

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 20 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22550037

研究課題名（和文）14族元素を含む新規アトラン型分子の合成と特異な電子系の発現

研究課題名（英文）Synthesis of Atrane-type Molecules including Group 14 Elements and Their Unique Electronic Systems

研究代表者

河内 敦 (KAWACHI ATSUSHI)

広島大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：70260619

研究成果の概要（和文）：

トリス[*o*-(フルオロジメチルシリル)フェニル]ゲルミルポタシウムを対応するベンゾシラゲルマシクロブテンの Ge-Si 結合を KF で切断することにより合成した。ゲルミルポタシウムとジメチルクロロシランとの反応により、ジメチルシリルゲルマンを得た。

また、*o*-(フルオロジメチルシリル)フェニルリチウムと SiCl₂-カルベン錯体との反応では、[*o*-(フルオロジメチルシリル)フェニル]クロロシリレン-カルベン錯体が得られた。

研究成果の概要（英文）：

Tris[*o*-(fluorodimethylsilyl)phenyl]germylpotassium was prepared by cleavage of the Si-Ge bond in the corresponding benzosilagermacyclobutene with KF. Reaction of the germylpotassium with dimethylchlorosilane afforded the dimethylsilylgermane.

Reaction of [*o*-(fluorodimethylsilyl)phenyl]lithium with a SiCl₂-carbene complex provided a novel {[*o*-(fluorodimethylsilyl)phenyl]chlorosilylene-carbene} complex.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2011年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2012年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：14族元素，アトラン分子，ラジカル，半結合，スピン挙動

1. 研究開始当初の背景

研究代表者らは、自らが合成したトリス[*o*-(フルオロジメチルシリル)フェニル]ゲルミルポタシウムが、アトラン型分子合成の優れた前駆体となることに着目した。アトランは三つの五員環からなる環状分子であり、中心原子は窒素原子の渡環型配位を受けることで三方両錐構造をとる。アトランはその特異な構造に由来する興味深い反応性や電子状態を示すことが知られている。近年、川島(東大)らは、三つの酸素原子がエクアトリアル位に、一つの炭素原子がアピカル位に位置するカルバシラトランの合成に成功し、水分子との特異な錯形成を報告している。研究代表者らの標的化合物は、電気陽性なケイ素原子がエクアトリアル位に位置するという点で従来のアトランおよび川島らの系と対照的であり、その反応性に興味をもたれる。

2. 研究の目的

2つの典型元素・金属が *o*-フェニレン骨格で連結された *o*-ジメタラベンゼン化合物は、2つの原子が空間的に近い位置に固定されることから、その構造に由来する特異な反応性・物性が期待される。しかし、汎用性の高い効率的な合成法は未だに限られている。本研究では、研究代表者らが開発した *o*-(フルオロシリル)フェニルメタル化合物を **building block** として、*o*-ジメタラベンゼン骨格が集積した 14 族元素化合物の構築をおこなう。その構造に由来する特異な反応性および電子状態の発現を検討する。

3. 研究の方法

(1) トリアリールゲルマニウム化合物の合成
ベンゾシラゲルマシクロブテンの GeSi 結合を KF で切断することで、トリス[*o*-(フルオロジメチルシリル)フェニル]ゲルミルポタシウムを合成する。または、*o*-(フルオロシリル)フェニルリチウムと HGeCl₃ との反応によりヒドロゲルマンを合成し、立体的にかさ高い塩基である金属アミドを作用させることでゲルミルポタシウムを合成する。

