

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 17 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655024

研究課題名(和文) 拡張ケイ素 電子化合物創出のための新しい含ケイ素二重結合化合物合成反応の開拓

研究課題名(英文) Development of synthetic reactions of novel silicon-containing doubly-bonded compounds for silicon pi electron systems

研究代表者

岩本 武明 (Iwamoto, Takeaki)

東北大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70302081

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：新規ジアルキルシリレンとその二量体テトラアルキルジシレンを合成および単離し、同一の置換基を持つシリレンとジシレンの両方のX線結晶構造解析に初めて成功した。これらを用いてジシレン-シリレンの平衡の熱力学パラメータを実験的に初めて明らかにした。トリアルキルジシレニドと極めて高高い芳香族ハロゲン化物との反応を検討し、芳香族ハロゲン化に対してジシレニドが還元剤として作用する反応や、シリルアニオンおよびジシレンとして芳香族基に付加する反応を見出した。より穏和な条件でケイ素 電子化合物を合成するにはより安定なジシレニドが必要であることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：Novel dialkylsilylene and its dimer tetraalkyldisilene were synthesized and isolated as crystals and their molecular structures were determined by X-ray analysis. Using these compounds, detailed thermodynamic parameters for silylene-disilene equilibrium was estimated for the first time. In the reactions of trialkyldisilene with bulky aromatic halides, the disilene was found to work as a reducing agent or a bifunctional reagents with a silyl anion and a silicon-silicon double bonds for the aromatic halides. These results suggested that more stable disilene is necessary to synthesize novel silicon pi-electron systems under milder conditions.

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：ケイ素 電子系 二重結合 ジシレン

1. 研究開始当初の背景

(1) 近年、有機 π 電子系化合物の主要な構成要素であるアルケン ($R_2C=CR_2$) の二重結合炭素を同族元素であるケイ素に置き換えたジシレン ($R_2Si=SiR_2$) が安定化合物として合成されるようになった。ジシレンは Si=Si 結合 1 つで 3-4 個の C=C 結合が共役したポリエンに相当する狭い HOMO-LUMO ギャップと高い反応性を示す特異な電子状態を示す π 電子化合物である。近年、このジシレンを共役系の構成要素とする π 電子化合物が、新たな物性をもつ化合物群として注目され、ジシレンと芳香族 π 電子系や遷移金属 d 電子系との間に共役あるいは電荷移動相互作用を持つものが数例合成されるようになった。これらは低い LUMO を持ち高い電子受容能を持つことが予想されたが、これまでにこれらのジシレンの合成には強い還元条件を必要とする合成法 (ジハロシランの Wurtz 型縮合など) が用いられていた。

(2) アルケンとは異なり、ジシレンの Si=Si 二重結合の結合解離エネルギーは Si-Si 単結合に比べて小さい。二重結合ケイ素上に著しく高置換基が導入されたジシレンの中には、熱もしくは光反応によりジシレンの Si=Si 二重結合が解離し、対応するケイ素二価化学種 (R_2Si) が生成するものがある。これまでに我々は単離可能なジアルキルシリレン (R^H_2Si ; $R^H = 1,1,4,4$ -テトラキス(トリメチルシリル)ブタン-1,4-ジイル基) を構成要素とする種々の含ケイ素不飽和化学種を合成し、これらの化学種の中には光もしくは熱によりケイ素-ケイ素二重結合が解離し、 R^H_2Si の脱離するものがあることを見出していた。

2. 研究の目的

新たな拡張ケイ素 電子系化合物群の創出には、従来より穏和な条件での含ケイ素二重結合化合物合成反応の開拓が必要である。本研究では、特に、ケイ素-ケイ素二重結合の解離反応などジシレンの特異な反応性を鍵とした新規ジシレン合成法の開拓とこれを用いた拡張ケイ素 電子系化合物の合成と性質の解明を当初の目的とした。

3. 研究の方法

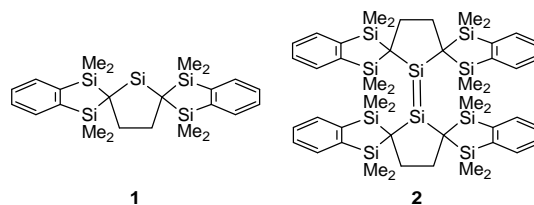
本研究では、ケイ素-ケイ素二重結合の解離反応の詳細な解明、脱離しやすいシリレンユニットと高置換基を持つ種々のジシレンの合成、およびそのケイ素-ケイ素二重結合解離反応を鍵とするシリレンユニットの組み換え (メタセシス) による新しいジシレンの合成を検討した。

4. 研究成果

シリレンと平衡状態にあるジシレンの合成と構造解析

新規ジアルキルシリレンとして 1,3-ジシラインダン構造を持つ環状ジアルキル基で置

換されたシリレン **1** を対応するジプロモシランの還元的脱ハロゲン化により合成した (Scheme 1)。



Scheme 1.

