

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 20 日現在

機関番号：12301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620023

研究課題名(和文) 1,4-シクロヘキサシラニレン基をもつヘキサシラベンゼンの合成

研究課題名(英文) Synthesis of Hexasilabenzene with 1,4-Cyclohexasilanylene Groups

## 研究代表者

久新 莊一郎 (KYUSHIN, Soichiro)

群馬大学・大学院理工学府・教授

研究者番号：40195392

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：ヘキサシラベンゼンはベンゼンのケイ素類縁体であるが、ベンゼンとは違って最安定の原子価異性体より36.0 kcal mol<sup>-1</sup>もエネルギーが高く、現在まで合成されていない。理論計算によると、ヘキサシラベンゼンに1,4-シクロヘキサシラニレン基を3個導入すると、原子価異性体の中で最安定になると予測される。そこで本研究では1,4-シクロヘキサシラニレン基をもつヘキサシラベンゼンの合成を検討した。

研究成果の概要(英文)：Hexasilabenzene is the silicon analog of benzene. In contrast with benzene, the energy of hexasilabenzene is by 36.0 kcal mol<sup>-1</sup> higher than the most stable valence isomer, and therefore, hexasilabenzene has not yet been synthesized. According to theoretical calculations, hexasilabenzene with three 1,4-cyclohexasilanylene groups is estimated to be the most stable among its valence isomers. In this research, synthesis of hexasilabenzene with 1,4-cyclohexasilanylene groups was studied.

研究分野：有機ケイ素化学

キーワード：ヘキサシラベンゼン 有機ケイ素クラスター オリゴシラン



2.3706(9) Å, Si2-Si4 結合は 2.3714(8) Å である。また、ケイ素骨格の二面角は Si2-Si1-Si1\*-Si2\* が 157.7° でトランソイド構造になっているが、Si3-Si2-Si1-Si1\* が 177.5° でアンチ構造になっている。

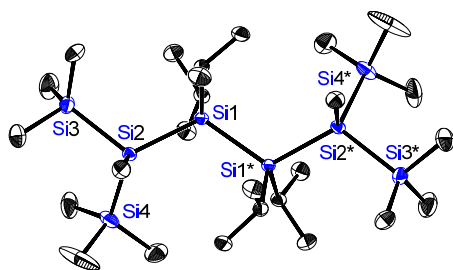
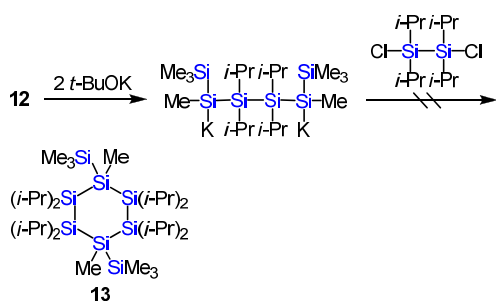
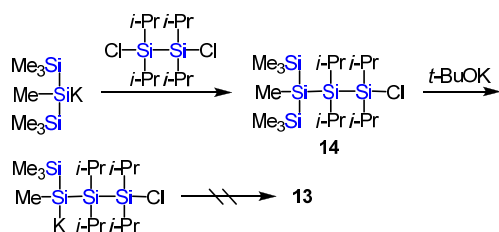


図 1. 化合物 12 の分子構造.

化合物 12 を 2 当量のカリウム *tert*-ブトキシドと反応させて 2,5-ジボタシオヘキサシランとし、次いで 1,2-ジクロロテトライソプロピルジシランと反応させたが、複雑な混合物が得られ、化合物 13 の生成は見られなかった。



