

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 22 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620020

研究課題名(和文) 嵩高いアルキル基の自在合成を突破口とした超低配位ケイ素化合物の物性解明

研究課題名(英文) Synthesis of low-valent silicon compounds by the facile preparation of bulky alkyl groups

研究代表者

石田 真太郎 (Ishida, Shintaro)

東北大学・理学(系)研究科(研究院)・講師

研究者番号：90436080

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本課題で得られた主な成果は以下の通りである。(1)嵩高いアルキル基を有するケイ素-ケイ素三重結合種(ジシリル)のX線結晶構造解析と分光学的測定を行い、ジシリルに対するアルキル基の効果を明らかにした。ジシリルの熱分解による三重結合解離を検討したが、対応する化学種(シリリン)は得られず、分子内環化生成物であるビ(シラシクロプロパン)が得られた。しかしジシリルを用いた配位子交換反応によってジシリル遷移金属錯体を世界に先駆けて合成することに成功し、性質の評価を行った。(2)合成条件の精査により、アルキル置換スピロペンタシラジエンを高収率で得ることが出来る条件を見出し、その物性と反応性を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：(1) A new isolable dialkyldisilyne was fully characterized. Thermolysis of the dialkyldisilyne gave not the corresponding silylyne but bi(silacyclopropane)s. Disilyne- palladium and platinum complexes are successfully obtained by the ligand exchange reactions. The isolable disilyne coordinates to the transition metals in a side-on fashion and these complexes has trans-bent geometry in contrast to the corresponding alkyne complexes. These complexes showed significant metallacycle character.

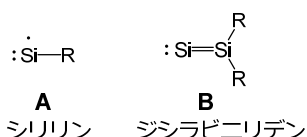
(2) A tetraalkyl-substituted spiropentasiladiene was newly synthesized and characterized. The tetraalkylspiropentasiladiene show several absorption bands around 320-450 nm in solution due to non-degenerated HOMO/HOMO-1 and LUMO/LUMO+1. Chlorination and ring expansion reaction of spiropentasiladiene were conducted.

研究分野：典型元素化学

キーワード：ケイ素 低配位化合物 アルキル基 ジシリル 遷移金属錯体

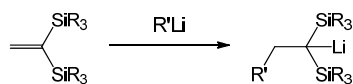
1. 研究開始当初の背景

テトラメチルシランに代表される通常の4配位のケイ素化合物と異なり、下図に示すシリリン(A)やジシラビニリデン(B)の様な1配位不飽和ケイ素化合物(以下、超低配位ケイ素化合物)は、非共有電子対の収容された軌道、空軌道、ケイ素間二重結合(ジシラビニリデンの場合)、半占有軌道(シリリンの場合)を同一ケイ素上に有するという極めて特異な電子状態を持つと考えられる。しかし超低配位ケイ素化合物の発生を明確に示す実験事実はこれまで報告されていない。従って、超低配位ケイ素化合物の構造、電子状態、および反応性を実験的に明確にすることは基礎化学の観点から極めて重要な課題として残ったままである。



超低配位ケイ素化合物の性質解明のためには、これらを速度論的に安定化しうる立体保護能に加えて、溶解性、結晶性などを総合的に考慮した優れた立体保護基の開発が必須である。申請者はこれまで高高いアルキル基を持つ14族2価化学種および15族中性ラジカル種を基盤とした典型元素化学を進展させてきた(申請者らの代表論文 *Nature* 2003, *JACS* 2006, *JACS* 2009, *JACS* 2011, *ACIE* 2012 など)。そしてこれらの知見から低配位ケイ素化合物の電子状態を理解するのに最も適している立体保護基は、電子的摂動の小さいアルキル基であるという確信を持った。

以上の背景のもと、申請者はシリルエチレン類の位置選択的カルボリチオ化反応(下式)が、高高いアルキル基の自在合成法として超低配位ケイ素化合物の安定化に適用可能との着想に至った。



