

平成 30 年 4 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：2015～2017

課題番号：15K13635

研究課題名(和文)ベンゾジシラシクロブタジエンの汎用合成法が導く含ケイ素反芳香族性の新展開

研究課題名(英文)Development of the chemistry of silicon-containing antiaromatic compounds by the versatile synthetic method for benzodisilacyclobutadienes

研究代表者

石田 真太郎 (Shintaro, Ishida)

東北大学・理学研究科・准教授

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)：ベンゾジシラシクロブタジエンには含ケイ素4電子系である1,2-ジシラシクロブタジエンの電子状態の寄与があることを実験的に示した。その寄与のために、ベンゾジシラシクロブタジエンの芳香環上の芳香族性の減少やジシレン(ケイ素-ケイ素二重結合部)の吸収波長の長波長シフトが引き起こされていることを明らかにした。また、ベンゾジシラシクロブタジエンと同様に4n電子系である、1H-ホスファジシリレンの合成に成功し、リン上の非共有電子対が隣接するジシレン部位に与える電子的影響について明らかにした。以上の様に、含ケイ素4n電子系化合物の性質の実験的解明を行った。

研究成果の概要(英文)：Silicon-containing cyclic 4npi-electron systems were constructed and their characteristics were revealed. We successfully synthesized benzodisilacyclobutadienes, which exhibited a significant contribution of a 1,2-disilacyclobutadiene resonance structure. We also synthesized naphtho- and anthrodisilacyclobutadienes and compared their structure and (anti) aromaticity by various spectroscopies, structural analysis, and theoretical studies. An isolable 1H-phosphadisilirene was obtained as red-purple crystalline solid. In obtained 1H-phosphadisilirene, significant orbital interactions between disilene moiety and phosphorus atoms in the three-membered ring was indicated by UV-vis spectrum and theoretical studies.

研究分野：有機典型元素化学

キーワード：反芳香族 ケイ素 リン 環状 電子系 ホスファジシリレン ベンゾジシラシクロブタジエン

1. 研究開始当初の背景

ベンゾシクロブタジエン(BCB)は4π反芳香族のシクロブタジエンと6π芳香族のベンゼンが縮環した分子であり、両者の相互作用により高い反応性と特異な電子状態を示す。

その部分ケイ素化類縁体であるベンゾジシラシクロブタジエン(Si₂BCB)もBCBと同様に1,2-ジシラシクロブタジエンの反芳香族性由来する異常な性質を示すと考えられ興味深い報告例はこれまで無かった。申請者はSi₂BCB類縁体 **1a** および **1b** を合成することに成功した(図1)。濃青色固体として得られたSi₂BCBはベンゼン環に明確な結合交代が見られ、ケイ素-ケイ素二重結合部位は一般的な値の範囲内であった。この結果はテトラシラシクロブタジエンが菱形電荷分離構造をもつのと対照的である(玉尾、松尾ら、*Science* 2011)。申請者は、自身が見出したSi₂BCBの合成法は汎用性があり、それを実証することで、含ケイ素反芳香族性化合物の化学を発展させる突破口になり得るとの着想に至った。

2. 研究の目的

本課題ではSi₂BCB誘導体の汎用性の高い合成法を開発する。それによりケイ素-ケイ素二重結合由来の周辺8π電子系の性質がどのような因子により変化するかを実験的に解明する。また、Si₂BCBを連結した超狭バンドギャップ化合物の合成を行い、性質を明らかにする。

3. 研究の方法

これまでにSi₂BCB **1a** および **1b** (図1)が合成できているため、合成手法の最適化を行い、様々なSi₂BCBを得る。そしてそれらの化合物の性質を明らかにする。

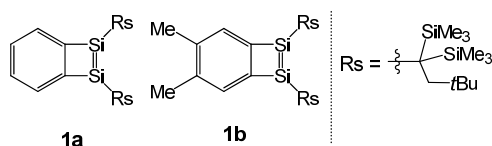


図1. Si₂BCB **1a** および **1b**.

