

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 4 月 12 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13640

研究課題名(和文) 含高周期14族元素 d-電子系の構築とその官能基修飾による機能化

研究課題名(英文) Creation of d-pi electron systems of heavier group 14 elements and their functionalization

研究代表者

笹森 貴裕 (Sasamori, Takahiro)

京都大学・化学研究所・准教授

研究者番号：70362390

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)：本研究課題では、ケイ素やゲルマニウムなどの高周期14族元素 結合を d-電子系に組み込んだ新規な d-電子系の創製を目指す。かさ高いフェロセニル基を活用することで、種々の官能基化されたゲルマニウム二重結合 d-電子系の合成を簡便化できる前駆体として $\text{Fc}^*(\text{Cl})\text{Ge}=\text{Ge}(\text{Cl})\text{Fc}^*$ という、ジクロロジゲルメンを合成目標として設定した。目的化合物の合成には至らなかったものの新しい含ゲルマニウム化合物である、ゲルミレノイドやビス(フェロセニル)ゲルミレンの合成に成功し、これらの特異な反応性や酸化還元挙動を解明した。

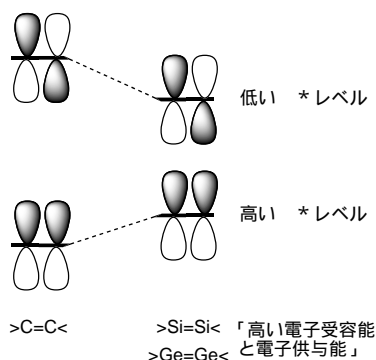
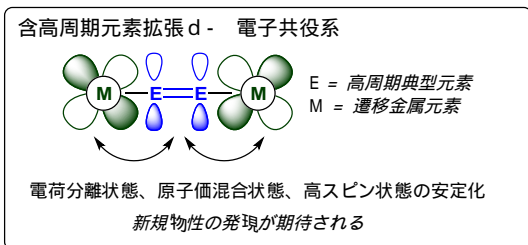
研究成果の概要(英文)：Doubly bonded systems and divalent species of heavier group 14 elements are of great interest as a unique class of π -electron systems and electron-deficient species, respectively. There have been much attention on novel d-pi electron systems containing a pi-bond between heavier main group elements as well as d-p systems including the electron-deficient moiety, though, it is well known they are very reactive and difficult to isolate. On the other hand, ferrocene is known to exhibit stable redox property, and accordingly is interested as d-electron unit in such d- π electron systems. We have developed an original, bulky ferrocenyl unit and applied it toward the synthesis of such d-pi electron systems. Here, we have succeeded in the synthesis of the stable ferrocenylgermylenoid and bis(ferrocenyl)germylene, which are novel building blocks for the d-pi and d-p electron systems containing a Ge(II) unit.

研究分野：有機元素化学、有機金属化学

キーワード：典型元素 ゲルマニウム d-電子系 ゲルミレン ジゲルメン ゲルミレノイド

1. 研究開始当初の背景

近年、遷移金属元素ユニット同士を有機電子共役系で架橋・連結した「**d-π電子共役系化合物**」が、化学的または電気化学的酸化還元反応や光励起により容易に酸化数を制御できる系として注目され、新しい有機電子材料として精力的に研究されている。様々な遷移金属元素について d-π電子系化合物の合成がなされている一方、有機電子系については第二周期元素電子系に限られている。これは、高周期典型元素結合は非常に反応活性であり通常の条件下では安定な化合物として合成・単離が困難であることに起因する。炭素の系に比べて HOMO-LUMO ギャップが小さい高周期元素結合 [J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 12582.等]で遷移金属元素ユニットを架橋・連結した新規な d-π電子共役系を構築することができれば、高周期典型元素電子系と遷移金属元素の相乗効果を反映した新規な物性（主に電気・光特性）が発現する可能性がある。