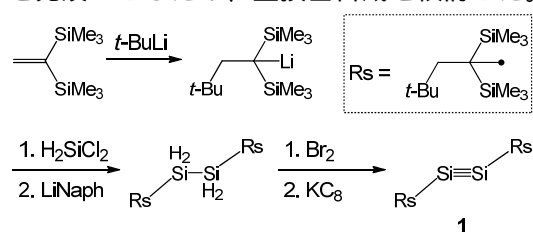
2. 研究の目的

高高いアルキル基の自在合成法の開発。それを突破口とした超低配位ケイ素化合物(シリリンおよびジシラビニリデン)の合成法の確立とそれらの化学種としての物性と反応性の解明。特に窒素などの不活性小分子との反応を重点的に検討する。

3. 研究の方法

まず、下式の方法で合成できる事が分かっている高高いアルキル基を持つジシリン1を用いて、その熱分解あるいは光反応による三重結合解離によるシリリンの発生と捕捉を検討した。そのために、ジシリン1の構造の確定と紫外可視吸収スペクトルの測定を最初に行った。

本課題の高高いアルキル基の自在合成法を進展させるため、置換基合成を検討した。



4. 研究成果

本課題で得られた主な成果を(1)および(2)の細目として示した。また、置換基合成については、ビスシリルエチレン $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}[\text{Si}(i\text{-Pr})\text{Me}_2]_2$ とアルキルリチウム *tert*-BuLi, *n*-BuLi, PhCH₂Li の組み合わせで目的の位置選択的カルボリチオ化が進行する事を確認した。

(1) 安定ジアルキルジシリン遷移金属錯体の合成と物性解明

ジシリン1のX線結晶構造解析の結果を図1に示した。結晶中において1のケイ素-ケイ素結合長は2.0863(13) Åであり、R-Si-Si角は132.05(7)°と、大きくトランス折れ曲がり構造を有していた。これらの構造上の特徴はこれまでに報告されたジシリンと類似したものであった。

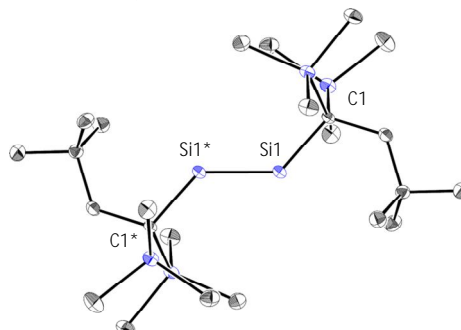


図1. ジシリン1の分子構造。

安定ジアルキルジシリン1の電子的特徴は紫外可視吸収(UV-vis)スペクトルに顕著に表れた。図2に示した1のヘキサン溶液中のUV-visスペクトルにおいて、ジシリン1の最長波長吸収帯の位置は近赤外領域の810 nm (ϵ 16)であり、シリル置換ジシリン2 ($\text{R}_3\text{SiSi}=\text{SiSiR}_3$, $\text{R}_3\text{Si} = i\text{Pr}[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{Si}$)の対応する最長波長吸収帯の位置(690 nm)¹に比べて120 nm 長波長シフトしていた。これはジシリンに対するアルキル基とシリル基の電子的影響の違いが反映されたものである。すなわち2の場合 HOMO の軌道がケイ素置換基の*軌道との相互作用により安定化されるため、その吸収帯の位置が1のものより短波長シフトする。また、1の最長波長吸収帯はこれまで知られている典型元素多重結合化合物の中で最も長波長側に位置していた。

