

平成 30 年 5 月 25 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13634

研究課題名(和文) 拡張 共役ケイ素化合物の革新的合成法開拓

研究課題名(英文) Development of novel synthetic routes to extended pi conjugated compounds of silicon

研究代表者

岩本 武明 (Iwamoto, Takeaki)

東北大学・理学研究科・教授

研究者番号：70302081

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)：ケイ素からなる電子系化合物であるジシレン(ケイ素-ケイ素二重結合化合物)の二重結合ケイ素上のシリル置換基を選択的かつ温和な条件で種々の官能基に変換可能な汎用性の高い方法を開発した。この方法の特色は従来用いられている強い還元条件を用いずに、塩基を作用させることで達成している点である。この方法を用いることで、多環芳香族置換基やヘテロ元素置換基を導入したジシレンを簡便に合成することができ、さらにこの方法で合成した拡張 共役ケイ素化合物であるテトラシラ-1,3-ジエンのさらなる官能基化にも成功した。

研究成果の概要(英文)：We have successfully developed a general and moderate method to prepare functional compounds that have silicon-silicon double bonds (disilenes) from stable silyl-substituted disilenes via a selective cleavage of Si(sp²)-Si(sp³) bond. In this method, we can access functional disilenes without using strong reducing conditions that have been often used for functional disilenes. Using the developed method, we succeeded in synthesis of a variety of functional disilenes that have an polycyclic aromatic substituents and heteroatom substituents as well as tetrasila-1,3-dienes, which are conjugated disilenes, under very mild conditions and further functionalization of the resulting conjugated disilenes.

研究分野：有機元素化学

キーワード：ジシレン ケイ素 合成法 拡張共役系 パイ電子系

1. 研究開始当初の背景

炭素-炭素二重結合化合物アルケン ($R_2C=CR_2$) の二重結合炭素を同族元素であるケイ素に置き換えた化合物であるジシレン ($R_2Si=SiR_2$) が、高い保護基による速度論的安定化を用いることで安定化合物として合成されるようになった。ジシレンは1つのケイ素-ケイ素二重結合で6-7個の炭素-炭素二重結合が共役したポリエンに相当する吸収帯を紫外可視領域に示す特徴的な電子状態を持つ電子系化合物である。このケイ素-ケイ素二重結合を共役単位とする拡張共役ケイ素化合物は、少ない原子数で可視・近赤外領域の吸収を示すと予想され、同じ炭素数のポリエンよりも優れた非線形光学特性を示すことが理論的に予測されている。しかし、ケイ素-ケイ素二重結合が直接3つ以上共役した化合物の例はこれまでにない。これまでのジシレン誘導体の多くは強い還元条件下で合成されており、合成法が限られていた。還元電位が低いと予想される拡張共役ケイ素化合物の合成には、強い還元条件下を用いず穏和で直接的な共役系伸長反応の開発が必要であった。

2. 研究の目的

本研究では拡張共役ケイ素化合物の合成のための穏和な条件下でのケイ素-ケイ素二重結合の伸長反応の開発、合成した新規ケイ素-ケイ素二重結合化合物群の構造と性質の解明を目的とし、これらを通して、拡張共役ケイ素化合物群創出の端緒をひらくことを目指した。

3. 研究の方法

本研究では、特に以下の点に焦点を絞り検討をした。

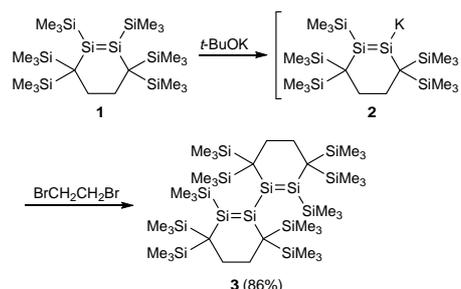
- (1) 安定ジシレンの官能基化によるジシレニド (ケイ素版ピニルアニオン) の合成とその酸化的縮合による直接的なケイ素-ケイ素二重結合伸長法の確立
- (2) 開発した反応を用いた拡張共役ケイ素化合物群の合成と性質の解明
- (3) 新規安定ジシレニドを用いた拡張共役系の創出

