

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 6 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410044

研究課題名(和文) 含ケイ素デヒドロアヌレン類の構築とその芳香族性・反芳香族性

研究課題名(英文) Construction of Silicon-containing Dehydroannulenes and Their Aromaticity and Antiaromaticity

研究代表者

水畑 吉行 (MIZUHATA, Yoshiyuki)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：30437264

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：目的分子である含ケイ素デヒドロアヌレンの基本部分構造となる環状シス型ジアルキニルジシレン(ケイ素間二重結合化合物)が未知であるため、その効率的な構築法開発を指向して種々の検討を行った。

ジシレン部位の構築法として架橋された二つのジハロシランを持つ分子の還元を用いたところ、ケイ素上に修飾可能な水素置換基を有する含ジシラン10員環の合成・単離に成功し、その構造・性質を明らかにした。また別のジシレン構築法として、トリシランからの光反応によるジシラン脱離法も検討した。その結果、期待に反して、ジシランの脱離ではなく、エチニルシランの脱離反応が進行し、目的とするジシレンには至らないことが判明した。

研究成果の概要(英文)：In order to establish the effective method of constructing the cyclic cis-dialkynyl disilene moiety, the reductive coupling of ethynyl dichlorosilane units and disilane elimination from (2-ethynyl)trisilane units, whose silane units were linked by alkylene or silylene tethers, were performed. The former reaction afforded the 10-membered cyclic disilane, which has hydrogen atoms, convertible substituent, on each silicon atom. The latter one unexpectedly resulted in the elimination of ethynylsilane.

研究分野：有機元素化学

キーワード：ケイ素 芳香族性 反芳香族性 デヒドロアヌレン

1. 研究開始当初の背景

芳香環の構成原子の一部を炭素以外の原子で置き換えた化合物、すなわちヘテロ芳香族化合物については、炭素との違いがどのような性質・芳香族性の変化として発現するかに関心が持たれ、古くから活発に研究がされてきた。特に、炭素と同じ 14 族の高周期元素(Si, Ge, Sn, Pb)で置き換えた形の含高周期 14 族元素芳香族に関しては、炭素系との比較の観点から実験・理論の両面において数多くの研究がなされてきた。しかし、これらは非常に高反応性の化学種であり通常の条件下では合成・困難であったため、安定な化合物としての合成・単離例はほとんどなく、その基本的な構造・性質は解明されていなかった。

それに対し、我々はこれまでに独自に開発したかさ高い芳香族置換基を立体保護基として用いることで、高周期 14 族元素(Si, Ge, Sn)を環構成元素として含むベンゼン系芳香族化合物群を初めての安定な化合物として合成・単離することに成功してきた[*Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 86., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1050.等]。また、非ベンゼン系芳香族化合物として、高周期 14 族元素を含む 2 π 系シクロプロペニウムカチオン[*Sekiguchi, A. et al. J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9978.他]、6 π 系シクロペンタジエニルジアニオン[*Saito, M. et al. Science* **2010**, *328*, 339.他]等の合成・単離例が多数報告され、その芳香族性についての議論が活発に行われている。

しかし、「芳香族性」という概念そのものの定義が明確ではなく、ケイ素等の高周期元素を含む芳香族化合物においても、その芳香族性を分子の平面性等、炭素の系との類似性で議論することが多い。しかし、そもそもケイ素を含む二重結合(多重結合)は非平面な場合があるなど、炭素の系で一般的に観測される性質から、その芳香族性を評価することはできない。実際に近年では、反芳香族性 4 π 化合物であるシクロブタジエンのケイ素類縁体が炭素の系とは異なる菱形構造を有し、非芳香族とみなせること[*Tamao, K. et al. Science* **2011**, *331*, 1306.], ヘキサシラベンゼンの異性体において、Si(II), Si(IV)と異なる原子価のケイ素原子による新奇な 6 π 電子芳香族性の存在が示唆されること[*Scheschkewitz, D. et al. Science* **2010**, *327*, 564.]など、高周期元素の導入によって従来の芳香族化合物の理解を超えた化合物群も種々合成されてきている。