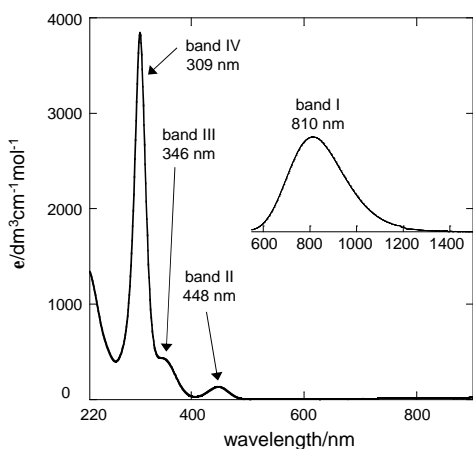
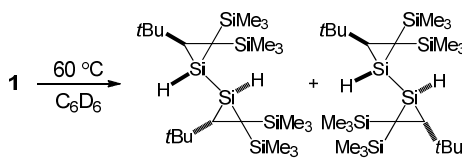
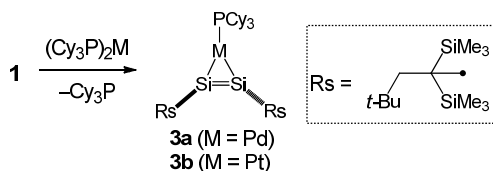


図2. ジシリン **1** の UV/vis/NIR 吸収スペクトル.

ジシリン **1** の熱反応によって三重結合が解裂し、シリリンが生成するのでは無いかと考え、**1** の溶液を加熱したところ、ピ(シラシクロプロパン)のジアステレオ混合物が得られた(下式)。また、**1** の光反応では複雑な混合物を与えた。

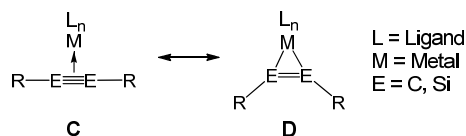


ジシリン **1** からシリリンの発生を種々検討したところ、興味深い事に、ジシリン **1** と Pd(PCy₃)₂ との配位子交換反応によってパラジウム錯体 **3a** を赤色結晶として収率 76% で得ることができた。同様の反応を Pt(PCy₃)₂ を用いて行う事で、白金錯体 **3b** を収率 36% で合成することにも成功した。これらの錯体は η²-ジシリン遷移金属錯体として初めての例となる。



ジシリン **1** の構造と電子状態はアルキンと大きく異なる。従って、今回得られた η²-ジシリン錯体の性質は遷移金属 η²-アルキン錯体と大きく異なると考えられる。Chart 1 に示したように、η²-アルキン錯体やジシリン錯体は錯体 C とメタラサイクル D の 2 つの極限構造が考えられる (Dewar-Chatt-Duncanson モデル)。

Chart 1. Dewar-Chatt-Duncanson Model



この考えを基にして得られた錯体の性質の評価を行った。錯体 **3a** の不飽和ケイ素の ²⁹Si NMR シグナルは C₆D₆ 中 93.3 ppm に観測され、**1** の値(31.8 ppm)に比べて大きく低磁場シフトしていた。また、結晶構造解析(図3)により得られた構造から **3a** の Si-Si 結合長は 2.1702(13) Å と **1** の値[2.0863(13) Å]に比べて大きく伸長していた。これらの分光学的および構造の特徴から、錯体 **3a** はメタラサイクル型 D の構造の寄与が大きいと結論した。白金錯体 **3b** も **3a** と同様メタラサイクル型の特徴を有していた。

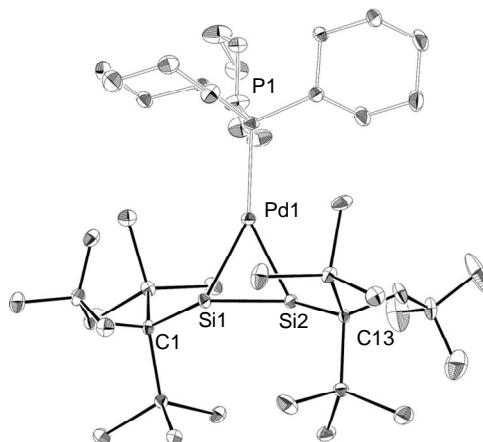
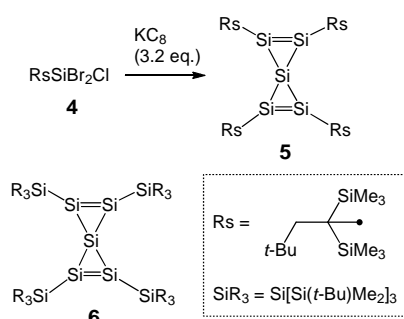


図3. ジシリンパラジウム錯体 **3a** の分子構造.