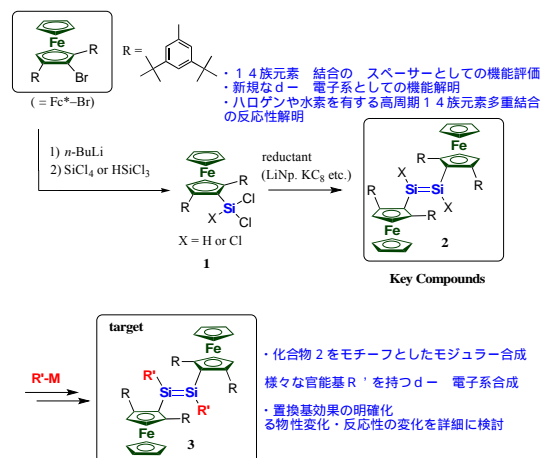
申請者はこれまでに、d電子系のモデルとしてフェロセンの利用を着想し、二つのフェロセンを Si=Si ユニットで架橋した新規な d-π電子共役系として、1,2-ビス(フェロセニル)ジシレンの合成に成功した [Tip(Fc)Si=Si(Fc)Tip, Fc = ferroceny, Tip = 2,4,6-triisopropylphenyl (立体保護基)]。さらに、フェロセンの 2,5 位に 3,5-*t*-butylphenyl 基を導入した「かさ高いフェロセニル基(Fc*)」を開発し、これを活用して P=P, Sb=Sb, Bi=Bi といった高周期 15 族元素結合を スーパーとする d-π電子系 (Fc*E=EFc*, E = P, Sb, Bi) の創製に成功し、性質を元素特性に基づき系統的に解明した [Bull. Chem. Soc. Jpn. 2013, 86, 1132-1143.]。

2. 研究の目的

申請者は、高周期元素電子ユニットに対する官能基導入による物性制御に興味をもった。高周期 14 族元素二重結合は、d電子系との結合の他にもう一つ結合手を持つため、官能基導入が可能となり、様々な官能基による d-π電子系の物性制御についての検討が可能となると考えた。本研究課題では、高周期 14 族元素 d-π電子系に着目し、かさ高いフェロセニルユニットを用いた安定な含高周期 14 族元素 d-π電子系の構築と性質解明、および官能基修飾による物性制御を目的とする。本研究課題は、これまで「不安定」という理由で研究対象として敬遠されていた含高周期 14 族元素電子系を活用する新たな化学である。高周期元素電子系-遷移金属元素間における d-π電子共役系という特異な電子状態について、基礎化学的知見の確立を目指すのみならず、官能基修飾による新たな物性発現の可能性を探索するものであり、基礎化学のみならず機能・物性化学の研究分野を含めた元素化学分野全体に多大な貢献ができるものと考えている。

3. 研究の方法

二つの遷移金属ユニットを高周期 14 族元素電子系で架橋した新規な d-π電子系を標的化合物とする。特に、結合ユニットに様々な官能基を有する系の構築とその置換基効果の明確化を目的とする。遷移金属ユニットとして、立体保護能を持つフェロセニルユニット (Fc*) を用いる。各々の官能基について d-π電子系の構築を検討するのではなく、まずは様々な官能基に変換可能なハロゲンやヒドリドをもつ高周期 14 族元素 d-π電子系 (Fc*(X)E=E(X)Fc*, E = Si, Ge) を合成目標とし、これをモジュラーとして種々の官能基を導入した系を系統的に合成する。既報のアール置換基を持つ 1,2-ジプロモジシレン、1,2-ジヒドロジシレン、1,2-ジプロモジゲルメン、の合成法に倣い、目的化合物を合成する。各種スペクトル測定や電気化学測定により、その物性・機能を明確化し、元素特性と置換基効果を明確化する。



4. 研究成果

(1) かさ高いフェロセニル基(Fc^*)のケイ素への導入

ハロゲン置換ジシレンを合成するための良い前駆体として、フェロセニルジハロシラン(Fc^*SiHX_2 , X =ハロゲン)および、トリハロシラン(Fc^*SiX_3)の合成を行った。 Fc^*Br に対し、低温で $n-BuLi$ を作用させることで系中で Fc^*Li を発生させ、それに対し、トリクロロシランおよび四塩化ケイ素を作用させることで、それぞれ低収率ながら Fc^*SiHCl_2 および Fc^*SiCl_3 を空気中でも安定な化合物として合成・単離することに成功した。