このように、含ケイ素芳香族化合物の化学は近年著しい進展を遂げているが、その対象は全て 6 π 電子系以下の環状骨格を基盤とし、かつそのほとんどが「芳香族性」化合物であり、「反芳香族性」に対する知見は全くない。電子の授受による芳香族性/反芳香族性の変換も試みられているが、これまでの小員環骨格では、電荷を持つ場合対イオンと多点で強く相互作用するため、環に大きな構造変換が生じたり、環本来の電子状態を明確化する

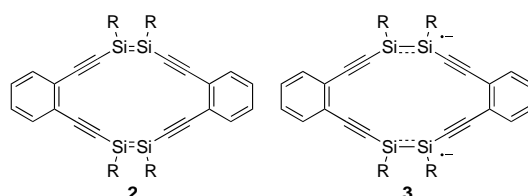
ことが困難といった問題がある。剛直な大環状分子を構築できれば対イオンとの多点相互作用を弱めることができると考えられるが、より高次の電子系までも含めた含ケイ素芳香族・反芳香族性(シラアロマティシティー)に関しての包括的な理解は全くされていない。これは、低配位ケイ素を含む大環状骨格の選択的構築方法が確立されていないことが原因である。

2. 研究の目的

筆者は、若手研究(B)(平成 21~23 年度)において、ケイ素-ケイ素間二重結合化合物(ジシレン)に対して、これまでに導入実績のないアルキニル基を二つ導入した(E)-1,2-ジアルキニルジシレン類 **1** を安定な化合物として合成・単離することに成功し、その構造・性質を明らかにしてきた[*Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4402.]。

本来、ジシレン部位は極めて反応活性であり、容易に多量化反応が進行するが、立体保護基の導入によって安定化を施している。その結果、ケイ素および炭素の価電子軌道サイズの違いにもかかわらず、ジシレン部位とアルキン部位には明確な共役が見られ、ジシレン部位を共役系に組み込む際のリンカーとしてアルキンが活用できる事が示唆された。

この結果を踏まえ、ジアルキニルジシレン部位を環状に連結したケイ素置換デヒドロアヌレン類を構築できれば、その芳香族・反芳香族性を評価可能できる剛直な高次 π 共役系分子となり得ると着想した。特に、ペンタデヒドロ[16]アヌレンのケイ素類縁体 **2** は、16 π 電子系とでありヒュッケル則に従えば反芳香族分子であるが、ジシレン部位のかわりにケイ素-ケイ素間飽和結合であるジシランを有する分子が既知[*Mochida, K. et al. Chem. Lett.* **2008**, *37*, 20.]であることから、類似の合成手法の活用によりアプローチ可能であると考えられる。また当該化合物のジシレン部分はオレフィンに比べ還元されやすく、さらに二電子還元による 18 π 電子系に芳香族安定化の寄与が存在するならば、その駆動助力も合わせ容易に 18 π 電子系 **3** へ誘導できるのではないかと着想した。16 π , 18 π 電子系に対して、その構造、物性、反応性の違いを明確にし、高次 π 電子系芳香族化合物に対するケイ素置換効果を明らかにする。これら一連の研究を通じ、含ケイ素芳香族化合物における「芳香族性」の再定義と「芳香族性」そのものについての考え方の確立を達成したいと



考えた。

すなわち、

- ・16 π 反芳香族性含ケイ素デヒドロアヌレン2の合成手法の確立
 - ・2の電子受容能の評価と化学的還元による18 π 電子系3の創出
 - ・16 π ・18 π 電子系における反応性(特に錯形成能)の評価
 - ・ベンゾ縮環部への置換基導入およびより高周期の14族元素(ゲルマニウム・スズ)への変換による電子状態制御
- に関して検討を行う。

3. 研究の方法

含ケイ素デヒドロアヌレン類の合成法の確立およびデヒドロアヌレン骨格中におけるジシレン部位の電子的効果の評価を目的とし、ペンタデヒドロ[16]アヌレンの二つの二重結合をケイ素-ケイ素二重結合(ジシレン)に置き換えた化合物2の合成の合成にあたり、まず、ジシレン部分を一つのみ有する分子において、未知であるシス型のジエチルジシレンを効率的に合成する手法を開拓する。その後確立した手法を2の合成に適用する。

