(tert-ブチルジメチルシリル)ビス(トリメチルシリル)アシルシランを合成し、その熱反応により生成したシレンと様々な不飽和化合物との反応を行い、化学的挙動を検討し、置換基によるシレンの反応性の違いを探究した。

2、合成した様々な置換基を持つアシルトリス(トリメチルシリル)ゲルマニウムの熱反応を、捕捉剤の存在下および不在下で行い、ゲルメン生成の最適温度を明らかにした。

3、熱的に生成させたゲルメンと様々な不飽和化合物との反応を行い、その化学的挙動を明らかにした。具体的には、ゲルメンと2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンやエノン類との反応を行い、得られた生成物から反応機構を説明した。

平成25年度は、シレンおよびゲルメンの反応性を統一的に理解するために研究を進めた。

1、シレンと不飽和化合物についての反応を計算化学的手法により、その反応機構を明らかにした。

2、フェニルエチニルポリシリルゲルマンを合成し、その反応を検討し、新たなゲルメン生成法を開拓した。

#### 4. 研究成果

カルボニル炭素上に様々な置換基を持つアシルポリシラン類から熱的に生成させたシレンと2,3-ジメチルブタジエンおよびアセチレン類との反応から得られた生成物の化学的挙動を明らかにすることが出来た。

シレンと2,3-ジメチルブタジエンの140の反応においては、高収率でシラシクロヘキセン誘導体が得られた。ヘキサメチルジシロキサンの脱離を伴うシラシクロヘキサジエンの生成を期待して、得られたシラシ

クロヘキセン類を250の温度で熱反応させたところ、異性化反応が進行することが明らかとなった。トリメチルシロキシ基とトリメチルシリル基がお互いに反対方向から転位していることも見出した。このような反応機構は、今回初めて明らかにされたものである。また、シレンとアセチレン類との反応では、シラシクロブテン誘導体が得られることが分かった。これらのシラシクロブテン類の熱反応では、用いたアセチレン類の置換基により様々な異性体をあたえることを明らかにした。また、その反応機構を計算化学的手法により解明した。

また、ケイ素上に高いtert-ブチル基もつアシルポリシラン類の合成にも成功し、その熱反応では、同様の転位反応が進行することが分かった。

ゲルメンの研究については、まず前駆体となるアシルポリシリルゲルマンの合成法を確立することを行った。テトラクロロゲルマニウムとトリメチルシリルクロライドのリチウムによるカップリング反応により、テトラキス(トリメチルシリル)ゲルマニウムを合成した。これをメチルリチウムによりリチオ化し、様々な置換基(ベンゾイル、ピバロイル、アダマントイルおよびメシトイル基)をもつアシルクロライドと反応させることにより、アシルトリス(トリメチルシリル)ゲルマニウムを得ることが出来た。

ゲルメンの反応性を明らかにするために、アシルトリス(トリメチルシリル)ゲルマンを原料にして用い、エノン類との反応を行った。その結果、系中にゲルメンが生成しており、その後エノン類と[2+4]環化付加生成物を与えることを見出した。さらに、生成したゲルマニウムを含む六員環が異性化することも明らかにした。また、フェニルエチニルトリス(トリメチルシリル)ゲルマンの合成を行い、その熱反応を行った。反応中間体としてゲルマプロパジエン誘導体が生成しているもの

と考えられ、新しい反応を見出すことができた。

今回得られた結果は、今後の含ケイ素および含ゲルマニウム機能性材料の開発に応用できるものであり、有機ケイ素化学、有機ゲルマニウム化学はもとより、有機化学全般において重要な知見を与えるものであると考えている。

## 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 5 件)

1) Akinobu Naka, Junnai Ikadai, Jun Sakata, Mitsuo Ishikawa, Yoshihiro Hayashi, Liudmil Antonov, Susumu Kawauchi, Tokio Yamabe  
Stereochemistry of Disilanylene-Containing Cyclic Compounds. Thermal reactions of cis- and trans-3,4-Benzo-1,2-diisopropyl-1,2-dimethyl-1,2-disilacyclobut-3-ene  
*Organometallics*, **2013**, 32, 6476-6487.

2) Akinobu Naka, Tomohito Kajihara, Toshiko Miura, Hisayoshi Kobayashi, Mitsuo Ishikawa  
Thermal and photochemical reactions of phenylethynyltris(trimethylsilyl)germane  
*J. Organomet. Chem.*, **2013**, 727, 50-59.

3) Hiromasa Tanaka, Yoshihito Shiota, Kazunori Hori, Akinobu Naka, Mitsuo Ishikawa, Kazunari Yoshizawa  
Substituent Effects in Thermal Reactions of a Silene with Silyl-Substituted Alkynes: A Theoretical Study  
*Organometallics*, **2012**, 31(13), 4737-4747.

4) Akinobu Naka, Hiroyuki Kawasaki, Hiroki Fujimoto, Kazunari Yoshizawa, Mitsuo Ishikawa  
Silicon-carbon unsaturated compounds.

77. Thermal behavior of cis- and trans-1-silacyclobut-3-ene formed from pivaloyl[tert-butylbis(trimethylsilyl)]silane and tert-butylacetylene

*J. Organomet. Chem.*, **2011**, 696, 3693-3696.

5) Hiromasa Tanaka, Yoshiyuki Kondo, Yoshihito Shiota, Akinobu Naka, Mitsuo Ishikawa, Kazunari Yoshizawa

Theoretical Study on the Formation of Silacyclopentene from Acylsilane and Acetylene via Silene-Silylene Rearrangement

*Organometallics*, **2011**, 30(11), 3160-3167.

[学会発表](計 3 件)

1) 日南田 裕介、中田 美穂、仲 章伸  
「シラジエンおよびシラエンインの合成と反応」

2013年日本化学会中国四国支部大会  
1Q-23、平成25年11月16日、広島大学

2) 梶原 智仁、仲 章伸  
「フェニルエチニルシリルゲルマンの熱反応」  
第92回日本化学会春季年会 3H1-05、平成24年3月27日、慶應義塾大学

3) 梶原 智仁、仲 章伸  
「フェニルエチニルトリシル(トリメチルシリル)ゲルマンの熱および光化学的挙動」 第15回ケイ素化学協会シンポジウム、平成23年10月21日 P02、シーパル須磨

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況（計 0 件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

仲 章伸（倉敷芸術科学大学生命科学部）

研究者番号：00289232

##### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

##### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：