以上の内容を Angewandte Chemie International Edition 誌に投稿したところ、審査員から高い評価を受け、同誌の Very Important Paper に採択された[主な発表論文等・雑誌論文(13)]。当初の目的であったシリリンの発生には至らなかったものの、本研究課題によって磨き上げられた知見と研究の途上得られた新しいデータは典型元素化学において重要な成果となったと言える。

(2)新規スピロペンタシラジエンの合成単離と特異な物性

シリリンの発生を目的として、R_s 基を有するジプロモクロロシラン **4** に対して KC₈ を用いて還元反応を行うと、シリリンではなくアルキル置換スピロペンタシラジエン **5** が赤色結晶として収率 54% で得られた(下式)。スピロペンタシラジエンは 2000 年に吉良・岩本らによって報告された嵩高いシリル基を持つ **6** に次いで 2 例目、アルキル置換としては初めての化合物である²。



X線結晶構造解析によって得られた5の分子構造から、二つの Si=Si 二重結合間のなす角は 82.9° とほぼ直交していることが分かった。図4に示すように5の紫外可視吸収スペクトルの観測と遷移の帰属を行った。スピロペンタシラジエン5は複数の吸収帯を391 nm, 351 nm, 307 nm, および275 nmに持ち、600 nmまで尾を引いた形状であった。理論計算(TD-DFT 計算)をもとにこの吸収帯の帰属を行ったところ、5では HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1 の全ての軌道の縮退が解けており、そのため複数の電子遷移を長波長側に有することが分かった。この特徴は以前に報告された6のものと類似していたが、化合物5の最長波長吸収帯の位置はシリル基を有する6のもの(560 nm)に比べて140 nmほど短波長シフトしていた。

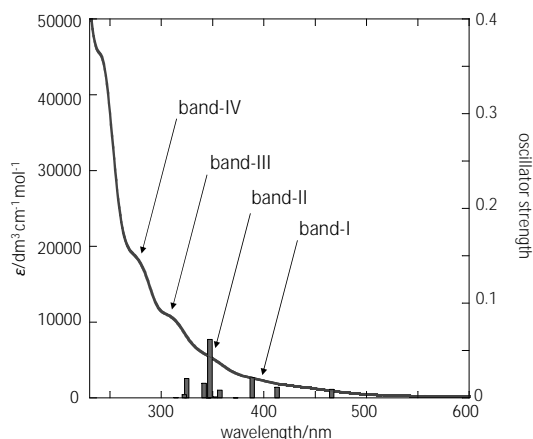
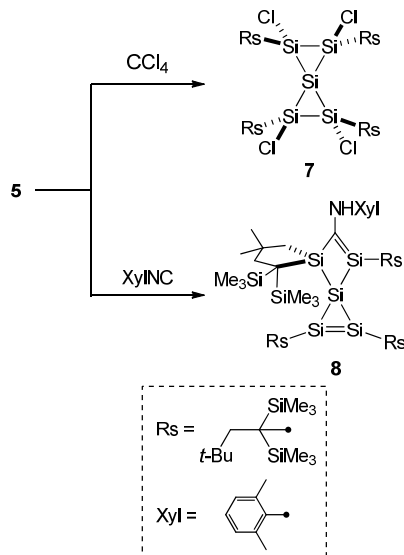


図4. スピロペンタシラジエン5の紫外可視吸収スペクトル(3-メチルペンタン中、室温)。黒棒は理論計算によって得られた電子遷移の位置と振動子強度を示している。

今回得られたスピロペンタシラジエン5は大量に合成でき、また各種溶媒への溶解度も6と比べて高いため、種々の反応を検討することが可能となった。化合物5と四塩化炭素との反応では、二重結合がクロロ化され、スピロペンタシラン骨格を持つ化合物7が単一の立体異性体として得られた(スキーム1)。この骨格を持つ二環式オリゴシラン(スピロペンタシラン)はこれまで完全に構造決定された例はなく、今回が初めての安定な化合物の例となる。また、キシリルイソシアニドと