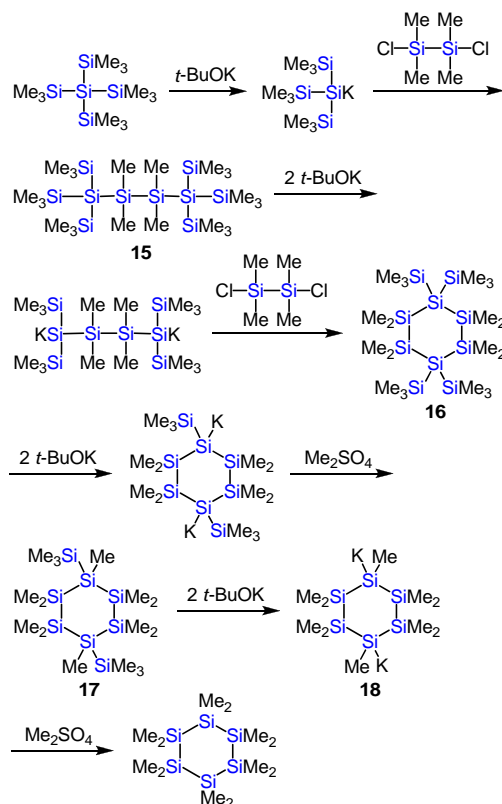
そこで、上記の反応でシリルカリウムを 1,2-ジクロロテトライソプロピルジシランに 1 当量反応させ、化合物 14 を合成した。これをカリウム *tert*-ブトキシドと反応させてシリルカリウムにし、2 分子間で head-to-tail でカップリングし、化合物 13 を合成することを検討したが、この場合も複雑な混合物が得られ、化合物 13 の生成は見られなかった。



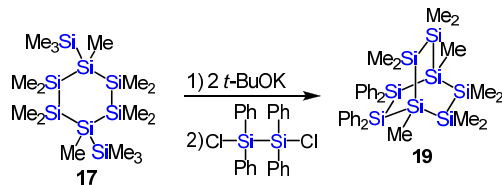
以上の結果はケイ素上にイソプロピル基が置換していると、シリルカリウムとクロロシランのカップリングが進行しにくいことを示している。そこでケイ素上の置換基をメチル基にして、合成を検討した。

テトラキス(トリメチルシリル)シランをカリウム *tert*-ブトキシドでシリルカリウムとし、1,2-ジクロロテトラメチルジシランと反

応させて、化合物 15 を合成した。化合物 15 を 2 当量のカリウム *tert*-ブトキシドでシリルカリウムとし、1,2-ジクロロテトラメチルジシランと反応させて、化合物 16 を合成した。化合物 16 を 2 当量のカリウム *tert*-ブトキシドでシリルカリウムとし、硫酸ジメチルを反応させて、化合物 17 を合成した。これに 2 当量のカリウム *tert*-ブトキシドを反応させ、硫酸ジメチルを加えるとドデカメチルシクロヘキサシランが生成することから、この反応ではシリルカリウム 18 が生成していることが確認された。

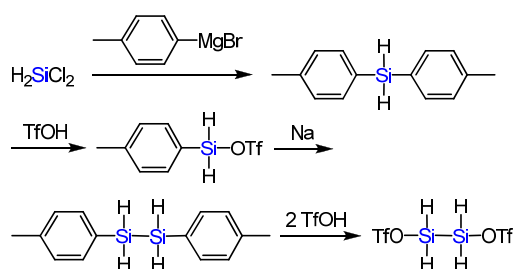


これを 1,2-ジクロロテトラフェニルジシランとカップリングすることによって、化合物 19 を合成することを試みたが、複雑な混合物が生成し、化合物 19 を合成することはできなかった。理論計算によってこの化合物の最適化構造を求めたところ、置換基間の込み合いが比較的大きいので、立体障害のためうまくカップリングしない可能性がある。



そこで、1,2-ジクロロテトラフェニルジシランの代わりに 1,2-ジトリフラートジシランを用いてカップリングすることにした。ジクロロシランに 2 当量の臭化トリルマグネシウムを反応させて、ジトリルシランを合成した。これに 1 当量のトリフルオロメタンスルホン酸を作用させて、トリルトリフラートシラン

を合成した。これをナトリウムでカップリングし、1,2-ジトリルジシランを合成した。これに2当量のトリフルオロメタンスルホン酸を作用させて、1,2-ジトリフラートジシランを合成したが、他の生成物もある程度、生成しており、現在のところ1,2-ジトリフラートジシランを単離するには至っていない。この化合物を単離し、これを上で合成したシリルジカリウム **18** と反応させて、デカメチルピシクロ[2.2.2]オクタシランを合成することを検討している。



## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計7件)