4. 研究成果

(1) 穏和な条件下での選択的 $Si(sp^2)-Si(sp^3)$ 結合切断による新規ジシレニドの合成とその酸化的縮合によるテトラシラプタジエンの合成

ケイ素上のトリメチルシリル基は *t*-BuOK を用いることで容易に脱離しシリルアニオンを与えることが知られている。このことに着目し、トリメチルシリル基を持つ新規環状ジシレン **1** を合成し、*t*-BuOK との反応を行った (スキーム 1)。その結果、選択的にケイ素-ケイ素二重結合上の脱シリル化が進行し、対応するジシレニド **2** が収率よく生成することを見出し、ケイ素-ケイ素二重結合

上のシリル置換基を穏和な条件下で官能基化させることに成功した。これまでに *t*-BuOK がジシレンのケイ素-ケイ素二重結合に 1,2-付加した例が報告されていたが、今回の反応ではそのような生成物は得られなかった。ジシレン **1** のケイ素-ケイ素二重結合周りの置換基が効果的に二重結合を立体保護しているため、1,2-付加が抑制されたものと考えられる。



スキーム 1. トリメチルシリル基で置換された新規ジシレン **1** と *t*-BuOK との反応によるジシレニド **2** の生成、およびその酸化反応

生成したジシレニド **2** に 1,2-ジブromoエタンを作用させ酸化することでテトラシラジエン **3** が得られることを見出した (スキーム 1)。すなわち、安定ジシレンを出発物質として用いて、強い還元条件下を用いず穏和な条件下でケイ素-ケイ素二重結合を連結させることに成功した。

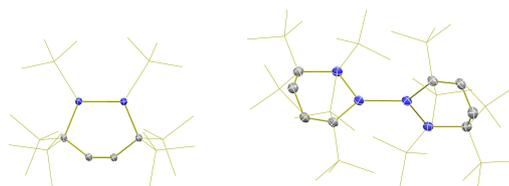


図 1. ジシレン **1** (左) とテトラシラジエン **3** (右) の結晶中の構造 (青色の原子が二重結合ケイ素)

ジシレニド **2** を用いることでより嵩高いシリル基や多環芳香族基を導入したジシレン誘導体を得ることに成功した (図 2)。ジシレニドを与える反応は生成したジシレンのケイ素-ケイ素二重結合上のもう一方のトリメチルシリル基に対しても適応可能であり、ケイ素-ケイ素二重結合上に 2 つの官能基が導入できることを見出した (図 3)。

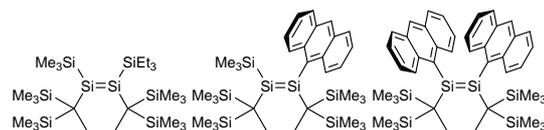


図 2. ジシレン **1** から誘導された新規ジシレンの例

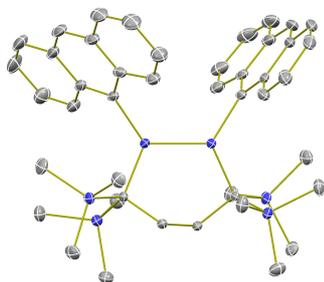
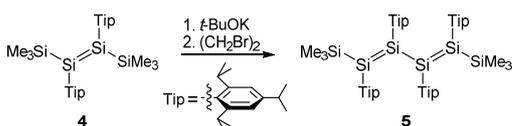


図3．二つのアントリル基が導入されたジシレンの分子構造

(2) 穏和な条件での選択的 $\text{Si}(\text{sp}^2)\text{-Si}(\text{sp}^3)$ 結合切断による新規鎖状ジシレニドの合成と反応

前項(1)で見出した脱シリル化の方法はトリメチルシリル基を持つ鎖状ジシレンにも適用できることを明らかにした。すなわち、これまでに West らにより報告されている嵩高い芳香族基をもつ鎖状ジシレン **4** に対して *t*-BuOK を作用させ、続いて酸化することで鎖状のテトラシラジエン **5** が得られた (スキーム 2)。生成した **5** に対してさらに *t*-BuOK を作用させると、末端のトリメチルシリル基が脱離したテトラシラジエニド **6** (図 4) が生成することを、核磁気共鳴スペクトルおよびトリエチルクロロシランとの反応による新規テトラシラジエン **7** の生成から確認した。化合物 **6** は官能基化された初めてのテトラシラジエンである。