次に、新しい d -電子系として、フェロセニル置換ジシレン($Si=Si$)を合成する目的で、得られたハロシラン類に対して各種還元剤(リチウムナフタレニド、 KC_8 、アルカリ金属等)を作用させた。種々還元剤や反応条件検討を行ったが、いずれも複雑な混合物が得られるのみで、最終的にジシレン類の単離には至らなかった。

(2) かさ高いフェロセニル基(Fc^*)のゲルマニウムへの導入

ハロシラン類の還元によるジシレンの合成が期待通り進行しなかったため、二価ゲルマニウムの前駆体が容易に入手可能なゲルマニウムの系へ移行した。すなわち、これまでのアール置換基の系での多数の報告例に倣い、ゲルマニウム前駆体として、 $GeCl_2 \cdot (dioxane)$ などの二価ゲルマニウムハロゲン化物と、 Fc^*Li の反応により、容易にジクロロジゲルメン($Fc^*(Cl)Ge=Ge(Cl)Fc^*$)が合成できると考えた。そこで、 Fc^*Br と $n-BuLi$ との反応により発生させた Fc^*Li に対し、 $GeCl_2 \cdot (dioxane)$ を加えたところ、期待したジクロロジゲルメンは得られず、ブチル化された四価ゲルマニウム化学種(Fc^*GeCl_2Bu)が得られた。これは、 Fc^*Li を発生させた際に副生したプロモブタン($BuBr$)が関与した反応であると考えられたので、プロモブタンが副生しないフェロセニルリチウムの発生法を検討する必要があると結論づけた。

(3) かさ高いフェロセニルリチウム($FcLi$)の単離

フェロセニルリチウムを単離することができれば、プロモブタンなどの副生物と予期しない反応が起こることはないであろうと考えた。ヘキサン中、 Fc^*Br に対し $n-BuLi$ を作用させたところ、 Fc^*Li がヘキサンに不溶性赤色粉末として沈殿した。副生したプロモブタンや原料は全てヘキサンに可溶であるため、 Fc^*Li の赤色沈殿をろ別することで、「初めての溶媒配位のない安定なフェロセ

ニルリチウム」の単離に成功した。この単離したフェロセニルリチウムのX線結晶構造解析および各種スペクトル測定を行うことで、この化合物は結晶中でも溶液中でも、リチウムイオンが架橋した二量体構造をとっていることが分かった($(Fc^*Li)_2$)。この化合物は通常のフェロセンに見られるような不均化反応は一切起こさず、安定なモノリチオフェロセンとして存在し、またトルエンなどの炭化水素溶媒中では非常に高い反応性を示すことが分かった。

(4) 初めての安定なゲルミレノイドの単離

得られたフェロセニルリチウム二量体($(Fc^*Li)_2$)に対し、 $GeCl_2 \cdot (dioxane)$ を作用させたところ、ゲルマニウムアニオン種である $Li^+ \cdot Fc^*GeCl_2^-$ が得られた。このアニオン種から $LiCl$ が脱離すれば、二価化学種クロロゲルミレン($Fc^*(Cl)Ge:$)が生じ、その二量化により目的とするジクロロジゲルメンが得られると考えられるが、予想に反し、 $LiCl$ の脱離が遅いため、特にTHF中では安定なゲルミルアニオンとして存在することを各種スペクトル測定や捕捉反応の結果から明らかとした。また、 $[Li(thf)_4]^+[Fc^*GeCl_2]^-$ の単結晶X線結晶構造解析にも成功し、この特異なアニオン種の分子構造を明らかとした。

興味深いことに、得られたゲルミルアニオンに対し、THF中でプロモブタンを作用させたところ、 Fc^*GeCl_2Bu が得られた。すなわち、当初、系中で発生させた Fc^*Li に対して $GeCl_2 \cdot (dioxane)$ を反応させた際には、このゲルミルアニオンとプロモブタンの反応が起こったことが実証された。一方、同じ反応をトルエン中で行ったところ、得られた生成物は異なり、 $Fc^*GeClBrBu$ が得られた。これは、トルエンやベンゼンなどの非極性炭化水素溶媒中では、ゲルミルアニオンから $LiCl$ が脱離し、ゲルミレン($Fc^*(Cl)Ge:$)を生じ、これがプロモブタンの炭素-臭素へ挿入反応を起こした結果と考えられる。つまり、得られたゲルミルアニオン種は、溶媒の極性に依りて、アニオン種としての求核反応と、二価化学種ゲルミレンとしての挿入反応という二つの反応性を示す、ユニークな化合物「ゲルミレノイド」と呼べる化学種であることが分かった。

