

令和 3 年 6 月 1 日現在

機関番号：12102

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22188

研究課題名(和文) 資源活用のための超求電子性ケイ素二価化学種の創製

研究課題名(英文) Creation of Highly Electrophilic Divalent Silicon Species for Small Molecules Activation

研究代表者

笹森 貴裕 (Sasamori, Takahiro)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：70362390

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：極めて高い求電子性を有するケイ素二価化学種「超求電子性シリレン」の創製に挑んだ。二価ケイ素上の置換基としてフェロセニル基を導入し、置換基の電気化学的な酸化により、シリレンの求電子性を究極まで高めることが期待できる。本研究において、フェロセニル基に加え、目的とするシリレンの安定化に必要な立体保護能を有するフェロセニル基を導入したビス(フェロセニル)ジクロロシランを合成した。シクロヘキセン共存下でこれを還元することで、対応するSi-C-C三員環化合物を安定な化合物として合成・単離することに成功した。これは、温和な条件下でシリレンを発生する等価体として機能することを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

窒素や二酸化炭素など豊富な資源を変換するための小分子変換触媒開発は世界的な重要課題である。加えて、稀少元素に替えて豊富な元素を活用する元素資源問題も重要視されている。開発に成功した、鉄とケイ素からなるビス(フェロセニル)シリレンは、豊富元素による小分子変換触媒として期待できる新物質である。今後、本研究を基盤として、電気化学的な酸化還元によりこのシリレンの反応性を制御し、超求電子性シリレンへと展開できれば、資源問題に対する解決の糸口となり得る。「シリレンの酸化還元による反応性制御」という反応設計は一般性の高い反応原理となり、これが確立すれば様々な分子変換反応に適用でき、波及効果は大きい。

研究成果の概要(英文)：The final goal of this research project is the creation of a super-electrophilic silylene, which is a divalent silicon species with extremely high electrophilicity due to its vacant p-orbital and cationic charge. It can be expected the introduction of ferrocenyl groups towards the silylene moiety could afford the Redox-controllable electrophilicity depending on the electrochemical properties of the ferrocenyl moieties. During the course of this project, we have succeeded in the synthesis of a sterically demanding bis(ferrocenyl)dichlorosilane, which would be kinetically protected in order to exist as a monomeric silylene. The reduction of the dichlorosilane with sodium afforded the corresponding silirane derivative, having Si-C-C three-membered ring skeleton. It was found that the obtained silirane could work as a suitable precursor of the corresponding bis(ferrocenyl)silylene under mild conditions.