スキーム 2．鎖状ジシレンの骨格伸長反応

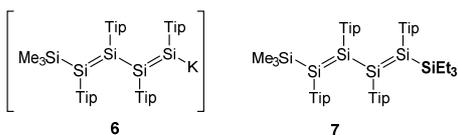


図4．テトラシラジエン **5** から誘導されたテトラシラジエニド **6** とテトラシラジエン **7**

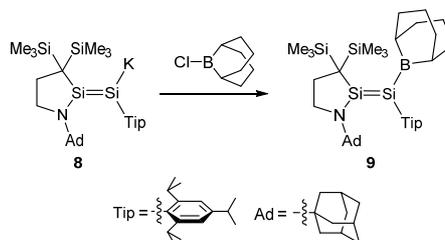
紫外可視吸収スペクトルにおいて、テトラシラジエン **5** は 537 nm に吸収極大を示した。これはケイ素ケイ素二重結合を一つ持つ **4** の吸収極大 (394 nm) よりも顕著に長波長シフトし、これまで報告されているテトラシラジエンのもの (438-531 nm) よりも長波長していた。これは **5** の 2 つのケイ素 - ケイ素二重結合の軌道が効果的に共役していることを示している。

さらに **5** の多光子吸収スペクトルを測定したところ、1000 nm 付近に弱い多光子吸収が観測された。この多光子吸収過程を理解するためにはより詳細な検討が必要であるが、これは共役ケイ素 - ケイ素二重結合化合物の多

光子吸収を観測した初めての例である。

(3) 電子供与基と電子求引基で置換されたプッシュプル型ジシレンの合成と水素分子活性化

電子供与基であるアミノ基を持つジシレニド **8** を新たに合成することに成功し、これとジアルキルクロロボランとの反応で、ケイ素 - ケイ素二重結合上に電子求引基であるジアルキルボリル基を導入することに成功した (スキーム 3)。生成したジシレン **9** はケイ素 - ケイ素二重結合上に電子供与基と電子求引基が同時に導入されたプッシュプル型のジシレンとして初めての化合物である。



スキーム 3．新規アミノ置換ジシレニドとジアルキルクロロボランとの反応による、プッシュプル型ジシレン **9** の合成

X 線結晶構造解析の結果 (図 5) **9** のケイ素 - ケイ素二重結合距離は 2.2146(6) Å であり、二重結合上にアミノ基もボリル基も持たないジシレン **10** (図 6) の 2.1828(6) Å と比べて伸長していた。また、紫外可視吸収スペクトルでは、**9** は $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移に帰属できる吸収極大が 482 nm に観測され、これは **10** のもの (402 (shoulder), 357 nm) と比べて長波長シフトしていた。密度汎関数法を用いた量子化学計算の結果、ジシレン **9** ではケイ素 - ケイ素二重結合の π 軌道が隣接するホウ素上の 2p 軌道と隣接する窒素上の孤立電子対軌道と顕著に相互作用していることが示された。ケイ素 - ケイ素二重結合の伸長と吸収極大波長の長波長シフトはこの顕著な相互作用によるものと推定された。

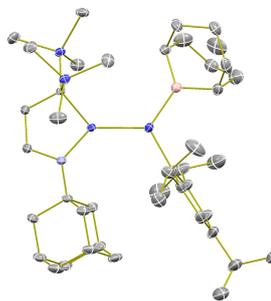


図5．化合物 **9** の分子構造

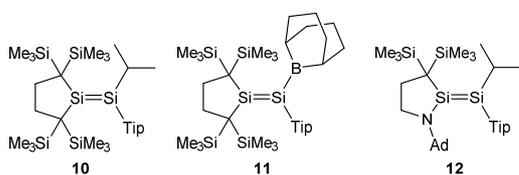
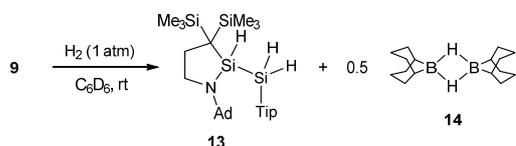