(2) ゲルミルポタシウムを一電子酸化することによりゲルミルラジカル種を発生させる。

(3) ゲルミルポタシウムと ECl₄ (E = Si, Ge,

Sn) との反応を鍵反応として、アトラン型 14 族元素化合物を合成する。

(4) アトラン型 14 族元素化合物の酸化還元挙動を調べる。

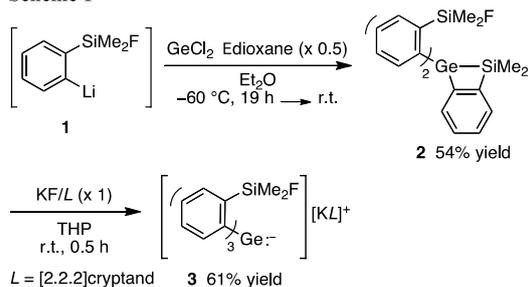
(5) 上述のトリス[*o*-(フルオロジメチルシリル)フェニル]ゲルミルポタシウムのケイ素類似体およびその誘導体の合成を検討する。また、それらの酸化還元挙動を調べる。

4. 研究成果

本研究では、当研究室において開発された活性種トリス[*o*-(フルオロジメチルシリル)フェニル]ゲルミルポタシウムおよび *o*-(フルオロジメチルシリル)フェニルリチウムを **building block** として用いることで、新規トリアリールゲルマニウムおよびケイ素化合物の構築を検討した。

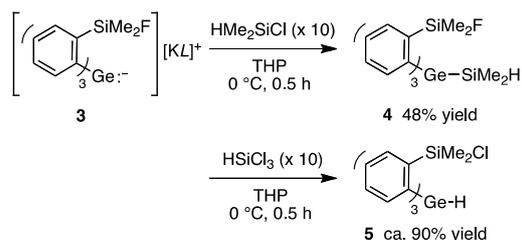
(1) トリアリールゲルマニウム化合物の合成
(1-1) *o*-ブromo(フルオロジメチルシリル)ベンゼンに Et₂O 中、-78 度で *tert*-BuLi を作用させ、*o*-(フルオロジメチルシリル)フェニルリチウム **1** を生成させた。これに 0.5 モル量の GeCl₂ · dioxane を加えて -60 度で 19 時間反応させることで、ベンゾシラゲルマシクロブテン **2** を得た (Scheme 1)。これに [2.2.2]cryptand 存在下、KF を作用させることで Ge-Si 結合を切断し、トリス[*o*-(フルオロジメチルシリル)フェニル]ゲルミルポタシウム **3** を合成した。

Scheme 1



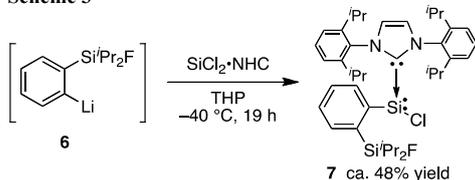
(1-2) テトラヒドロピラン中、0 度でゲルミルポタシウム **3** に過剰量のジメチルクロロシランを反応させた後、生成物をヘキサンから再結晶することにより、ジメチルシリルゲルマン **4** を得た (Scheme 2)。一方、ゲルミルポタシウム **3** とトリクロロシランとの反応では、予想に反してケイ素上のフッ素原子が塩素原子に置換されたヒドロゲルマン **5** が得られた。

Scheme 2



(1-3) ゲルミルポタシウムのケイ素類似体であるシリルポタシウムの合成を検討した。SiCl₂-カルベン錯体と *o*-(フルオロジイソプロピルシリル)フェニルリチウム **6** との反応では、[*o*-(フルオロジイソプロピルシリル)フェニル]クロロシリレン-カルベン錯体 **7** が得られた (Scheme 3)。

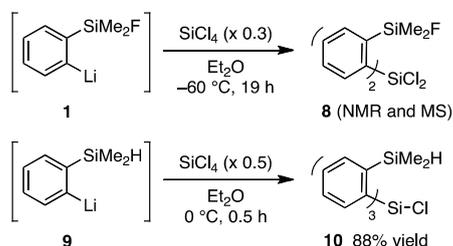
Scheme 3



(2) トリアリールケイ素化合物の合成

o-(フルオロジメチルシリル)フェニルリチウム **1** に対して 0.3 モル量の SiCl₄ を Et₂O 中-60 度で 19 時間反応させた。¹H NMR スペクトルと質量分析から、ビス[*o*-(フルオロジメチルシリル)フェニル]ジクロロシラン **8** の生成を確認した (Scheme 4)。次に *o*-(ジメチルシリル)フェニルリチウム **9** と SiCl₄ との反応を検討した。生成物をヘキササンから再結晶することにより、トリス[*o*-(フルオロジメチルシリル)フェニル]クロロシラン **10** を単離した。これは芳香環のオルト位に官能性シリル基を有するトリアリールケイ素化合物の初めての合成例となった。