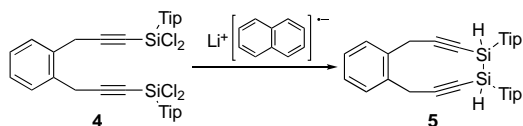
得られた化合物群に関しては物性・構造を実験化学・理論化学の両面から詳細に解明する。実験的には、その芳香族性解明の観点から以下の点を明らかにする。

- ・NMR測定による環電流の発現の有無
- ・X線結晶構造解析による結合交替の有無、中心環構造の平面性

4. 研究成果

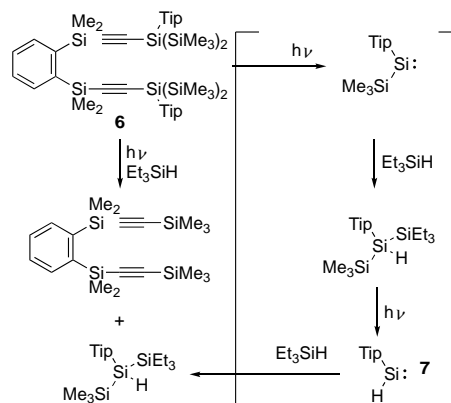
まず、目的分子である含ケイ素デヒドロアヌレンの基本部分構造となる環状シス型ジシレン(ケイ素間二重結合化合物)が未知であるため、その効率的な構築法開発を指向して種々の検討を行った。

はじめに、ジシレン部位の構築法としてジハロシランの還元を用いることとし、二つのジクロロシラン部がエチニルを介して架橋された分子4の還元を行った。その結果、ケイ素上に修飾可能な水素置換基を有する含ジシラン10員環5の合成・単離に成功し、その構造・性質を明らかにした。5はシス型・トランス型が生成し、それぞれを単離、X線結晶構造解析に成功した。またその電子状態を理論計算の手法を用いて検証したところ、10員環全体に広がった軌道が見出され、本骨格が効果的な π 電子系拡張に有効であることがわかった。



また別のジシレン構築法として、トリシランからの光反応によるジシラン脱離法も検討した。

前駆体となる二つのトリシラン部位がエチニルを介して架橋された分子6を合成し、その光反応を行った。その結果、期待に反して、ジシランの脱離ではなく、エチニルシランの脱離反応が進行し、目的とするジシレンには至らないことが判明した。一方、エチニルシランの脱離によって発生するケイ素二価化学種シリレンの発生はヒドロシランによる捕捉反応によって確認し、その一次捕捉体が反応条件下再度ジシラン脱離を受け、ヒドロシリレン7が比較的高効率で発生することを見出した。ヒドロシリレンは最も単純な置換基である水素原子を持つことから重要なケイ素活性種であるが、その発生手法は限られている。本手法はそれに対して新



たな方法を提示したと言える。

一連の検討の結果、反応の最終段階でケイ素-ケイ素結合二重結合および環構築を行う手法は有効ではないことが明らかになった。反応の初期段階でケイ素-ケイ素間単結合を形成し、目的の環骨格を構築したあとで、ケイ素-ケイ素間二重結合に変換する手法が望ましいと考えられる。その方針での骨格構築も検討しているが、現在までのところ、効率的な前駆体合成手法の確立には至っておらず、今後の継続課題である。

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)

Mizuhata, Yoshiyuki; Inamura, Koji; Tokitoh, Norihiro, "Coordination Chemistry of 9-Sila- and 9-Germa-Phenanthrenes — Unique Coordination Modes in Their Metallene Complexes", *Canadian Journal of Chemistry*, **92**, 2014, 441–446.

<https://doi.org/10.1139/cjc-2013-0501>

Egawa, Yasunobu; Mizuhata, Yoshiyuki; Sasamori, Takahiro; Tokitoh, Norihiro, "Unexpected Photochemical Reactions of 2-Aryl-2-Ethynyltrisilane Derivative", *Main Group Metal Chemistry*, **38**, 2015, 51–55.