4. 研究成果

本課題で得られた主な成果を以下の(1)から(5)の細目として示した。これら以外にも、Si₂BCBの反応性に関する研究も進めているが、まだまだとまっていない段階なので割愛した。未達成の課題については論文文化を目指し現在も引き続き検討している。

(1) ベンゾジシラシクロブタジエンの合成と物性解明

前述した**1a**, **1b**に加えて新たに**1c**の合成に成功し、一連の化合物の性質を比較した。Si₂BCB **1c**は**1a** および **1b**の青色と異なり、緑色の結晶性固体であった。そしてそれらの紫外可視吸収スペクトル(図2)を比較すると、

置換基の電子供与性に依存した最長波長遷移吸収帯(band-I)の長波長シフトが観測された。このband-IはHOMO-LUMO遷移であり、ジシレン部位の*遷移に帰属されることが理論計算からわかった。ベンゼン環の電子状態がジシレン部位の物性に大きく関与していることを実証した。

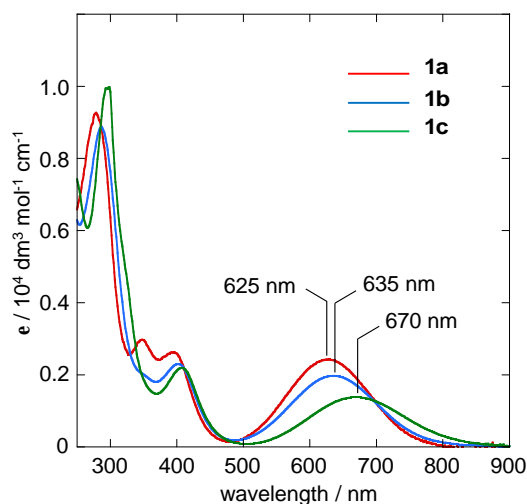
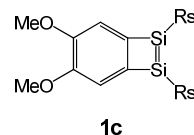


図2. Si₂BCB **1a-1c**のUV-vis吸収スペクトル(ヘキサン中室温)。

また、Si₂BCB **1a-1c**の¹H NMRスペクトルにおいて、アリール基上のプロトンシグナルは一般的なベンゼンや1,2-ビスシリルベンゼンに比べ1 ppmほど高磁場に観測された。この結果を説明するため、系と直交する軸方向(z軸)の遮蔽テンソル χ_{zz} をプロットするNICS_{zz} Scan法を用いてSi₂BCBの電子状態について評価した。 χ_{zz} を用いるのは、これが系の環電流に対して敏感に応答するためである。その結果、Si₂BCBの電子状態は反芳香族性の1,2-ジシラシクロブタジエン型の共鳴構造の寄与のため、ベンゼン環の芳香族性が減少しているという描像で記述できることがわかった(図3)。以上の様に、本研究課題の遂行によりデータを吟味することができた。そしてその結果を*Angewandte Chemie International Edition*誌に報告した(主な発表論文(5))。

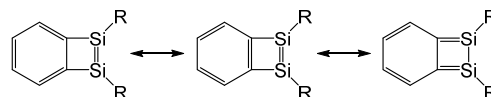


図3. Si₂BCBの共鳴構造。

(2) π 拡張ベンゾジシラシクロブタジエンの性質

次に炭素π電子系を拡張した化合物の合成に取り組んだ。2,3-ジプロモナフタレンやアントラセンを原料に用いる事で、対応するナ

フトジシラシクロブタジエン 2 およびアンソロジシラシクロブタジエン 3 の合成に成功し、それぞれ茶色および紫色固体として単離することに成功した。これらの化合物の構造は各種 NMR スペクトルおよび単結晶 X 線結晶構造解析により決定した (図 4)。

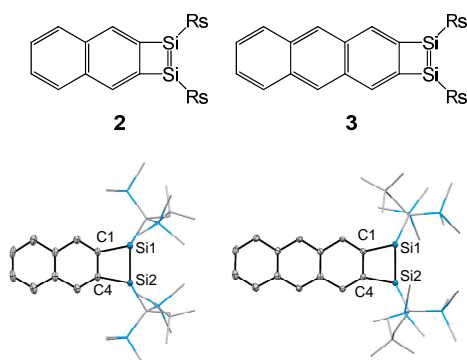


図 4. ナフトジシラシクロブタジエン 2 およびアンソロジシラシクロブタジエンの 3 の分子構造。

一般的に π 電子系の拡張により、最長波長吸収帯は長波長シフトする。しかし興味深いことに、今回合成した 2 および 3 と 1a を比較すると、その最長波長吸収帯 (band-I) は 1a が 625 nm, 2 が 562 nm, 3 が 532 nm と、 π 電子系の伸長とともに短波長シフトする傾向が見られた (図 5)。