Scheme 4



オルト位にヘテロ原子置換基を有するトリアリールケイ素化合物は、ドナー部位が中心原子に配位可能であることから、その構造および反応性に興味をもたれる化合物群で

ある。しかし、官能性シリル基を有する化合物は合成例がきわめて少なく、本研究の成果は、その合成法に関して有用な知見を与えるものである。

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 7 件)

1. Atsushi Kawachi, Takuya Teranishi, Takuma Deguchi, Yohsuke Yamamoto, "Counter-Cation Effect on Reactivity of *o*-(Fluorodimethylsilyl)phenyl Anion", *Heteroatom Chem.* **2013**, 24, 1, 53-57. (査読有)
2. Atsushi Kawachi, Hiroshi Morisaki, Norimasa Nishioka, Yohsuke Yamamoto, "Intramolecular H-Ar Ligand Exchange between Silicon and Boron: Functionality Transfer of Si-H to B-H", *Chem. Asian J.* **2012**, 7, 546-553. (査読有)
3. László Könczöl, Atsushi Kawachi, Dénes Szieberth, "Mechanism of Dehydrogenative Condensation of (*o*-Borylphenyl)hydrosilanes with Methanol", *Organometallics* **2012**, 31, 1, 120-126. (査読有)
4. Atsushi Kawachi, Saori Nagae, Yasuhiro Onoue, Osamu Harada, Yohsuke Yamamoto, "Ortho Magnesiumation of Boron-substituted Benzenes by Using (TMP)₂Mg", *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 29, 8005-8008. (査読有)
5. Atsushi Kawachi, Hiroshi Morisaki, Atsushi Tani, Masatoshi Zaima, Yohsuke Yamamoto, "Reaction of *o*-(HSiR₂)(BMe₂)C₆H₄ with a Fluoride Ion: Fluoride Attack at Silicon and Hydride Transfer from Silicon to Boron to Form F-Si...H-B Interaction", *Heteroatom Chem.* **2011**, 22, 3/4, 471-475. (査読有)
6. Atsushi Kawachi, Hiroshi Morisaki, Masatoshi Zaima, Takuya Teranishi, Yohsuke Yamamoto, "Synthesis and Structures of *o*-(Dihydrosilyl)- (dimesitylboryl)benzenes", *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 2167-2171. (査読有)
7. Atsushi Kawachi, Koji Machida, and Yohsuke Yamamoto, "Synthesis, structure and reactions of triarylgermeryl anion with ambiphilic character", *Chem. Commun.* **2010**, 46, 1890-1892. (査読有)

[学会発表] (計 15 件)

