

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：34419

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26620051

研究課題名(和文)ケイ素-炭素三重結合化学種シリンの合成

研究課題名(英文)Synthetic Studies of Silyne with Silicon-Carbon Triple Bond

研究代表者

松尾 司 (MATSUO, Tsukasa)

近畿大学・理工学部・准教授

研究者番号：90312800

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ケイ素-炭素三重結合化学種「シリル」の合成に挑戦した。かさ高い縮環型立体保護基(Rind基)をケイ素と炭素に導入することで、安定なケイ素-炭素三重結合の構築にアプローチした。ケイ素側の反応基質として、ジプロモジシレンとN-ヘテロ環状カルベン(NHC)との反応により「プロモシリレン・NHC付加体」を合成した。炭素側の基質として、「ハーフペアレント型ジアゾメタン」を合成し、分子構造をX線結晶構造解析により決定した。ジアゾメタンの光反応を調査した結果、従来にないニトリル化合物が生成することを見いだした。ジアゾメタンとリチウム試薬との反応について調査した。ジシリルの合成研究も行った。

研究成果の概要(英文)：In this study, we challenged the synthesis of "silyne" having Si-C triple bond. We examined the reaction of the bulky Rind-substituted dibromodisilenes, (Rind)BrSi=SiBr (Rind) (Rind = 1,1,3,3,5,5,7-octa-R-substituted s-hydrindacen-4-yl), with N-heterocyclic carbenes (NHCs), producing the bromosilylene-NHC adducts. We also performed the synthesis and characterization of a thermally stable "half-parent" type of diazomethane, (Rind)CHN<sub>2</sub>, whose structure was determined by X-ray crystallography. The photolysis of (Rind)CHN<sub>2</sub> afforded a mixture of the expected cyclic product via the C-H insertion reaction of the generated triplet carbene species and the unexpected nitrile compound, (Rind)CN, as a minor product. We examined the reaction of (Rind)CHN<sub>2</sub> with n-butyl lithium (n-BuLi) to produce (Rind)CHN<sub>2</sub>-n-BuLi adduct, which was confirmed by X-ray diffraction analysis. We also performed the synthetic studies of disilyne with Si-Si triple bond employing the extremely bulky MPind groups.

研究分野：有機典型元素化学

キーワード：silyne silicon triple bond synthetic studies diazomethane disilyne carbene bulky substituent

### 1. 研究開始当初の背景

第三周期以降の高周期元素の不飽和結合は、反応性が高く不安定であるため、長い間存在しないとされてきた。1981年にウィスコンシン大学の West らによってケイ素-ケイ素二重結合化合物「ジシレン」が「かさ高い置換基(立体保護基)による速度論的安定化」の概念に基づき初めて安定に合成された。それ以来、多くの化学者によって様々な立体保護基が提案され、典型元素の多重結合に関する研究が進められてきた。近年では、ケイ素-ケイ素三重結合化合物「ジシリレン」の合成も達成された(関口 *Science* 2004, Wiberg *ZAAC* 2004, 時任 *JACS* 2008, 岩本 *ACIE* 2013 など)。ジシリレンは、炭素のアセチレンとは異なり、折れ曲がった結合をもつことが報告されている。しかし、ケイ素-炭素三重結合化合物「シリレン」は、ケイ素と炭素の電気陰性度の差に基づき高度に分極した三重結合であることが予想され、多くの化学者がチャレンジしてきたものの合成例がなかった。ルイス塩基が配位した関連化合物の合成研究がフランスの Kato らによって報告されているのみであった(*ACIE* 2010)。

研究代表者は、科研費「特別推進研究(研究代表者:玉尾皓平)」(平成19~23年度)の研究分担者として、汎用性の高い「縮環型立体保護基(Rind基: octa-R-substituted s-hydrindacene の略称)」を系統的に開発し、「テトラシラシクロプタジエン」(*Science* 2011)や「ゲルマノン」(*Nat. Chem.* 2012)の合成に成功してきた。物性や反応性に興味が持たれながらも、これまで仮想分子とされてきた典型元素不飽和化合物が、Rind基を導入することにより安定に合成出来ることが明らかになってきた。そこで本研究では、新たな挑戦として、ケイ素-炭素三重結合化合物「シリレン」の合成に本格的に取り組むことにした。