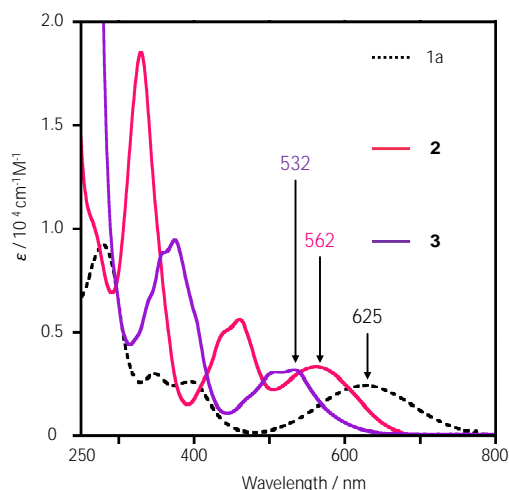


図 5. Si_2BCB 1a, 2, 3 の UV-vis 吸収スペクトル (ヘキサン中室温)。

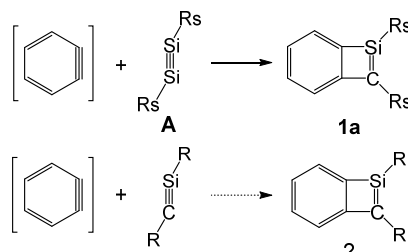
この短波長シフトの原因について、理論計算などから詳細に検討した。その結果、ジシレン部位の軌道と炭素電子系の軌道との相互作用による不安定化が、炭素 σ^* 軌道との相互作用により相殺されていることがわかった。ジシレン部位の σ^* 軌道も同様に、電子系の拡張によるエネルギー準位の低下が抑制されていることがわかった。そのために電子系の拡張により band-I が短波長シフトしたものと考えられる。

これまでに炭素系のベンゾ、ナフト、およ

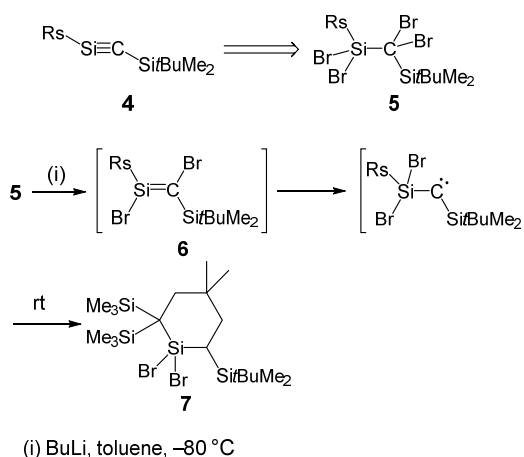
びアンソロシクロブタジエンの合成は達成されているが、いずれも散発的な報告であり、一連の化合物としての比較はなされていない。今回のベンゾジシラシクロブタジエン類の汎用合成法を進展させることにより、一連の誘導体の比較が可能になり、結果 π 電子系の伸長の効果を明確にすることができた。

(3) シリンおよびベンゾジシラシクロブタジエンを指向した 1,2-ジプロモシレンおよび Si-プロモシレンの合成と性質

Si_2BCB 合成の機構を詳細に調べた結果、ベンザインとジシリン A との反応で 1a が生じている可能性が高いことが分かった。そこで、ケイ素-炭素三重結合化学種 (シリン) とベンザインとの同様の反応を行えば、ケイ素が一つのベンゾジシラシクロブタジエンが得られるのではないかと着想した。しかし塩基配位の無いシリン自体が未知であり、かつその合成自体も骨格の非対称性から難易度が高く挑戦的な課題であった。



そこでジシリン A の構造を参考にシリン 4 を設計し、テトラプロモ体 5 からの合成を試みた。その結果、シリン 4 の発生は現在の所実験的証拠が得られていないものの、その有望な前駆体である 1,2-ジプロモシレン 6 の発生に成功した。この化合物は臭素の 1,2-転位によるカルベン発生を経由して分解し最終的に六員環化合物 7 を与える。1,2-ジプロモシレン 6 は各種捕捉反応と低温 NMR による観測によりその構造を決定した。