これまでに我々が合成したジアルキルシリレン R^H_2Si (以下 **3**) は溶液中でシリル基の 1,2-転位によりシラエテンに異性化するが、シリレン **1** ではその様な異性化は観測されなかった。これはシリル基がジシラインダン骨格で固定されており、異性化の遷移状態が不安定化しているためであると推定された。ヘキサンから再結晶すると、シリレン **1** の黄色結晶の他に、**1** の二量体であるテトラアルキルジシレンの **2** の橙色の結晶が僅かに得られた。X 線結晶構造解析の結果、シリレン **1** の隣接する二配位ケイ素間距離は 6.745 Å であり、**1** は結晶中では単量体構造であった。一方、ジシレン **2** のケイ素間距離は 2.252(3) Å でケイ素-ケイ素二重結合距離の範囲内であった。これらは不飽和ケイ素上に同じ置換基を持つシリレン及びジシレンの両方の X 線結晶構造解析に成功した初めての例である (Figure 1)。

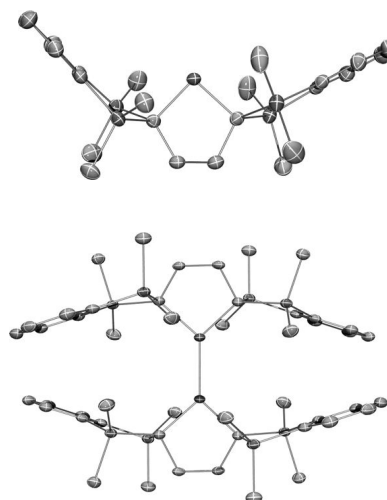
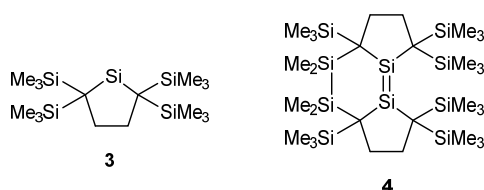


Figure 1. シリレン **1**(上)とジシレン **2**(下)の分子構造

一方、溶液中ではシリレン **1** とジシレン **2** の間には平衡があることが温度可変 NMR および UV-vis スペクトルから明らかになった。 1H NMR スペクトルの温度変化から **1** と **2** の平衡 (Scheme 1) のエンタルピー変化は -36 ± 3 kJ \cdot mol $^{-1}$ 、エントロピー変化は -170 ± 15 J \cdot mol $^{-1}\cdot$ K $^{-1}$ と見積もられた。このエンタルピー

変化は理論的に求められた母体ジシレンのものに比べて著しく小さく、2のケイ素-ケイ素二重結合が顕著に弱くなっていることが明らかになった。これはシリレンとジシレンの間の平衡の熱力学的パラメータを直接実験的に求めた初めての例である。今回明らかにしたシリレン 1 とジシレン 2 の平衡は、これまでに申請者が見出しているジシレンに二量化しない R^H_2Si (3) と、全くシリレンに解離しない環構造を持つジシレン 4 (Scheme 2) の中間の状態であり、二重結合上置換基の高さのわずかな変化でジシレンのケイ素-ケイ素二重結合の解離が制御されることが明らかになった。

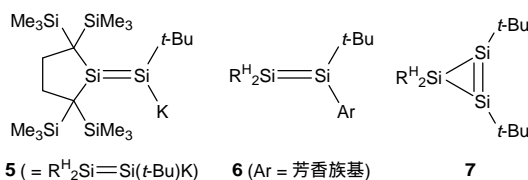


Scheme 2.