### 2. 研究の目的

本研究では、研究代表者が独自に開発したかさ高い Rind 基の立体効果を活用し、合成法を工夫することで、「シリレン」を安定な化合物として合成・単離することを目的とした。「シリレン」の分子構造や化学結合について実験化学と理論化学のインタープレイによって解明し、特異な結合電子に由来する反応性について探究することを目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究では、かさ高い Rind 基をケイ素と炭素のそれぞれに導入することで、より安定なケイ素-炭素三重結合の構築にアプローチした。ケイ素側の反応基質として、Rind 基が置換した「ジプロモジシレン」(*JACS* 2011)と強いルイス塩基である *N*-ヘテロ環状カルベン(NHC)との反応により「プロモシリレン・NHC 付加体」の合成を計画した。また、炭素側の基質には、Rind 基を有する「ハーフ

ペアレント型ジアゾメタン」に着目し、有機合成化学の手法を駆使してこれを合成するとともに、「ジアゾメチルリチウム」への変換を計画した。そして、「プロモシリレン・NHC 付加体」と「ジアゾメチルリチウム」とのカップリングによりケイ素-炭素結合を構築した後、光による脱窒素および NHC の脱離を経て、目的化合物である「シリレン」の合成を計画した。

### 4. 研究成果

#### (1) プロモシリレン・NHC 付加体の合成

研究代表者は、Rind 基(Eind 基, EMind 基)を有する「ジプロモジシレン」のケイ素-ケイ素二重結合が溶液中において熱的に解離し、ケイ素二価化学種「プロモシリレン」との平衡状態にあることを報告していた(*JACS* 2011)。本研究では、「ジプロモジシレン」と強いルイス塩基である *N*-ヘテロ環状カルベン(NHC)との反応について調査した。反応に用いる NHC の当量数に応じて、「プロモシリレン・NHC 付加体」および「カチオン性シリレン・NHC ビス付加体」が生成することを見いだした(*Chem. Eur. J.* 2014)。

#### (2) ハーフペアレント型ジアゾメタンの合成

(EMind)Br のリチオ化により(EMind)Li とした後、ギ酸エチルとの反応により EMind 基が置換したアルデヒド(EMind)CHO を得た。続いてトシルヒドラジン(TsNHNH<sub>2</sub>)と反応させて *N*-トシルヒドラゾン(EMind)CHNHTs に変換した。これに <sup>t</sup>BuLi を作用させて TsLi が脱離することで、目的とする「ハーフペアレント型ジアゾメタン」(EMind)CHN<sub>2</sub> を合成した。

(EMind)CHN<sub>2</sub> は、ジアゾメタン誘導体であるにもかかわらず熱的に安定であり、融点を有する(72-73)。ヘキサンから再結晶することで橙色結晶として単離し、分子構造を X 線結晶構造解析により決定した(図1)。EMind 基の立体規制効果に基づき、EMind 基のベンゼン環とジアゾメチル部位はほぼ直交しており、捻れ角(C3-C2-C1-N1)は 88.84(18)度である。このことから、(EMind)CHN<sub>2</sub> はフェニルジアゾメタン誘導体であるにもかかわらず、EMind 基がジアゾメチル基に与える電子的擾動はほぼないことが示唆された。なお、「ハーフペアレント型ジアゾメタン」は多数の合成例があるが、X 線結晶構造解析により分子構造を決定したのは本化合物が初めてである。

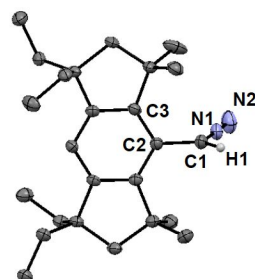


図1 (EMind)CHN<sub>2</sub>の分子構造

### (3)ジアゾメタンの光反応

合成した「ハーフペアレント型ジアゾメタン」(EMind)CHN<sub>2</sub>の光反応について調査した。光脱窒素による「カルベン」の発生、および、それに続くカルベン中心への側鎖のメチル基の分子内C-H結合挿入反応により、環状化合物を主生成物として得た。また、予期せず、EMind基を有する「ニトリル化合物」(EMind)CNが副生成物として生成することを突き止めた。どちらの生成物も分光学的手法により同定し、分子構造をX線結晶構造解析により決定した(図2)。ジアゾ化合物の光反応は多くの研究例があるが、ニトリル化合物が生成したのは本研究が初めてである。