Akihiro Tsurusaki, Soichiro Kyushin, The Radical Anion of Cyclopentasilane-Fused Hexasilabenzvalene, *Chem. Eur. J.*, 査読有, 22巻, 2016, 134–137.  
DOI: 10.1002/chem.201504449

Kyohei Otsuka, Naozumi Matsumoto, Shintaro Ishida, Soichiro Kyushin, An Isolable Radical Anion of an Organosilicon Cluster Containing Only  $\sigma$  Bonds, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 査読有, 54巻, 2015, 7833–7836.  
DOI: 10.1002/anie.201500523

Akihiro Tsurusaki, Jun Kamiyama, Soichiro Kyushin, Tetrasilane-Bridged Bicyclo[4.1.0]heptasil-1(6)-ene, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 136巻, 2014, 12896–12898.  
DOI: 10.1021/ja507279z

Akihiro Tsurusaki, Makoto Koganezono, Kyohei Otsuka, Shintaro Ishida, Soichiro Kyushin, Two Pentasilahousanes Fused Together, *Chem. Eur. J.*, 査読有, 20巻, 2014, 9263–9266.  
DOI: 10.1002/chem.201403375

Soichiro Kyushin, Keisuke Ichikawa, Yu Koyama, Hiroyuki Shiraiwa, Hiroshi Ichikawa, Kiyohito Okamura, Kenji Suzuki, Studies on the Detailed Structure of Poly(dimethylsilylene), *Organometallics*, 査読有, 33巻, 2014, 6298–6304.  
DOI: 10.1021/om500264u

Soichiro Kyushin, Yuta Saito, Kimio Yoshimura, Hiroaki Horiuchi, Hiroshi Hiratsuka, Synthesis and Properties of 5,10,15,20-Tetrakis-

(4'-trimethylsilylphenyl)chlorin, *Heteroatom Chem.*, 査読有, 25巻, 2014, 514–517.  
DOI: 10.1002/hc.21232

Hiroaki Horiuchi, Masahiro Hosaka, Hiroyuki Mashio, Motoki Terata, Shintaro Ishida, Soichiro Kyushin, Tetsuo Okutsu, Toshiyuki Takeuchi, Hiroshi Hiratsuka, Silylation Improves the Photodynamic Activity of Tetraphenylporphyrin Derivatives in Vitro and in Vivo, *Chem. Eur. J.*, 査読有, 20巻, 2014, 6054–6060.  
DOI: 10.1002/chem.201303120

〔学会発表〕(計6件)

小林篤史, 津留崎陽大, 久新莊一郎, 1,1-位に官能基をもつシクロペンタシランの合成, 日本化学会第96春季年会, 2016.3.25, 同志社大学京田辺キャンパス(京都府・京田辺市).

阿久津拓也, 津留崎陽大, 久新莊一郎, 1,1,2,2-テトラ-tert-ブチル-3,3,4,4-テトラクロロシクロテトラシランのカップリング反応, 日本化学会第96春季年会, 2016.3.25, 同志社大学京田辺キャンパス(京都府・京田辺市).

Shinji Narahara, Akihiro Tsurusaki, Soichiro Kyushin, Trapping of Intermediates of the Thermal Isomerization from Octasilacuneane to Octasilacubane, 5th International Symposium on Element Innovation, 2015.11.30, Kiryu City Hall (Gunma Prefecture, Kiryu City).

久新莊一郎, 有機ケイ素クラスターの化学, 第48回有機金属若手の会 夏の学校, 2015.7.14, 白浜荘(滋賀県・高島市). 招待講演

Soichiro Kyushin, Unique Structures and Properties of Organosilicon Clusters, 3rd International Conference on Chemical Bonding, 2015.7.5, Kauai (USA). 招待講演

田口 啓, 津留崎陽大, 久新莊一郎, ピシクロ[2.2.2]オクタシラン骨格をもつオリゴシランの合成, 第4回CSJ化学フェスタ2014, 2014.10.16, タワーホール船堀(東京都・江戸川区).

〔その他〕

ホームページ等

<http://kyushin.chem-bio.st.gunma-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

久新 莊一郎 (KYUSHIN, Soichiro)  
群馬大学・大学院理工学府・教授  
研究者番号: 40195392