研究分野：有機元素化学

キーワード：元素資源 フェロセン シリレン ケイ素 求電子性 酸化還元 小分子変換

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

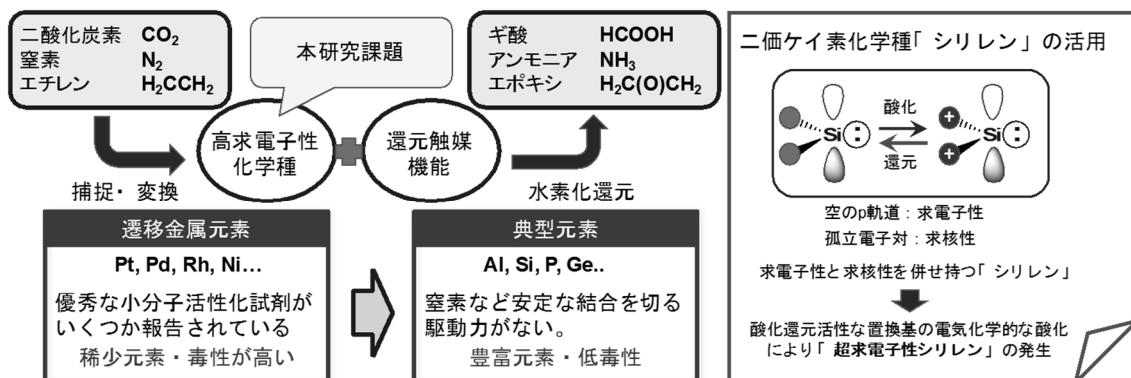
1. 研究開始当初の背景

窒素および二酸化炭素などの変換反応開発は、資源・環境問題をはじめとする様々な領域から有機化学分野に対する国際的な重要課題である。これら資源活用につながる小分子変換反応は、これまで適切な遷移金属触媒開発によりいくつか達成されている。しかし、遷移金属元素のほとんどは稀少元素であり、元素枯渇問題の観点から、豊富元素での代替が求められている。一方、高周期典型元素低配位化学種(多重結合やカルベン類縁体)の高い反応性を活かした小分子活性化反応について、研究代表者を含む国内外の研究者により報告されている⁽¹⁾ものの、窒素など強い結合を有する小分子活性化は未だ重要な課題である。ケイ素二価化学種シリレンは、豊富元素であるケイ素の活性種であり、空の p 軌道と孤立電子対に由来する、求電子性と求核性を併せもつため、小分子変換試剤として期待されている。豊富元素であるケイ素を用いて、究極の求電子性化学種を創製すれば、窒素や二酸化炭素の資源物質への変換反応開発へとつながる重要な知見が得られる。

2. 研究の目的

有機化学研究において、二酸化炭素や窒素などありふれた小分子を活性化し、次ぐ水素化によりギ酸やアンモニア、ヒドラジンなど有用な資源物質へと高効率で変換する「小分子変換反応開発」が重要視されており、資源・環境問題をはじめとする諸領域から国際的な重点課題とされている。これらの小分子変換反応は、これまで適切な遷移金属触媒・配位子の探索・開発によりいくつか達成されている。しかし、遷移金属元素のほとんどは稀少元素であり、持続社会実現のためには豊富元素での代替が求められている。しかし、ケイ素やアルミニウムなど、豊富に存在する高周期典型元素について、小分子変換反応という観点での研究は、Lewis 酸や Lewis 塩基としての利用にとどまり、革新的な反応開発は進んでいない。これは、典型元素化合物の高い安定性ゆえ、他の小分子を変換するだけの駆動力が得られないためである。

小分子変換反応の触媒の要件として(1)小分子の強い結合を切る「高い反応性」と(2)小分子変換後に触媒に戻る「高い安定性」という、「反応性と安定性」の二面性を併せ持つ必要がある。本研究課題では、典型元素による小分子変換反応開拓の挑戦的な一歩として、窒素や二酸化炭素、エチレンなど資源となりうる安定小分子の強固な結合を切断する、「著しく高い求電子性」を持つ典型元素化合物の創製を目的とする。ケイ素二価化学種であるシリレン(R_2Si , R = 有機置換基)は、一般的に単離困難な化学種であるほど高い求電子性をもつが、それでも窒素や二酸化炭素の結合切断は困難である。そこで、シリレンの求電子性を電気化学的な酸化還元で制御し、酸化により求電子性を究極まで高めた「シリレンジカチオン種」の創製と、その求電子性の評価、資源活用のための小分子変換反応への活用を目指す。シリレンの電気化学的な酸化還元により反応性を制御する、という観点で精密な分子設計を行うことで課題に挑戦し、(i) 豊富元素の活用、(ii) 従来にない革新的な反応設計、(iii) 電気化学と反応化学の融合、の3つの点に重点を置き、稀少な遷移金属元素を用いることなく、二酸化炭素や窒素を活性化できる「超求電子性シリレン」の合成を目的とする。