の反応では、置換基が関与した環拡大反応生成物8が良好な収率で得られた。これらの化合物の構造決定は最終的に X 線結晶構造解析によって決定した。化合物8の生成機構の詳細は未知であり、現在反応機構の解明のため理論計算による検討を行っている。

スキーム1. 化合物5の反応性



< 引用文献 >

1. A. Sekiguchi, R. Kinjo, M. Ichinohe, *Science* **2004**, *305*, 1755.
2. T. Iwamoto, M. Tamura, C. Kabuto, M. Kira, *Science* **2000**, *290*, 504.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計14件)

- (1) Reactions of a Stable Phosphinyl Radical with Stable Aminoxyl Radicals; Shintaro Ishida, Fumiya Hirakawa, Takeaki Iwamoto, *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 94-96. (DOI:10.1246/cl.140885) (査読有)
- (2) A heavy analogue of the smallest bridgehead alkene stabilized by a base; Takeaki Iwamoto, Naohiko Akasaka, Shintaro Ishida, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5353. (DOI:10.1038/ncomms6353) (査読有)
- (3) Effect of Ring Sizes of Cyclooligosilanes on Construction of Organosilicon Clusters; Soichiro Kyushin, Shintaro Ishida, Akihiro Tsurusaki, Kyohei Otsuka, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2014**, *72*, 1290-1297. (DOI:10.5059/yukigoseikyokaiishi.72.1290) (査読有)
- (4) Two-coordinate Dialkylsilylene-Coinage Metal Complexes; Yuichiro Inagawa, Shintaro Ishida, Takeaki Iwamoto, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1665-1667. (DOI:10.1246/cl.14) (査読有)
- (5) Persistent Antimony- and Bismuth-Centered Radicals in Solution; Shintaro Ishida, Fumiya Hirakawa, Ko Furukawa, Kenji Yoza, Takeaki Iwamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*,

11172-11176. (DOI:10.1002/anie.201405509)(査読有)

(6) Germanium-centered free radicals studied by muon spin spectroscopy; Robert West, Kerim Samedov, Amitabha Mitra, Paul W. Percival, Jean-Claude Brodovitch, Graeme Langille, Brett M. McCollum, Takeaki Iwamoto, Shintaro Ishida, Cameron Jones, Jiaye Li, *Can. J. Chem.* **2014**, *92*, 508-513. (DOI:10.1139/cjc-2013-0427)(査読有)

(7) Isolable 2,3-Disila-1,3-butadiene via Double Sila-Peterson Reaction; Daiki Motomatsu, Shintaro Ishida, Koichi Ohno, Takeaki Iwamoto, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9424-9430. (DOI:10.1002/chem.201402868)(査読有)

(8) Unexpected Formation of Highly Strained 2,5-Dioxa-Silabicyclo[2.1.0]Pentane by the Reaction of Isolable Dialkylsilylene with Benzil; Shintaro Ishida, Kenya Uchida, Takeaki Iwamoto, *Heteroat. Chem.* **2014**, *25*, 348-353. (DOI:10.1002/hc.21162)(査読有)

(9) Near-IR Absorbing Nickel(II) Porphyrinoids Prepared by Regioselective Insertion of Silylenes into Antiaromatic Nickel(II) Norcorrole; Takaki Fukuoka, Kenya Uchida, Young Mo Sung, Ji-Young Shin, Shintaro Ishida, Jong Min Lim, Satoru Hiroto, Ko Furukawa, Dongho Kim, Takeaki Iwamoto, Hiroshi Shinokubo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1506-1509. (DOI:10.1002/anie.201309921)(査読有)

(10) Silicon compounds with inverted geometry around silicon atoms (Highlight Review); Takeaki Iwamoto, Shinrato Ishida, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 164-170. (DOI: 10.1246/cl.130856)(査読有)