この特異なゲルミレノイドの性質を利用し、非極性溶媒中で発生させたクロロゲルミレンとブタジエン類などの各種試剤との反応性を明らかとした。

(5) ビス(フェロセニル)ゲルミレンの単離

ゲルマニウム上から $LiCl$ の脱離が遅いため、ジクロロジゲルメンではなく、ゲルミレノイドが得られることが分かったため、次にハロゲンを脱離しやすいヨウ化物へと換えることとした。すなわち、フェロセニルリチ

ウム二量体 ($(\text{Fc}^*\text{Li})_2$) に対し、ジヨードゲルミレン GeI_2 を作用させたところ、今度はフェロセニルユニットの導入が素早く進行したため、一つにとどまらず二つ導入されたビス(フェロセニル)ゲルミレン (Fc^*_2Ge) が得られた。フェロセンの立体保護効果により、ゲルミレンの二量化は起こらず、ジゲルメン ($\text{Fc}^*_2\text{Ge}=\text{GeFc}^*_2$) ではなく、単量体であるゲルミレンとして得られたものと考えられる。最終的に、X 線結晶構造解析および各種スペクトル測定から、この特異な二価二配位ゲルマニウム化学種の構造を明らかとした。

得られたビス(フェロセニル)ゲルミレンの酸化還元特性を評価する目的で、サイクリックボルタンメトリーおよび微分パルスボルタンメトリーによる電気化学測定を行った。その結果、酸化側に 2 段階 ($E_{1/2} = +0.11, +0.36 \text{ V}$) および還元側に 1 段階 ($E_{1/2} = -2.34 \text{ V}$) の可逆な酸化還元波を与えることが分かった。すなわち、このゲルミレンの第一酸化電位はフェロセンとほぼ変わらない電位であるが、還元電位は著しく低下しており、非常に電子受容性の高い化学種であることが分かった。また、酸化、還元の違いについても、かさ高いフェロセニル置換基の効果により酸化体・還元体の安定性が向上しており、安定な酸化還元系であることが分かった。ビス(フェロセニル)ゲルミレンの中性種および酸化体について、それぞれ理論計算を行った。その結果、中性種の LUMO はゲルマニウム上の空の 3p 軌道に由来し、これが高い電子受容性を示すものと考えられる。一方 HOMO は Ge 上の n 軌道 (孤立電子対) であるにもかかわらず、酸化体の正電荷およびスピン密度はフェロセニルユニットの鉄原子上に局在化していることが分かった。すなわち、この酸化過程においては、HOMO に相当する n 軌道から電子が引き抜かれるが、同時に鉄原子からの電子移動が速やかに起こることで、カチオン種が安定化されていることが分かる。このように、かさ高いフェロセニル基は、立体保護効果だけではなく、電子的効果の観点からも、従来非常に反応性の高いゲルマニウム低配位化学種の酸化体、還元体を安定化する優れた置換基であると言える。

(6) まとめ

以上、当初目的としていたケイ素の系では、目的物の合成には至らなかったが、これは適切な還元条件が見いだせていないことによると考えられる。ゲルマニウムの系での研究により、新しい化学種であるクロロゲルミレノイドの合成・単離に成功し、これはゲルミルアニオンとクロロゲルミレンの反応性を合わせもつ、ユニークな化学種であることを見いだした。また、このゲルミレノイドは、新たな含ゲルマニウム d-電子系のビルディングブロックとしても期待できる化学種であり、今後の礎となる知見が得られた。さ