図6 . 関連するジシレン

ジシレン **9** は一気圧の水素と速やかに反応し、**9** に対して二分子の水素が反応した生成物である、**13** と **14** を与えた (スキーム4)。この反応は別途本研究で合成したアミノ基のないボリルジシレン **11** (図6) でも同様に進行した。一方で、同様に本研究で合成したボリル基のないアミノジシレン **12** (図6) では進行しなかった。以上の結果から、水素分子の活性化には、ケイ素-ケイ素二重結合上のボリル基が重要であることが明らかになった。



スキーム4 . ジシレン **9** と水素分子との反応

さらに理論計算により、**9** と水素分子との反応では、ケイ素-ケイ素二重結合とホウ素上の空の軌道が一分子目の水素分子を活性化し、中間体として生成する二価ケイ素化合物が二分子目の水素分子を活性化していることを突き止めた。

本研究によりケイ素-ケイ素二重結合種の骨格および官能基の多様性を向上させる新たな方法論の開発に成功し、ケイ素からなる拡張電子系創出の新たな基盤を構築することができた。

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6件)

T. Kosai, T. Iwamoto, Cleavage of two hydrogen molecules by boryldisilenes, *Chem. Eur. J.* (査読有), 掲載決定済み (DOI: 10.1002/chem.201801286).

N. Akasaka, K. Tanaka, S. Ishida, T. Iwamoto, Synthesis and functionalization of a 1,2-bis(trimethylsilyl)-1,2-disilacyclohexene that can serve as a unit of *cis*-1,2-dialkyldisilene, *Inorganics* (査読有), 6, 2018, 21. (DOI: 10.3390/inorganics6010021)

N. Akasaka, K. Fujieda, E. Garoni, K. Kamada, H. Matsui, M. Nakano, T. Iwamoto, Synthesis and functionalization of a 1,4-bis(trimethylsilyl)-tetrasilene-1,3-diene through the selective cleavage of Si(sp²)-Si(sp³) bonds under mild reaction

conditions, *Organometallics* (査読有), 37, 2018, 172-175. (DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00864)

T. Kosai, T. Iwamoto, Stable push-pull disilene: Substantial donor-acceptor interactions through the Si=Si double bond, *J. Am. Chem. Soc.* (査読有), 139, 2017, 18146-18149. (DOI: 10.1021/jacs.7b09989)

T. Kosai, S. Ishida, T. Iwamoto, Pentasila-1,4-diene: Homoconjugation between Si=Si double bonds via a SiMe₂ unit, *J. Am. Chem. Soc.* (査読有), 139, 2017, 99-102. (DOI: 10.1021/jacs.6b11912)

[学会発表] (計8件)

T. Kosai, T. Iwamoto, Synthesis, structure, and reactivity of a series of disilenes bearing amino and boryl Groups, 日本化学会第98春季年会2018、2018年

藤枝謙太郎、赤坂直彦、岩本武明、テトラシラ-1,3-ジエンの骨格異性化、日本化学会第98春季年会2018、2018年

田中花歩、赤坂直彦、石田真太郎、岩本武明、新規環状ジシレンの合成と官能基化、日本化学会第98春季年会2018、2018年

小齋智之、岩本武明、アミノ基とボリル基を有するジシレンを用いた水素分子の活性化、第44回有機典型元素化学討論会、2017年

小齋智之、石田真太郎、岩本武明、顕著な軌道相互作用を示す新規ジシレンの合成、第64回有機金属化学討論会、2017年

赤坂直彦、石田真太郎、岩本武明、A novel cyclopentasiladienyl anion isomer, 日本化学会第97春季年会2017、2017年

N. Akasaka, S. Ishida, T. Iwamoto, A novel cyclopentasiladienyl anion isomer from a tricyclo[2.1.0.0^{2,5}]pentasilane, 8th European Silicon Days, 2016年

6 . 研究組織

(1)研究代表者

岩本 武明 (IWAMOTO, Takeaki)
東北大学・理学研究科・教授
研究者番号：70302081

(2)研究協力者

赤坂 直彦 (AKASAKA, Naohiko)
小齋 智之 (KOSAI, Tomoyuki)
藤枝 謙太郎 (FUJIEDA, Kentaro)
田中 花歩 (TANAKA, Kaho)