(11) Silylation improves the photodynamic activity of tetraphenylporphyrin derivatives in vitro and in vivo; Hiroaki Horiuchi, Masahiro Hosaka, Hiroyuki Mashio, Motoki Terata, Shintaro Ishida, Soichiro Kyushin, Tetsuo Okutsu, Toshiyuki Takeuchi, Hiroshi Hiratsuka, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 6054-6060. (DOI: 10.1002/chem.201303120)(査読有)

(12) Two pentasilahousanes fused together; Akihiro Tsurusaki, Makoto Koganezono, Kyohei Otsuka, Shintaro Ishida, Soichiro Kyushin, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9263-9266. (DOI: 10.1002/chem.201403375)(査読有)

(13) Palladium and Platinum η^2 -Disilyne Complexes Bearing an Isolable Dialkyldisilyne as a Ligand; Shintaro Ishida, Ryutaro Sugawara, Yoshifumi Misawa, Takeaki Iwamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12869-12873. (DOI: 10.1002/anie.201308517)(査読有)

(14) Anthryl-substituted 3-Silylene-2-silaziridine Obtained by Isomerization of Disilacyclopropanimine: An Exocyclic Silene Showing Distinct Intramolecular Charge Transfer Transition; Takeaki Iwamoto, Nobuyoshi Ohnishi, Naohiko Akasaka, Koichi Ohno, Shintaro Ishida, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10606-10609.

(DOI: 10.1021/ja404045f) (査読有)

〔学会発表〕(計5件)

(1) ベンゾジシラシクロブタジエンの合成と性質、石田真太郎、三澤祥文、岩本武明、第41回有機典型元素化学討論会、O-313、2014年11月29日、宇部市文化会館、山口県宇部市、

(2) An Isolable Dialkyldisilyne and Its Palladium and Platinum Complexes, Shintaro Ishida, Ryutaro Sugawara, Yoshifumi Misawa, Takeaki Iwamoto, The 17th International Symposium on Silicon Chemistry 2014 Berlin & the 7th European Silicon Days, Technische Universität Berlin, August 5, 2014, Berlin, Germany.

(3) Palladium and Platinum Complexes of an Isolable Silicon-Silicon Triply Bonded Compound, Shintaro Ishida, Ryutaro Sugawara, Yoshifumi Misawa, Takeaki Iwamoto, International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC) 2014 Pre-symposium in Sendai, Center Hall, School of Engineering, Tohoku University, Japan, July 11, 2014. 宮城県仙台市、

(4)(招待講演) 嵩高いアルキル基を持つジシリレン-遷移金属錯体およびスピロペンタジエン、石田真太郎、第9回有機元素化学セミナー、2013年11月30日、京都大学宇治キャンパス、京都府宇治市。

(5)(招待講演・受賞講演) 安定シリレンの特徴的な反応を利用した新規含ケイ素 π 電子系の創製、石田真太郎、第17回ケイ素化学協会シンポジウム、2013年10月25日、箱根湯本温泉ホテルおかだ、神奈川県足柄下郡箱根町。

〔図書〕(計3件)

(1) Multiple Bonds with Silicon: Recent Advances in Synthesis, Structure, and Functions of Stable Disilenes; Takeaki Iwamoto, Shintaro Ishida, in *Structure and Bondings Vol. 156, Functional Molecular Silicon Compounds II, Low Oxidation States*, D. Scheschkewitz Ed., Springer-Verlag, 2014, pp 125-202. (査読有)

(2) シリレン、石田真太郎、岩本武明、現代ケイ素化学、吉良満夫・玉尾皓平 編(化学同人) 2013, 第5章. (査読有)

(3) シリル転位反応、岩本武明、石田真太郎、現代ケイ素化学、吉良満夫・玉尾皓平 編(化学同人) 2013, 第18章. (査読有)

〔その他〕

研究室ホームページ:

<http://www.ssoc.chem.tohoku.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石田 真太郎 (ISHIDA SHINTARO)

東北大学・大学院理学研究科・講師

研究者番号: 90436080