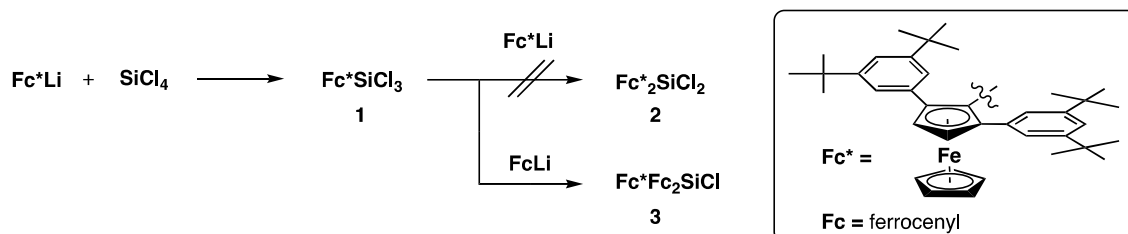
3. 研究の方法

豊富元素であるケイ素の二価化学種「シリレン」を基本骨格とした。これまで合成されているシリレンとは異なり、シリレンのケイ素上の置換基として、かさ高いフェロセニル基を導入し、フェロセニル基の電気化学的な酸化により、シリレンの求電子性を究極まで高めたシリレンジカチオン種を創製する。すなわち、シリレン本来の求電子性・求核性を、電気化学的な酸化・還元により制御することを着想した。ビス(フェロセニル)シリレン⁽²⁾の酸化・還元による求電子性変化を、ホスフィンやニトリルなどの配位挙動をもとに明確化する。電気化学的な反応条件を

精査した上で、最終的に窒素や二酸化炭素の活性化反応を実践する。

4. 研究成果

酸化還元による反応性制御可能なシリレンとして期待できる「ビス(フェロセニル)シリレン」を合成するためには、高い反応性をもつ二価ケイ素中心を立体的に保護する必要がある。そこで、立体保護能を有するフェロセニル基として、既に我々のグループで設計し、大量合成法を確立している Fc*基 (2,5-bis(3,5-di-*t*-butylphenyl)-1-ferrocenyl group, 図参照) を用いることとした。

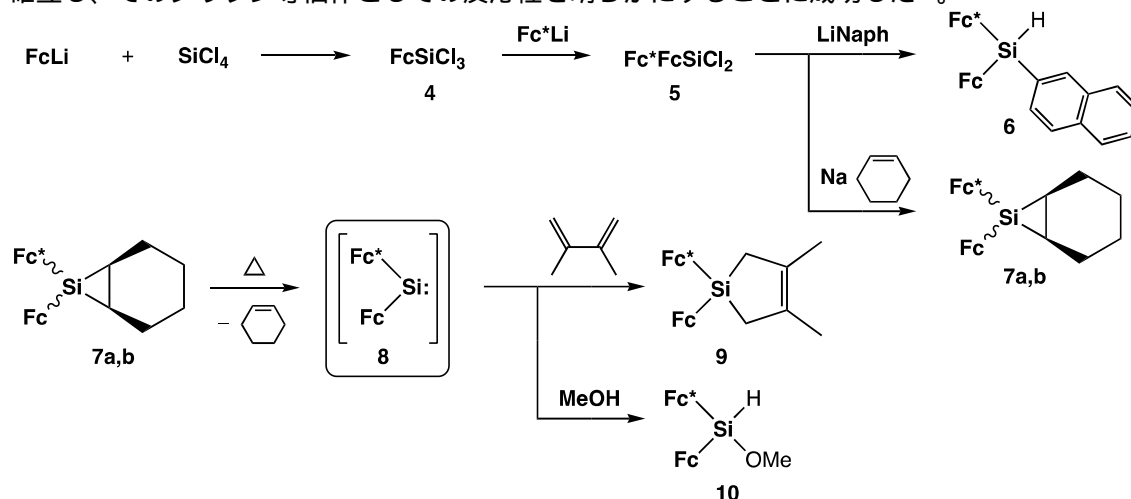


まずは、シリレン前駆体としてビス(フェロセニル)ジクロロシラン **2** を合成することとした。既に合成法が報告されている Fc*Li に対し、SiCl₄ を作用させ、対応するフェロセニルトリクロロシラン **1** を合成した。これに対し、Fc*Li を作用させたが、**2** は得られなかった。これは立体障害のためと考え、**1** に対しフェロセニルリチウム (FcLi) を作用させたところ、今度は過剰な置換反応が進行し、二つのフェロセニル基が導入された **3** が得られた。