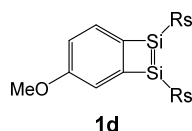


1,2-ジプロモシレン自体がこれまで報告例が無く、その分光学的な観測と臭素の転位による分解を含めた反応性を新たに見出した

ため、その詳細を含めて *Chemistry Letters* 誌に報告した。この内容は審査員などから高い評価を受け、編集部の注目論文(Editor's Choice)に採択された(主な発表論文(7))。当初の目的であったシリルおよびシラシクロブタジエンの発生には研究期間内に至らなかったものの、今回得られた結果は次に繋がる重要なデータであり、典型元素化学の発展に貢献することができたと言える。

(4) 非対称型ベンゾジシラシクロブタジエンの合成研究

Si₂BCB の置換様式の非対称化による電子状態の変化を明らかにするために、**1d** の合成を行った。反応混合物は濃緑色固体であり、各種 NMR スペクトルより **1d** 由来のシグナルを観測している。しかし、非対称化による結晶性の低下により、現在まで **1d** の単離には成功していない。Si₂BCB **1d** を含む反応混合物の ²⁹Si{¹H} NMR スペクトルでは、ジシレン部位のシグナルが +146.0 ppm と 125.2 ppm の 2 本観測され、その差 Δδ が 20.8 ppm と比較的大きいことから、置換基がジシレン部位に影響を与えていることが明確となった。現在アルコキシ基を変更して結晶性を上げた化合物について合成の検討を進めている。



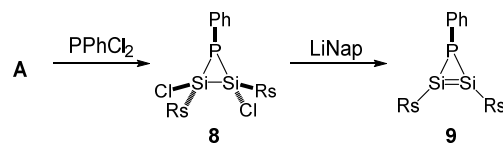
(5) 1H-ホスファジシリレンの合成と性質

ベンゾジシラシクロブタジエンと同様の環状 4nπ 電子系として、1H-アジリンの高周期類縁体である 1H-ホスファジシリレンに着目し、その合成を行った。

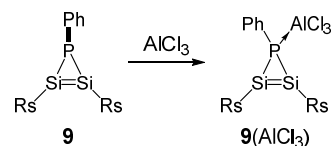


1H-アジリン 1H-ホスファジシリレン

種々検討した結果、最終的にジシリル A とフェニルジクロロホスフィンとの反応により環骨格を構築することができ、前駆体となる化合物 **8** を得ることができた。そして **8** をリチウムナフタレニドを用いて還元的脱クロロ化反応させることで、1H-ホスファジシリレン **9** を赤紫色結晶として単離することに成功した。各種分光学的測定の結果、化合物 **9** のジシレン部位とリン上の非共有電子対間には明確な軌道間相互作用が観測された。現在の所、4π 電子系に由来した反芳香族性は明確では無く、理論計算や酸化還元挙動などからより詳しい性質を明らかにする予定である。



興味深いことに、ルイス酸として無水塩化アルミニウムを作用させると、溶液の色は赤紫色から瞬時に黄色へと変化した。各種 NMR スペクトルおよび紫外可視吸収スペクトルから **9** の塩化アルミニウム錯体が生じる事を明らかにした。特に配位により吸収スペクトルが顕著に変化する事は、リン上の非共有電子対がジシレンの π 電子系の性質に影響を与えている事を示す明確な証拠であり、高周期典型元素からなる環状 π 電子系化合物を深く理解する上で重要な知見であると考えている。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 20 件)