らには、新規な二価二配位ゲルマニウム化学種であるビス(フェロセニル)ゲルミレンの合成・単離に成功し、その分子構造および酸化還元挙動を明らかとした。この化合物は、当初目的とした含ゲルマニウム d-電子系ではないものの、新しい概念となりうる d-p 電子系として特殊な酸化還元特性を示すことがわかり、今後本研究分野への大きな波及効果を及ぼすことが期待できる新しい知見を得ることができた。

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 5 件)

- (1) Isolation and Ambident Reactivity of a Chlorogermolenoid, Suzuki, Y.; Sasamori, T.; Guo, J.-D.; Nagase, S.; Tokitoh, N. *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, 13784-13788. [doi: 10.1002/chem.201602601] (frontispiece に採用)
- (2) Reaction of a Stable Digermyne with Acetylenes: Synthesis of a 1,2-Digermabenzene and a 1,4-Digermabarrelene, Sugahara, T.; Guo, J.-D.; Sasamori, T.; Karatsu, Y.; Furukawa, Y.; Espinosa Ferao, A.; Nagase, S.; Tokitoh, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2016**, 89, 1375-1384. [doi: 10.1246/bcsj.20160269] (BCSJ 賞受賞)
- (3) Synthesis of a 1-Aryl-2,2-chlorosilyl(phospha)silene Coordinated by an N-Heterocyclic Carbene, Kyri, A. W.; Majhi, P. K.; Sasamori, T.; Agou, T.; Nesterov, V.; Guo, J.-D.; Nagase, S.; Tokitoh, N.; Streubel, R. *Molecules*, **2016**, 21, 1309-1318. [doi: 10.3390/molecules21101309]
- (4) Reaction of a Diaryldigermyne with Ethylene, Sasamori, T.; Sugahara, T.; Agou, T.; Sugamata, K.; Guo, J.-D.; Nagase, S.; Tokitoh, N. *Chem. Sci.* **2015**, 6, 5526-5530. [doi: 10.1039/C5SC01266J]
- (5) Synthesis and Characterization of a 1,2-Digermabenzene, Sasamori, T.; Sugahara, T.; Agou, T.; Guo, J.-D.; Nagase, S.; Streubel, R.; Tokitoh, N. *Organometallics* **2015**, 34, 2106-2109. [doi: 10.1021/om501204u]

[学会発表](計 6 件)

- (1) 日本化学会第 97 春季年会、「ビス(フェロセニル)ゲルミレンの構造とその性質」, 口頭発表、2017 年 3 月 18 日 (慶応義塾大学 (神奈川県、横浜市))
- (2) 第 43 回有機典型元素化学討論会、「ビスフェロセニルゲルミレンの合成と構造」, 口頭発表、2016 年 12 月 10 日 (仙台市民会館 (宮城県、仙台市))
- (3) 27th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC-27),

“ π -d Electron Communications between Two Bulky Ferrocenyl Groups and Bridging Double-bond of Heavier Group 15 Elements”, Sasamori, T.; Sakagami, M.; Niwa, M.; Suzuki, Y.; Tokitoh, N., 口頭発表、2016年6月18日(メルボルン(オーストラリア))

- (4) *The 70th Fujihara Seminar (International Symposium on New Development of Physical Organic Chemistry: Construction of Chemical Principles Determining Structures, Reactions, and Properties)*, “Structure and Reactions of Ferrocenyl-substituted Chlorogermylenoid”, Sasamori, T.; Suzuki, Y.; Guo, J.-D.; Nagase, S.; Tokitoh, N., 口頭発表、2016年4月19日(福岡(日本))
- (5) 日本化学会第96春季年会、「かさ高いフェロセニル基を有するクロロゲルミレノイドの反応性」, 口頭発表、2016年3月25日(同志社大学(京都府、京田辺市))
- (6) 第42回有機典型元素化学討論会、「フェロセニル置換クロロゲルミレノイドの合成・構造・性質」, 口頭発表、2015年12月3日(名古屋大学(愛知県、名古屋市))

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://oec.kuicr.kyoto-u.ac.jp/~sasamori/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

笹森 貴裕 (SASAMORI, Takahiro)

京都大学・化学研究所・准教授

研究者番号：70362390

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし

(4) 研究協力者 なし