<https://doi.org/10.1515/mgmc-2014-0042>
Mizuhata, Yoshiyuki; Egawa, Yasunobu; Sasamori, Takahiro; Tokitoh, Norihiro, "Synthesis of 1,2-Dialkynyldisilanes Incorporated in 10-Membered-Ring System", *HETEROCYCLES*, **90**, 2015, 1111–1123.

[https://doi.org/10.3987/COM-14-S\(K\)81](https://doi.org/10.3987/COM-14-S(K)81)
Mizuhata, Yoshiyuki; Yanagisawa, Tatsuya; Sasamori, Takahiro; Tokitoh, Norihiro, "[K(18-Crown-6)][FeCp*(CO)₂]", *IUCrData*, **1**, 2016, x160881.

<https://doi.org/10.1107/S2414314616008816>
Mizuhata, Yoshiyuki; Fujimori, Shiori; Sasamori, Takahiro; Tokitoh, Norihiro, "Germabenzenylpotassium: A Germanium Analogue of a Phenyl Anion", *Angewandte Chemie International Edition*, **56**, 2017, 4588–4592.

<https://doi.org/10.1002/anie.201700801>
Kawasaki, Kenshiro; Sugiyama, Rion; Tsuji, Takashi; Iwasa, Takeshi; Tsunoyama, Hironori; Mizuhata, Yoshiyuki; Tokitoh, Norihiro; Nakajima, Atsushi, "A Designer Ligand Field for Blue-Green Luminescence of Organoeuropium(II) Sandwich Complexes with Cyclononatetraenyl Ligands", *Chemical Communications*, in press.

<https://doi.org/10.1039/C7CC03045B>
Mizuhata, Yoshiyuki; Omatu; Yamato; Tokitoh, Norihiro, "Dodecaallylhexasilacyclohexane", *IUCrData*, **2**, x170807.

<https://doi.org/10.1107/S2414314617008070>

〔学会発表〕(計30件)

Mizuhata, Yoshiyuki; Kanasato, Shuhei; Noda, Naoya; Tokitoh, Norihiro, "Synthesis and Properties of Stannabenzenes Stabilized by Bulky Substituents", XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2014), 2014年7月16日, Sapporo, Japan.

水畑吉行, "「重い芳香族化合物」の化学における新展開", 第47回有機金属若手の会夏の学校, 2014年9月2日, 竹原(招待講演).

水畑吉行・金里脩平・能田直弥・時任宣博, "スタンナベンゼンの発生とその単量体-二量体平衡", 第61回有機金属化学討論会, 2014年9月24日, 福岡.

藤森詩織・水畑吉行・笹森貴裕・時任宣博, "2位に *t*-Bu 基を有する新規なゲルマベンゼンの合成と性質", 第18回ケイ素化学協会シンポジウム, 2014年10月17日, 那須塩原.

水畑吉行・藤森詩織・笹森貴裕・時任宣博, "新規なゲルマベンゼンの合成とその性質", 第5回統合物質シンポジウム,

2014年12月19日, 名古屋.

藤森詩織・水畑吉行・笹森貴裕・時任宣博, "ゲルマベンゼンルカリウムの反応性", 日本化学会第95春季年会, 2015年3月25日, 日本大学理工学部船橋キャンパス・船橋.

本庄和馬・水畑吉行・笹森貴裕・時任宣博, "2-スタンナナフタレン-6 族金属錯体の合成と熱異性化反応", 日本化学会第95春季年会, 2015年3月25日, 日本大学理工学部船橋キャンパス・船橋.

川崎健志郎・杉山理恩・辻享志・岩佐豪・角山寛規・水畑吉行・時任宣博・中嶋敦, "シクロノナテトラエニルを配位子とした有機ユウロピウム単核サンドイッチ錯体の発光特性", 日本化学会第95春季年会, 2015年3月26日, 日本大学理工学部船橋キャンパス・船橋.