1. 廣藤龍哉, 河内敦, 山本陽介, ケイ素官能性ジベンゾシラボリンの合成と反応, 日本化学会第 93 春季年会, 2013 年 3 月 22-25 日, 立命館大学 (滋賀県草津市) .
2. Tatsuya Hirofuji, Hiroshi Morisaki, Atsushi Kawachi, Yohsuke Yamamoto, "Formation, Structures and Reactions of Silicon-Functionalized Dibenzosilaborins", 4th Asian Silicon Symposium, October 21-24, 2012, Tsukuba, Japan.
3. 河内敦, H-Ar 交換反応および B-H/C-H 脱水素化によるジベンゾシラボリンの合成と反応, 有機合成化学協会中国四国支部第 28 若手化学道場, 平成 2012 年 9 月 7-8 日, 島根県立青少年の家 (島根県出雲市) .
4. Atsushi Kawachi, Hiroshi Morisaki, Tatsuya Hirofuji, Yukihiro Ueki, Yohsuke Yamamoto, "Formation, Structures, and Reactions of Dibenzosilaborins", The 10th International Conference on Heteroatom Chemistry, May 20-25, 2012, Uji, Kyoto, Japan.
5. 河内敦, ケイ素-水素結合およびケイ素-フッ素結合の反応性制御と新規 14 族元素化合物の合成, 有機合成化学協会中国四国支部第 67 パネル討論会, 2012 年 5 月 19 日, 広島大学理学部 (広島県東広島市) .
6. 廣藤龍哉, 河内敦, 山本陽介, ケイ素官能性ジベンゾシラボリンの合成, 構造および反応, 日本化学会第 92 春季年会, 2012 年 3 月 25-28 日, 慶応大学 (神奈川県横浜市) .
7. 植木幸広, 河内敦, 山本陽介, 分子内 B-H/C-H 脱水素化による含ホウ素環状化合物の合成, 日本化学会第 92 春季年会, 2012 年 3 月 25-28 日, 慶応大学 (神奈川県横浜市) .
8. 河内敦, 森崎宏, 山本陽介, ケイ素原子とホウ素原子との間の水素-アール基交換反応についての理論的研究, 第 58 回有機金属化学討論会, 2011 年 9 月 7-9 日, 名古屋大学 (愛知県名古屋市) .
9. Atsushi Kawachi, Hiroshi Morisaki, Yohsuke Yamamoto, "H-Ar Ligand Exchange between Silicon and Boron in *o*-(Hydrosilyl)-(diarylboryl)benzenes and Subsequent Intramolecular Cyclization: Formation of Dibenzosilaborins", 16th International Symposium on Silicon Chemistry, August 14-18, 2011, Hamilton, Ontario, Canada.
10. 河内敦, 長江沙織, 原田理, 山本陽介, ホウ素原子置換ベンゼンのオルトマグネシオ化反応: オルトマグネシオ体の X 線結晶構造解析, 2011 年 3 月 26-29 日, 日本化学会第 91 春季年会, 神奈川大学 (神奈川県横浜市) .
11. 森崎宏, 河内敦, 山本陽介, *o*-ヒドロシリル(ボリル)ベンゼンの分子内環化によるジベンゾシラボリンの合成, 日本化学会第 91 春季年会, 2011 年 3 月 26-29 日, 神奈川大学 (神奈川県横浜市) .
12. 石部徹, 河内敦, 山本陽介, 二つのホスホニウムメチリドを分子内炭素配位子とする 5 配位ケイ素化合物の合成研究, 第 37 回有機典型元素化学討論会, 2010 年 11 月 25-27 日, 室蘭市民会館 (北海道室蘭市) .
13. 河内敦, *o*-(フルオロシリル)フェニルメタル化合物の合成・構造・反応, 第 14 回ケイ素化学協会シンポジウム, 2010 年 11 月 19-20 日, ニューウェルシティ-湯河原 (静岡県熱海市) .
14. 森崎宏, 河内敦, 山本陽介, *o*-ジヒドロシリル(ジメシチルボリル)ベンゼンの合成と反応, 第 57 回有機金属化学討論会, 2010 年 9 月 9-11 日, 中央大学 (東京都八王子市) .
15. Atsushi Kawachi, Saori Nagae, Yasuhiro Onoue, Yohsuke Yamamoto, "Ortho Magnesianation of Boron-substituted Benzenes Using (TMP)₂Mg", 9th International Symposium on Carbanion Chemistry, July 20-24, 2010, Florence, Italy.

[その他]

ホームページ等

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/hetero2/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

河内 敦 (KAWACHI ATSUSHI)

広島大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号 : 70260619

(2)研究分担者

該当無し ()

研究者番号 :

(3)連携研究者

該当無し ()

研究者番号 :