

平成 21 年 5 月 27 日現在

研究種目：若手研究 (B)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19750024
 研究課題名 (和文) ケイ素-リン三重結合化合物：異種高周期元素間多重結合の合成と性質の解明
 研究課題名 (英文) Silicon-Phosphorus triple bond compound : Studies of multiple bond between heavy group 14 and group 15 elements
 研究代表者
 中本 真晃 (NAKAMOTO MASAOKI)
 筑波大学・大学院数理物質科学研究科・講師
 研究者番号：90334044

研究成果の概要：

高周期元素の多重結合の化学は、同種元素間二重結合の化学を中心として発展してきた。一方、異種元素間多重結合の化学は、選択的合成が困難であるため未解明分野の一つに挙げられる。本研究では、未知化合物であるケイ素-リン三重結合化合物の合成を目的として研究を行った。十分な立体保護効果の期待できる嵩高い置換基として剛直な構造のトリプチシル基を導入した化合物を設計し合成検討した。脱プロトン化-β脱離による多重結合の生成を種々検討したが、現時点ではケイ素-リン三重結合化合物を得るには至っていない。β脱離を促進させる工夫が必要だと思われる。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,000,000	0	2,000,000
2008 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	420,000	3,820,000

研究分野：有機化学

科研費の分科・細目：基礎科学・有機化学

キーワード：高周期典型元素化合物、ケイ素化合物、リン化合物、多重結合、速度論的安定化

1. 研究開始当初の背景

最近の典型元素化学のトピックスの一つに、多重結合化合物の合成と反応性の解明がある。高周期典型元素間での新しい結合は「インターエレメント」の化学として構造有機化学的研究だけでなく、有機合成、マテリアル、触媒反応など多岐にわたり研究が進め

られており、基礎研究から応用へと期待されている分野の一つに挙げられる。高周期元素ではσ結合自体が反応性を示すので、そこにπ結合が加わることで、予測不可能な反応性が見い出される可能性も高い。実際ごく最近、ケイ素-ケイ素三重結合化合物が合成され、その特異な構造と反応性が明らかになり注目

を集めている。歴史的には同種元素間での多重結合の合成から始まり、その後、異種元素間の多重結合へと研究対象は広がってきた。現在では周期律表のほぼ全元素を対象にした多重結合化学の研究が始まっている。同族に属する元素でも、周期が異なれば当然反応性も異なるため、全ての元素の組み合わせを調べることも重要な課題となっている。また2005年のノーベル化学賞となったカルベン錯体によるオレフィンメタセシス反応の有機合成への利用も、元素間多重結合の反応性を活用した成果として記憶に新しい。基礎学術的要素の強い分野であるが、これほどまでに元素間多重結合が注目される理由を考えると、 π 結合が分子変換（化学合成）において重要な官能基であるからといえる。有機化学では、アルカンに比べてアルケンやアルキンは格段に反応性が高く、またその反応も多彩であるため、合成化学的価値が高いということは常識である。 π 結合を利用できた方がより多くの分子変換が期待できる。従来の置換反応を基本とした典型元素化合物の合成法も、 π 結合の関与する付加反応や環化反応などを利用できるようになれば合成経路の選択枝も増え、また効率もあがる。そのためには個々の π 結合の性質を詳細に調べることが重要である。

高周期典型元素を含む安定多重結合の化学は、ここ30年間で飛躍的に進歩を遂げた分野であり、すでに成熟した感のある領域ではあるが、アセチレンの高周期元素類縁体であるケイ素-ケイ素三重結合化合物、ジシリンの合成はごく最近達成された成果で (*Science*, 305, 1755 (2004))、その他の周期の元素を含め、2000年以降に急速な展開をみせている分野でもある。実際、安定多重結合の化学からは短期間で多くの新発見があり、最近の典型元素化学の最もホットな話題の一つである。現在、最も精力的に展開中の化学は同種元素間の三重結合であり、これが突破口となり、次の研究課題は異種元素間の三重結合へと向かうことは明らかである。

最近の高周期典型元素間多重結合化合物に関する国内外での研究動向をみると、アメリカでは Phillip P. Power、ドイツでは Matthias Driess が精力的に研究を推進している。Power のグループでは典型元素に限ることなく、周期律表のあらゆる元素間での多重結合に挑戦している。一方、Driess らは置換基の電子的特性やその π 結合に及ぼす影響、分子内（あるいは分子間）配位子による安定化効果など考慮し14-15族元素を中心に系統的な研究を行っている。国内では、京都大学の時任教授が独自に開発された立体保護基によって研究を進めており、14族元素では東北大学の吉良教授のグループがこの分野の牽引者としての役割を果たして