Majhi, P.; Sasamori, T.; Kyri, A.; Mizuhata, Y.; Guo, J.-D.; Nagase, S.; Streubel, R.; Tokitoh, N., "Synthesis of 2-Chlorophosphasilene Coordinated by a *N*-Heterocyclic Carbene", 日本化学会第95春季年会, 2015年3月26日, 日本大学理工学部船橋キャンパス・船橋.

藤森詩織・水畑吉行・笹森貴裕・時任宣博, "ゲルマベンゼンルカリウムの合成と構造", 第62回有機金属化学討論会, 2015年9月8日, 関西大学千里山キャンパス・吹田.

Fujimori, S.; Mizuhata, Y.; Sasamori, T.; Tokitoh, N., "Synthesis and Structure of a Stable Germabenzenylpotassium Derivative", The 5th Asian Silicon Symposium (ASiS-5), 2015年10月19日, Jeju, Korea.

Mizuhata, Y.; Fujimori, S.; Kanasato, S.; Noda, N.; Sasamori, T.; Tokitoh, N., "Synthesis, Structures, and Reactivity of Germa- and Stannabenzenes", The 5th Asian Silicon Symposium (ASiS-5), 2015年10月20日, Jeju, Korea.

藤森詩織・水畑吉行・笹森貴裕・時任宣博, "ゲルマベンゼンルカリウムの構造と反応性", 第19回ケイ素化学協会シンポジウム, 2015年10月23日, ラフォーレ琵琶湖・守山.

Pareesh Kumar Majhi・Andreas Kyri・吾郷友宏・笹森貴裕・水畑吉行・Vitaly Nesterov・Rainer Streubel・時任宣博, "NHC配位を受けた1-アリール-2,2-クロロ(シリル)ホスファシレンの合成", 第42回有機典型元素化学討論会, 2015年12月4日, 名古屋大学・名古屋.

藤森詩織・水畑吉行・笹森貴裕・時任宣博, "ゲルマベンゼンルカリウムの反応性", 日本化学会第96春季年会, 2016年3月25日, 同志社大学・京田辺.