- (1) A Series of Two-coordinate Group-15 Element (P, As, Sb, Bi) Centered Radicals Having Bulky Alkyl Groups; Shintaro Ishida, Fumiya Hirakawa, Takeaki Iwamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2018**, *accepted*. (査読有)
- (2) Synthesis and Functionalization of a 1,2-Bis(trimethylsilyl)-1,2-disilacyclohexene That Can Serve as a Unit of cis-1,2-Dialkylidisilene; Naohiko Akasaka, Kaho Tanaka, Shintaro Ishida, Takeaki Iwamoto, *Inorganics* **2018**, *6*, 21. (DOI: 10.3390/inorganics6010021) (査読有)
- (3) Structural Change upon One-Electron Reduction of an Isolable Dialkylsilylene; Takashi Abe, Shintaro Ishida, Takeaki Iwamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2018**, *91*, 684-686. (DOI: 10.1246/bcsj.20170380) (査読有)
- (4) Facile synthesis and bridgehead-functionalization of bicyclo[3.3.3]pentasiloxanes; Yuki Yokouchi, Shintaro Ishida, Tsunenobu Onodera, Hidetoshi Oikawa and Takeaki Iwamoto, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 268-270. (DOI: 10.1039/C7CC08790J) (査読有)
- (5) Benzodisilacyclobutadienes: 8π-Electron Systems with An Antiaromatic Silicon Ring; Shintaro Ishida, Yoshifumi Misawa, Shohei Sugawara, Takeaki Iwamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 13829-13832. (DOI: 10.1002/anie.201707553) (査読有)
- (6) Heteroaryldisilenes: heteroaryl groups serve as electron acceptors for Si=Si double bonds in

the intramolecular charge transfer transitions; Tomoyuki Kosai, Shintaro Ishida, Takeaki Iwamoto, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 11271-11281. (DOI: 10.1039/C7DT02357J) (査読有)

(7) A 1,2-Dibromosilene: Generation, Spectroscopic Observation and Isomerization to a Silacyclohexane via Facile 1,2-Bromine Shift; Shintaro Ishida, Yushi Kato, Takeaki Iwamoto, *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 1155-1157. (DOI: 10.1246/cl.170409) (査読有)

(8) Coordination-induced Hydrogen Abstraction in the Reactions of a Stable Dialkylphosphinyl Radical with BH₃-Lewis Base Adducts; Shintaro Ishida, Hitomi Ichikawa, Takeaki Iwamoto, *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 883-885. (DOI: 10.1246/cl.170248) (査読有)

(9) An Isolable Potassium Salt of a Borasilene-Chloride Adduct; Yuko Suzuki, Shintaro Ishida, Sota Sato, Hiroyuki Isobe, Takeaki Iwamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 4593-4597. (DOI: 10.1002/anie.201612545) (査読有)

(10) Isolation and Characterization of Radical Anions Derived from a Boryl-Substituted Diphosphene; Shun-suke Asami, Shintaro Ishida, Takeaki Iwamoto, Katsunori Suzuki, Makoto Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1658-1662. (DOI: 10.1002/anie.201611762) (査読有)

(11) Pentasila-1,4-diene: Homoconjugation between Si=Si Double Bonds via a SiMe₂ Unit; Tomoyuki Kosai, Shintaro Ishida, Takeaki Iwamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 99-102. (DOI: 10.1021/jacs.6b11912) (査読有)

(12) Recent Advances in η²-Disilene and η²-Disilyne Mononuclear Transition Metal Complexes and Related Compounds; Shintaro Ishida, Takeaki Iwamoto, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *314*, 34-63. (DOI: 10.1016/j.ccr.2015.11.007). (査読有)

(13) A Two-Coordinate Cyclic (Alkyl)(amino)silylene: Balancing Thermal Stability and Reactivity; Tomoyuki Kosai, Shintaro Ishida, Takeaki Iwamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15554-15558. (DOI: 10.1002/anie.201608736) (査読有)

(14) A Potassium Diboryllithate: Synthesis, Bonding Properties, and the Deprotonation of Benzene; Takuto Ohsato, Yuri Okuno, Shintaro Ishida, Takeaki Iwamoto, Ka-Ho Lee, Zhenyang Lin, Makoto Yamashita, Kyoko Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11426-11430. (DOI: 10.1002/anie.201605005) (査読有)

(15) Hydrogen Bonds-Enabled Design of a C₁-Symmetric Chiral Brønsted Acid Catalyst; Norie Momiyama, Kosuke Funayama, Hirofumi Noda, Masahiro Yamanaka, Naohiko Akasaka, Shintaro Ishida, Takeaki Iwamoto, Masahiro Terada, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 949-956. (DOI: 10.1021/acscatal.5b02079) (査読有)

(16) Ferrocenyl-substituted Bicyclo[1.1.1]pentasilanes: Evaluation of Significant Interactions between Ferrocenyl Units and Rigid Silicon Cages; Yusuke Kishimoto, Shintaro Ishida, Takeaki Iwamoto, *Chem. Lett.* **2016**, *45*, 235-237. (DOI: 10.1246/cl.151089) (査読有)