そこで次に、合成法が知られている FcSiCl₃ を別途調整し、これに対し、Fc*Li を反応させたところ、ビス(フェロセニル)ジクロロシラン **5** を合成・単離することに成功した。こうして得られた **5** に対し、リチウムナフタレニドを用いた還元反応を行ったところ、目的とするビス(フェロセニル)シリレン **8** がナフタレンの C-H 結合に挿入したと考えられる化合物 **6** が得られた。一方、**5** に対し、シクロヘキセン存在下でナトリウムを用いた還元反応を行ったところ、シリレン **8** がシクロヘキセンと[1+2]付加環化反応して生じたと考えられるシリレン **7a,b** が立体異性体混合物として得られた。

各種捕捉反応やスペクトル測定等の結果から、**7a,b** がは温和な条件でシリレン **8** を再生することがわかり、温和な条件でのビス(フェロセニル)シリレン等価体として機能することがわかった。実際 **7a,b** をジメチルプタジエンやメタノール存在下で加熱したところ、対応する付加体 **9** や **10** がそれぞれ生じることが分かった。

酸化還元によりビス(フェロセニル)シリレン **8** の反応性を制御することは達成できていないが、空気中でも保存可能なビス(フェロセニル)シリレン **8** の等価体である **7a,b** の合成法を確立し、そのシリレン等価体としての反応性を明らかにすることに成功した⁽³⁾。



< 引用文献 >

- (1) Fujimori, S.; Inoue, S. Small Molecule Activation by Two-Coordinate Acyclic Silylenes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 3131–3142. など
- (2) ビス(フェロセニル)ゲルミレンの例: Suzuki, Y.; Sasamori, T.; Guo, J.-D.; Tokitoh, N. A Redox-Active Bis(ferrocenyl)germylene and Its Reactivity. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 364–368.
- (3) Pan, Y.; Morisako, S.; Aoyagi, S.; Sasamori, T. Generation of Bis(ferrocenyl)silylenes from Siliranes. *Molecules* **2020**, *25*, 5917.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Barik Tulasi, Ghosh Avishek, Mishra Abtar, Dhiman Rohan, Sasamori Takahiro, Chatterjee Saurav	4. 巻 908
2. 論文標題 Bioactive 1,1 -unsymmetrical bi-functional ferrocenyl compounds using a novel solvent free one pot multicomponent reaction method	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Organometallic Chemistry	6. 最初と最後の頁 121095 ~ 121095
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jorganchem.2019.121095	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Fukazawa Mizuki, Takahashi Fumiya, Nogi Keisuke, Sasamori Takahiro, Yorimitsu Hideki	4. 巻 22
2. 論文標題 Reductive Difunctionalization of Aryl Alkenes with Sodium Metal and Reduction-Resistant Alkoxy-Substituted Electrophiles	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 2303 ~ 2307
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.0c00490	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Pan Yang, Morisako Shogo, Aoyagi Shinobu, Sasamori Takahiro	4. 巻 25
2. 論文標題 Generation of Bis(ferrocenyl)silylenes from Siliranes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 5917 ~ 5917
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules25245917	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 2件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 潘楊、笹森貴裕
2. 発表標題 ビス(フェロセニル)シリレンの合成検討
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yang Pan, Takahiro Sasamori
2. 発表標題 Attempted Synthesis of a Bis(ferrocenyl)silylene
3. 学会等名 19th International Symposium on Silicon Chemistry (ISOS-2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 Takahiro Sasamori
2. 発表標題 Formation of 1,2- and 1,4-Disilabenzenes
3. 学会等名 The 7th Asian Silicon Symposium (ASiS-7), Singapore (Nanyang Technological University) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takahiro Sasamori
2. 発表標題 Small-molecules-activation by the 1,2- and 1,4-Digermbenzenes
3. 学会等名 International Conference on the Coordination and Organometallic Chemistry of Germanium, Tin and lead (ICCOC-GTL-16) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森迫祥吾、野呂幸佑、笹森貴裕
2. 発表標題 5H-ジベンゾゲルモール-5-イリデン誘導体の発生
3. 学会等名 第47回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

https://www.chem.tsukuba.ac.jp/~sasamori_lab/index.html

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------