本庄和馬・水畑吉行・笹森貴裕・時任宣博, "2-スタンナナフタレン-6 族金属錯体の合成と熱異性化反応", 日本化学会

- 第 96 春季年会, 2016 年 3 月 25 日, 同志社大学・京田辺.
- Majhi, P.; Sasamori, T.; Kyri, A.; Mizuhata, Y.; Guo, J.-D.; Nagase, S.; Streubel, R.; Tokitoh, N., “Synthesis of 2-Chlorophosphasilene Coordinated by a *N*-Heterocyclic Carbene”, 日本化学会第 96 春季年会, 2016 年 3 月 26 日, 同志社大学・京田辺.
- 川崎健志郎・杉山理恩・辻享志・岩佐豪・角山寛規・水畑吉行・時任宣博・中嶋敦, “シクロノナテトラエニルを配位子とした有機ユウロピウム単核サンドイッチ錯体の発光特性”, 日本化学会第 96 春季年会, 2016 年 3 月 26 日, 同志社大学・京田辺.
- 藤森詩織・水畑吉行・笹森貴裕・時任宣博, “Reaction of Germabenzenylpotassium with [Cp**RuCl*]₄: Unexpected Formation of Ruthenium-substituted Germabenzene”, 27th International Conference on Organometallic Chemistry, 2016 年 7 月 17 日~22 日, Melbourne, Australia.
- 藤森詩織・水畑吉行・笹森貴裕・時任宣博, “Synthesis and Properties of Germabenzenyl Anions”, International Conference on the Coordination and Organometallic Chemistry of Germanium, Tin and Lead (ICCOC-GTL 2016), 2016 年 8 月 29 日, Pardubice, Czech Republic.
- 21 水畑吉行・本庄和馬・笹森貴裕・時任宣博, “Thermal Isomerization Reactions of Group 6 Metal Complexes of 2-Stannaphthalene”, International Conference on the Coordination and Organometallic Chemistry of Germanium, Tin and Lead (ICCOC-GTL 2016), 2016 年 8 月 31 日, Pardubice, Czech Republic.
- 22 時任宣博・藤森詩織・水畑吉行・笹森貴裕, “Structure and Reactivity of Germabenzenylpotassium”, International Conference on the Coordination and Organometallic Chemistry of Germanium, Tin and Lead (ICCOC-GTL 2016), 2016 年 8 月 31 日 Pardubice, Czech Republic(招待講演).
- 23 角山寛規・赤塚紘己・洪田昌弘・岩佐豪・水畑吉行・時任宣博・中嶋敦, “金属内包シリコン多面体超原子 M@Si₁₆ (M = Ti, Ta)の大量合成と構造評価”, 第 10 回分子科学討論, 2016 年 9 月 13 日, 神戸ファッションマート・神戸.
- 24 水畑吉行・藤森詩織・笹森貴裕・時任宣博, “ゲルマベンゼニルアニオンの合成・構造および反応性”, 第 63 回有機金属化学討論会, 2016 年 9 月 14 日, 早稲田大学西早稲田キャンパス・東京都新宿区.
- 25 柳澤達也・吾郷友宏・笹森貴裕・水畑吉行・時任宣博, “三配位アルミニウム中心を有するプロモアルマニル鉄錯体の合成と性質”, 第 63 回有機金属化学討論会, 2016 年 9 月 16 日, 早稲田大学西早稲田キャンパス・東京都新宿区.
- 26 藤森詩織・水畑吉行・笹森貴裕・時任宣博, “ゲルマベンゼニルアニオンの合成と性質”, 第 20 回ケイ素化学協会シンポジウム, 2016 年 10 月 7 日, 安芸グランドホテル・廿日市.
- 27 Omatsu, Yamato; Mizuhata, Yoshiyuki; Sasamori, Takahiro; Tokitoh, Norihiro, “Synthesis of Hexasilacyclohexane Derivatives”, 日本化学会第 97 春季年会, 2017 年 3 月 16 日, 慶應義塾大学日吉キャンパス・横浜.
- 28 Fujimori, Shiori; Mizuhata, Yoshiyuki; Sasamori, Takahiro; Tokitoh, Norihiro, “Synthesis and Structure of Heavier Group 14 Analogues of Phenyl Anion”, 日本化学会第 97 春季年会, 2017 年 3 月 17 日, 慶應義塾大学日吉キャンパス・横浜.
- 29 柳澤達也・水畑吉行・笹森貴裕・吾郷友宏・時任宣博, “安定なジプロモアルマニル鉄錯体の合成と性質”, 日本化学会第 97 春季年会, 2017 年 3 月 18 日, 慶應義塾大学日吉キャンパス・横浜.
- 30 Tsunoyama, Hironori; Shibuta, Masahiro; Iwasa, Takeshi; Mizuhata, Yoshiyuki; Tokitoh, Norihiro; Nakajima, Atsushi, “Synthesis of Metal Encapsulating Silico-polyhedron M@Si₁₆ based on Gas-phase Synthetic Approach”, 2017 年 3 月 18 日, 慶應義塾大学日吉キャンパス・横浜(招待講演).

〔図書〕(計 2 件)

Mizuhata, Yoshiyuki; Tokitoh, Norihiro, “Silaaromatics and Related Compounds”, in *Organosilicon Compounds*, ed. by Lee, V. Y., Elsevier, in press.

Mizuhata, Yoshiyuki, “Tin-containing π -Electron Systems”, in *Chemical Science of π -Electron Systems*, ed. by Akasaka, T.; Osuka, A.; Fukuzumi, S.; Kandori, H.; Aso, Y., Springer, **2015**, 403-420.

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称: 変性ポリマーの製造方法
 発明者: 田邊祐介・中川隆太郎・時任宣博・笹森貴裕・水畑吉行・吾郷友宏
 権利者: 横浜ゴム株式会社・京都大学
 種類: 特許
 番号: 特願 2015-155152
 出願年月日: 平成 27 年 8 月 5 日
 国内外の別: 国際

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

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

6. 研究組織

(1)研究代表者

水畑 吉行 (MIZUHATA, Yoshiyuki)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号： 1 0 2 3 4 5 6 7

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

江川 泰暢 (EGAWA, Yasunobu)

京都大学・化学研究所・助教