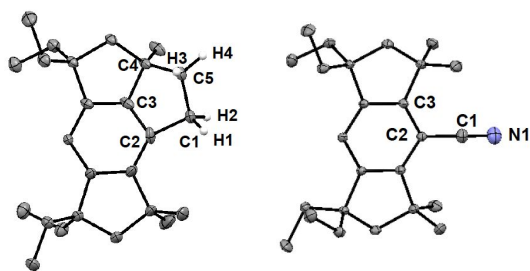


図2 光反応生成物の分子構造

### (4)ジアゾメタンとリチウム試薬との反応

ジアゾメタン(EMind)CHN<sub>2</sub>と<sup>t</sup>BuLiとの反応について調査したところ、目的としたベンジル位のリチオ化による「ジアゾメチルリチウム」(EMind)CLiN<sub>2</sub>は生成せず、ジアゾ部位への<sup>t</sup>BuLiの付加反応が生じて、ジアゾメタンの末端窒素に<sup>t</sup>Bu基が結合したリチウム化合物が生成した。結晶中におけるリチウム化合物の二量体構造をX線結晶構造解析により明らかにした(図3)。ジアゾメタンとLDAとの反応など、ジアゾメチルリチウムの合成に向けて反応剤や反応条件をさらに調査する必要がある。

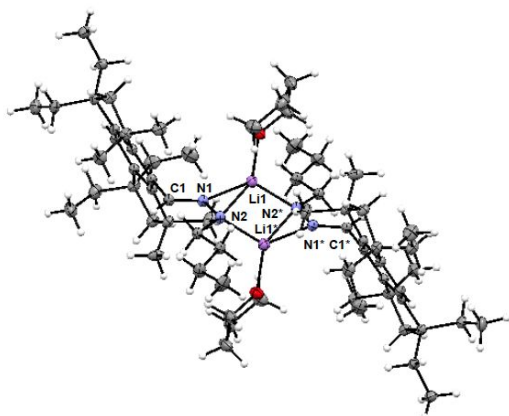


図3 リチウム化合物の二量体構造

### (5)ジシリンの合成研究

「シリル」の合成研究の途上で、非常にかさ高い「MPind基」を有する「ジプロモジシレン」を合成し、分子構造をX線結晶構造解析により決定した(図4)。

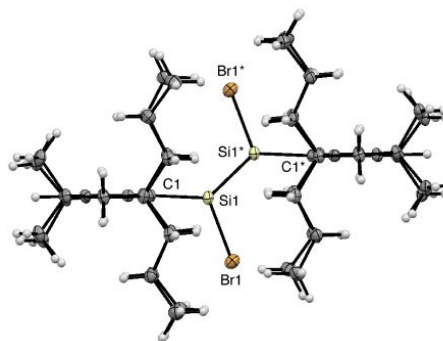


図4 ジプロモジシレンの分子構造

合成したMPind基を有するジプロモジシレンと<sup>t</sup>BuLiとの反応について調査した。<sup>29</sup>Si NMRにおいて反応生成物に由来するシグナルが12.5 ppmに観測されたことから、ケイ素-ケイ素三重結合化合物「ジシリル」の生成が示唆される。再結晶操作により単離・精製し、最終的にはX線結晶構造解析により分子構造を決定する必要がある。

### (6)トランを鍵とするケイ素置換電子系ポリアニオン種の開発

炭素-炭素三重結合を有するジフェニルアセチレン(トラン)誘導体に着目し、還元的二量化反応や環化三量化反応に基づいて、ケイ素基が置換したテトラフェニルシロール誘導体やヘキサフェニルベンゼン誘導体を合成した。これらの「拡張型ケイ素置換電子系化合物」をアルカリ金属により多電子還元し、「電子系ポリアニオン種」に変換した。ポリアニオン種の電子物性や結晶構造について調査した。

## 5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計3件)

松尾司、炭素とケイ素の不思議(14族元素) 月刊うちゅう(大阪市立科学館)、査読無、32巻、2016、4-9

<http://www.sci-museum.jp/about/publication/universe/?year=2015>

松尾司、玉尾皓平、Fused-Ring Bulky "Rind" Groups Producing New Possibilities in Elemento-Organic Chemistry, Bulletin of the Chemical Society of Japan、査読有、88巻、2015、1201-1220

DOI: 10.1246/bcsj.20150130

吾郷友宏、早川直輝、笹森貴裕、松尾司、橋爪大輔、時任宣博、Reactions of Diaryldibromodisilenes with N-Heterocyclic Carbenes: Formation of Formal Bis-NHC Adducts of Silyliumylidene Cations, Chemistry A European Journal、査読有、20巻、2014、9246-9249

DOI: 10.1002/chem.201403083

〔学会発表〕(計 17 件)