(17) Persistent four-coordinate iron-centered radical stabilized by π-donation; Yusuke Sunada, Shintaro Ishida, Fumiya Hirakawa, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa, Shinji Kanegawa, Osamu Sato, Hideo Nagashima, Takeaki Iwamoto, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 191-198. (DOI: 10.1039/C5SC02601F) (査読有)

(18) Persistent Dialkylsilanone Generated by Dehydrobromination of Dialkylbromosilanol; Shintaro Ishida, Takashi Abe, Fumiya Hirakawa, Tomoyuki Kosai, Katsuhiko Sato, Mitsuo Kira, Takeaki Iwamoto, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 15100-15103. (DOI: 10.1002/chem.201501478) (査読有)

(19) Transformation of azulenes to bicyclic [4]dendralene and heptafulvene derivatives by photochemical cycloaddition of dialkylsilylene; Tomoyuki Kosai, Shintaro Ishida, Takeaki Iwamoto, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 10707-10709. (DOI: 10.1039/C5CC03424H) (査読有)

(20) Redox Reactions of a Stable Dialkylphosphinyl Radical; Fumiya Hirakawa, Hitomi Ichikawa, Shintaro Ishida, Takeaki Iwamoto, *Organometallics*, **2015**, *34*, 2714-2716. (DOI: 10.1021/acs.organomet.5b00323) (査読有)

[学会発表](計10件)

(1) Synthesis and Properties of Benzannelated Disilenes; Shintaro Ishida, the 18th International Symposium on Silicon Chemistry (ISOS-18) in conjunction with the 6th Asian Silicon Symposium (ASiS-6), August 7, 2017, Jinan, China.

(2) (招待講演) Generation and Spectroscopic Observation of Diorganosilanone in Solution; Shintaro Ishida, International Symposium of Pure and Applied Chemistry (ISPAC 2017), June 8, 2017, Hotel Continental Saigon, Ho Chi Minh City, Vietnam.

(3) (依頼講演) 低配位有機ケイ素および有機リン化合物の安定化; 石田真太郎, 第15回化学系若手研究者セミナー, 2016年10月8日, 東北大学大学院薬学研究科 大講義室、仙台、宮城.

(4) (招待講演) 14族および15族元素の安定二配位化合物: 分子デザイン、合成、特異な反応性; 石田真太郎, 第49回有機金属若手の会 夏の学校, 2016年7月12日 東海大学 嬌恋高原研修センター、嬌恋村、群馬.

(5) (依頼講演・受賞講演) 2配位リン、アンチモン、ピスマス中心ラジカルの高寿命化による15族化学の新展開; 石田真太郎, 第3

2 回有機合成化学セミナー、2015 年 9 月 15 日 ニューウェルシティ湯河原、神奈川。

(6) (依頼講演) Fascinating silicon-containing double bonds from silicon versions of carbene and alkyne; 石田真太郎、平成 27 年度化学系学協会東北大会、2015 年 9 月 12 日、弘前大学文教キャンパス、弘前、青森。

(7) (依頼講演) η^2 -Dialkyldisilyne Palladium and Platinum Complexes; Shintaro Ishida, RSC Roadshow Organic Chemistry Symposium, Aoba-Science Hall, Tohoku University, June 1, 2015, Sendai, Japan.

(8) Generation of Diorganosilanone in the Condensed Phase; Shintaro Ishida, the 8th European Silicon Days, August 30, 2016, Poznan, Poland.

(9) Synthesis, Properties, and Reactions of a Dialkyldisilyne; Shintaro Ishida, the 5th Asian Silicon Symposium (ASiS-5), October 19, 2015, Jeju, Korea.

(10) A stable disilyne having bulky alkyl groups and its palladium and platinum complexes; Shintaro Ishida, the 46th Silicon Symposium, July 23, 2015, Davis, USA.

〔 図書 〕 (計 1 件)

(1) Stable Silylenes and Their Transition Metal Complexes; Takeaki Iwamoto, Shintaro Ishida, in Organosilicon Compounds: Theory and Experiment (Synthesis), Volume 1, L. Ya. Lee Ed., Elsevier, **2017**, *Chapter II.1.2.4*, pp 361–532. (ISBN: 9780128019818) (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・准教授

研究者番号 : 90436080