こられた。申請者らも独自の方法で高周期典型元素間多重結合および低配位化合物に関する研究に携わってきた。本研究における独自性は目的とした多重結合化合物が（1）異種高周期元素間であること（2）三重結合であることである。異種元素間というのは同種元素間多重結合の単純な延長線上にある研究ではない。組み合わせの自由度、合成の困難さ、 π 結合としての反応の多様性、分極など考慮しなければならない問題も多く、この状況を解決するためには、これまでの経験に基づいた合成法を最適化した上で、新たな創意工夫も必要となる。また本研究により得られる知見は、精密有機合成に匹敵するような典型元素化合物の自在構築を可能にする方法論の確立へと発展すると考えられる。

2. 研究の目的

π 結合が分子変換（化学合成）において重要な官能基であるという事実に関して、異種元素間の三重結合を利用した応用例の一つあげるなら、ホスファアルキン（C-P 三重結合）の熱反応によるキュバン型分子の合成を示したい。このようなクラスター分子の構築は現在、ナノテクノロジー分野から精力的に研究されているが、その合成法は確立されているとはいえない。原子効率の点からみても、多重結合を利用した分子変換は大変有効であることは明らかであるものの、典型元素や遷移金属元素を含んだナノ構造体の合成には積極的に用いられていないのが現状である。これは第二周期元素に比べて、高周期典型元素で作られる π 結合（多重結合）は制御しにくいという誤解からきている。確かに不安定な化合物が多いものの、その化学を深く理解すれば利用できないはずはなく、今後の元素化学の発展に欠くことのできない一分野となることに疑う余地はない。現在までに安定な化合物中に見い出されていない結合、つまりこれらは反応活性なのであり、逆の発想をすれば、それらを利用することで今まで不可能だった分子変換反応も期待できる。最近の例を二つ挙げるならば、Ge-Ge 三重結合は無触媒で水素の活性が起こるし、Si-Si 三重結合を利用してケイ素原子を2つ含むジシラベンゼンを合成することができる。

研究の目的として（1）ケイ素-リン三重結合化合物の合成とその構造の解明（2）ニトリルの高周期元素類縁体としての化学的特性の類似点、相違点を明らかにする（3）異種高周期元素間多重結合の一般的合成法の確立を目指すことを挙げた。現時点ではケイ素を含んだ異種高周期元素間三重結合化合物は遷移金属錯体を除けば、安定な化合物は知られていない。異種高周期元素間多重結合の理解を深め、現在強力に推進中の元素化学の根幹に関わる部分への基礎的な貢献も

含まれると期待される。

3. 研究の方法

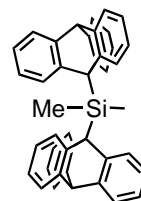
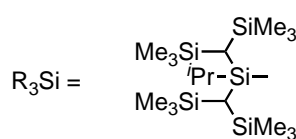
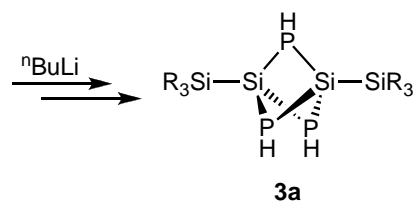
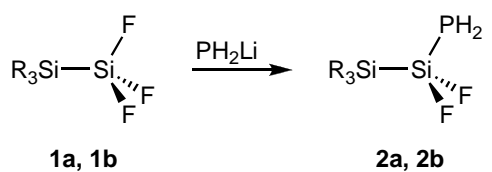
炭素とリンの三重結合であるホスファールキンや炭素と窒素の三重結合であるニトリルの既知合成法を、そのままケイ素とリンの三重結合化合物の合成へと応用することはできない。なぜならば、その場合に想定される前駆体そのものが現実的に合成できない場合が少なくなく、たとえ前駆体にたどり着いたとしても、多重結合を発生させるための条件が適切でないからである。そこで、ケイ素とリンの三重結合を有する化合物の具体的な合成計画であるが、主に次に2つのルートが有望だと考えている。(1)ケイ素上に嵩高い置換基を一つ導入し、ケイ素-リンの σ 結合を形成後、ケイ素上の2つのハロゲンとリン上の二つのプロトンから、脱プロトン化と同時に β 脱離させる方法と(2)ケイ素上に2つのハロゲン原子とリン上に二つのハロゲン原子を導入し、還元的に多重結合にする方法である。(1)では置換基の選択に加えて、脱離基としてのハロゲンの選択(F, Cl, Br または I)、リンから脱プロトン化する塩基の選択(BuLi または LDA etc)が重要となる。(2)では現在のところR-SiX₂-PX₂(Xはハロゲン)と表せる化合物の一般性のある有効な合成法がないため、いかに前駆体を合成するかが鍵となる。十分な立体保護効果の期待できる嵩高い置換基としては、ケイ素-ケイ素三重結合の安定化に実績のあるBis(bis(trimethylsilyl)methyl)-isopropylsilyl基を用いる。