安定ジアルキルシリレンユニットを持つジシレニドと芳香族ハロゲン化物の反応

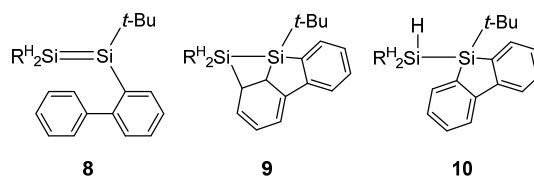
ビニルアニオンのケイ素類縁体であるトリアルキルジシレニド 5 (Scheme 3) と種々の芳香族ハロゲン化物の反応を精査した。既に我々は 5 と 9-プロモアントラセンなどハロゲン化された多環芳香族化合物との反応で、対応する多環芳香族基 Ar を持つジシレン 6 の合成に成功しており、ジシレニドと芳香族ハロゲン化物との反応は比較的穏和な条件で新規ジシレンが合成できることを確認している。また、ジシレニド 5 は安定シリレンユニット 3 を持っており、適切な高さの置換基がケイ素上に導入されれば、生成したジシレンから 3 の解離により新たなシリレン ($Si(t-Bu)Ar$) が生成し、その二量化により新たなジシレンが生成することが期待された。これまでに合成した多環芳香族基を持つジシレンは熱的に安定でケイ素ケイ素二重結合が解離する結果が得られなかったことから、これらよりもより高い芳香族基の導入が重要であると推定された。ジシレニド 5 に対して高い 2,4,6-トリイソプロピルプロモベンゼン (TipBr) を作用させたところ、トリイソプロピルプロモベンゼンと環状ジシレン 7 とシリレン 3 が主に得られ、Tip 基が導入されたジシレンおよびその二重結合が解離した生成物は得られなかった。種々の溶媒を用いても同様な結果が得られた。化合物 3 と 7 の生成は 5 の酸化反応が起きていることを示唆しており、これはジシレニド 5 がアルキル基のみを持ち極めて電子豊富であるためと推定され、望みの反応を進行させるためにはより安定化されたジシレニドを用いる必要があることが推定された。そのため、5 の *t*-Bu を高い芳香族基に置き換えたジシレニド 5' の合成を検討したところ、対応するジアルキルアリ

ールジシレニドが生成することを見出した。



Scheme 3.

一方、ジシレニド 5 に対して 2-プロモピフェニルを反応させたところピフェニル置換ジシレン 8 が生成した (Scheme 4)。化合物 8 の生成は捕捉反応により確認された。しかし、生成した 8 は熱的に安定ではなく、2位のフェニル基の C=C 結合とジシレンが [2+2] 付加した化合物 9 とピフェニルの 2'位の C-H 結合がケイ素-ケイ素二重結合に 1,2-付加したジベンゾシロール誘導体 10 とが生成した。化合物 7 の様にジシレン上に導入した芳香族基がケイ素-ケイ素二重結合に接近している場合には、芳香族ハロゲン化物に対してジシレニドがシリルアニオンとして反応してジシレンを生成した後、さらに分子内で芳香族置換基とケイ素-ケイ素二重結合が反応し、ジシレニドは芳香族ハロゲン化物に対して二官能性試剤として反応することを明らかにした。



Scheme 4.

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 1 件)

Takashi Abe, Ryoji Tanaka, Shintaro Ishida, Mitsuo Kira, and Takeaki Iwamoto, New Isolable Dialkylsilylene and Its Isolable Dimer That Equilibrate in Solution, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 20029-20032. (DOI: 10.1021/ja310391m) (査読あり)

〔学会発表〕(計 4 件)

小齋智之・石田真太郎・岩本武明、新規アリアルジシレニドの合成と反応、日本化学会第 94 春季年会、2014 年 3 月 27 日、名古屋

小齋智之・石田真太郎・岩本武明、新規アリアル置換ジシレンの合成研究、第 17 回ケイ素化学協会シンポジウム、2013 年 10 月 25 日、

箱根

小齋智之・石田真太郎・岩本武明、トリアルキルジシレニドと芳香族化合物との反応、平成 25 年度化学系学協会東北大会及び日本化学会東北支部 70 周年記念国際大会、2013 年 9 月 29 日、仙台

岩本武明、嵩高いアルキル基で速度論的に安定化された低配位高周期典型元素化合物の合成と構造、第 39 回典型元素化学討論会、2012 年 12 月 8 日、盛岡

6 . 研究組織

(1)研究代表者

岩本 武明 (IWAMOTO TAKEAKI)
東北大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号 : 70302081