佐野友宇也、早川直輝、吉田枝実花、松井康哲、池田浩、松尾司、かさ高いRind基を有するジアゾメタンの構造と反応性、日本化学会第 97 春季年会、2017 年 3 月 16 日、慶應義塾大学(神奈川県・横浜市)

佐野友宇也、早川直輝、松尾司、かさ高い Rind 基を有するジアゾメタンの単離と反応性、近大若手シンポジウム、2016 年 9 月 9 日、近畿大学(大阪府・東大阪市)(優秀ポスター賞受賞)

松尾司、-Conjugated Disilenes Stabilized by Bulky Rind Groups、第 70 回藤原セミナー、2016 年 4 月 18 日、ザ・ルイガンズ(福岡県・福岡市)(招待講演)

佐野友宇也、吉田枝実花、前出智貴、早川直輝、松尾司、かさ高い Rind 基を有するジアゾメタンの合成と反応性、日本化学会第 96 春季年会、2016 年 3 月 25 日、同志社大学(京都府・京田辺市)

眞上晃輔、早川直輝、松尾司、かさ高い MPind 基を有する有機ケイ素化合物の合成と反応、日本化学会第 96 春季年会、2016 年 3 月 25 日、同志社大学(京都府・京田辺市)

佐野友宇也、吉田枝実花、前出智貴、早川直輝、中田憲男、石井昭彦、松尾司、かさ高い Rind 基を有するジアゾメタンの単離、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(愛知県・名古屋市)

前出智貴、林郁哉、松尾司、シリル置換テトラフェニルシロールの合成と還元反応、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(愛知県・名古屋市)

佐野友宇也、吉田枝実花、前出智貴、早川直輝、中田憲男、石井昭彦、松尾司、Synthesis and Reactivity of the Bulky Rind-substituted Diazomethane、Stimulating Meeting for Young Researchers in Chemistry on Stimuli-Responsive Chemical Species、2015 年 11 月 12 日、京都大学(京都府・宇治市)

前出智貴、谷川智春、橋爪大輔、松尾司、ヘキサフェニルベンゼンヘキサアニオン種の熱異性化反応、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(滋賀県・守山市)

佐野友宇也、吉田枝実花、前出智貴、早川直輝、中田憲男、石井昭彦、松尾司、かさ高い Rind 基を有するジアゾメタンの合成と反応性、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(滋賀県・守山市)

前出智貴、谷川智春、橋爪大輔、松尾司、Hexaphenylbenzene Hexaanion Species Stabilized by Silyl Groups: Structural

Characteristics and Electronic Properties、The 5th Asian Silicon Symposium (ASiS-5)、2015 年 10 月 19 日、Lotte City Hotel Jeju(濟州市・韓国)

前出智貴、谷川智春、橋爪大輔、松尾司、シリル基によって安定化されたヘキサフェニルベンゼンヘキサアニオン種の構造と電子物性、第 62 回有機金属化学討論会、2015 年 9 月 8 日、関西大学(大阪府・吹田市)(ポスター賞受賞)

佐野友宇也、早川直輝、前出智貴、中田憲男、石井昭彦、松尾司、Synthesis and Isolation of Rind-substituted Diazomethane, (Rind)CHN<sub>2</sub>、The 10th Organoelement Chemistry Seminar、2015 年 6 月 8 日、京都大学(京都府・宇治市)

前出智貴、谷川智春、橋爪大輔、松尾司、Hexaphenylbenzene Hexaanion Species Stabilized by Silyl Groups: Structural Characteristics and Electronic Properties、The 10th Organoelement Chemistry Seminar、2015 年 6 月 8 日、京都大学(京都府・宇治市)

松尾司、Fused-Ring Bulky Rind Groups Producing New Possibilities in Organoelement Chemistry、The 10th Organoelement Chemistry Seminar、2015 年 6 月 8 日、京都大学(京都府・宇治市)

(招待講演)

前出智貴、谷川智春、橋爪大輔、松尾司、ヘキサフェニルベンゼンヘキサアニオン種の構造研究、日本化学会第 95 春季年会、2015 年 3 月 26 日、日本大学(千葉県・船橋市)

前出智貴、藤本悠希、谷川智春、橋爪大輔、松尾司、シリル基を有するヘキサフェニルベンゼンの酸化還元挙動、第 18 回ケイ素化学協会シンポジウム、2014 年 10 月 17 日、ラフォーレ那須(栃木県・那須町)

〔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://www.apch.kindai.ac.jp/element-folider/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松尾 司(MATSUO, Tsukasa)

近畿大学・理工学部・准教授

研究者番号: 90312800