置換基としてのシリル基は立体的な嵩高さに加えて、電子的な効果でも π 結合の安定化に寄与する。これは電氣的に陽性な元素であるがために σ 結合に高いs性が要求され、その結果必然的に π 結合部分のp性の寄与が強まるためだと説明されている。つまり多重結合部分はより混成軌道を作りやすい電子状態になっているといえる。実際、これまでの例を調べると確かにシリル置換基の場合、平面性の高い多重結合となる傾向が強く、 π 結合に及ぼす電子的効果は無視できない。このことは、安定な多重結合化合物を得る工夫としての速度論的安定化効果だけでなく、その化合物の性質を決定する重要な点でもあるため、置換基効果を踏まえて分子設計や反応性、分子構造に及ぼす影響も考慮する必要がある。また、合成を計画しているケイ素-リン三重結合のモデル分子に関しては分子軌道計算を行い、電子構造における特異性を理論・実験の両面から明らかにして、新たな反応性の開拓および反応機構の解明の手がかりとする。

4. 研究成果

最近、我々はケイ素-ケイ素三重結合化合物ジシリル(RSi \equiv SiR)の合成に初めて成功した。ケイ素を含む三重結合はアセチレンの高周期元素類縁体であり、その化学的性質の解明には興味を持たれる。一方、ケイ素とヘテロ元素からなるヘテロ三重結合化合物は未知の化学種である。我々は周期表においてケイ素の隣に位置する15族元素のリンに着目し、ニトリル高周期元素類縁体となるケイ素-リン三重結合化合物ホスファシリン(RSi \equiv P)をターゲットにした。ケイ素-リン二重結合化合物ホスファシレン(R₂Si=PR')は25年前に合成されているものの、未だ三重結合には到達していない。ホスファシリンでは多量化を抑えるための立体保護基が一つしか使えないので、置換基の選択が重要な鍵となる。

そこでまずケイ素-ケイ素三重結合化合物ジシリルの合成に成功している嵩高いシリル基、ビス[ビス(トリメチルシリル)メチル]イソプロピルシリル基を用いて検討を行った。トリフルオロシラン**1a**とPH₂Liとの反応により、ホスファシリンの前駆体となるホスフィノジフルオロシラン**2a**を合成した。続いてnBuLiを反応させ、一級ホスフィン脱プロトン化とLiF脱離による多重結合の形成を期待したが、**2a**では置換基の立体保護効果が不十分だったため、**3a**を含む複雑な生成物を与えた。そこでさらに嵩高い置換基としてビス(トリブチル)メチルシリル基(b)を設計し、前駆体**2b**を合成、同様の検討を行った。その結果、リン上の脱プロトン化はスムーズに進行するものの、続くLiF脱離が進行しない。脱プロトン化- β 脱離によって多重結合を合成するためには、特に β 脱離を促進させる工夫が必要だと思われる。ま



た、現在のところR-SiX₂-PH₂ (Xはハロゲン)と表せる化合物の一般性のある有効な合成法はほとんどなく、効率的に前駆体を合成する反応を開発することが成功の鍵となる。本研究においても、立体保護効果の期待できる嵩高い置換基を種々用いて検討したが、ケイ素原子上にハロゲンを残しつつ、コントロールしながら、ケイ素-リン結合を作るのは大変難しい。唯一再現性のある信頼できる方法は、R-SiF₃に対してPH₂Liを作用させることだけであった。高周期典型元素化合物を構築する有機合成の手法は、炭素化合物で展開されているものに比べると限られており、より効果的なヘテロ元素間結合形成反応の開発が望まれる。

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6件)

- (1) M. Nakamoto, Y. Inagaki, M. Nishina, and A. Sekiguchi, "Perfluoroaryl-tetrahydrofuran: Tetrahydrofurans with Extended σ - π Conjugation." *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 3172-3173 (2009). 査読有
- (2) A. Chrostowska, A. Dargelos, A. Graciaa, P. Bayle, V. Ya. Lee, M. Nakamoto, A. Sekiguchi, "Electronic Structure of Stable Radicals of the Heavy Group 14 Elements: UV-Photoelectron Spectroscopy Characterization." *Organometallics*, **28**, 2915-2917 (2008). 査読有
- (3) S. Kojima, M. Nakamoto, K.-Y. Akiba, "Stereospecific Pseudorotation of Diastereomeric Anti-Apicophilic Spirophosphoranes: A Novel Stereochemical Transformation Involving 10-P-5 Phosphoranes." *Eur. J. Org. Chem.*, **10**, 1715-1722 (2008). 査読有
- (4) K. Takanashi, A. Inatomi, V. Ya. Lee, M. Nakamoto, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, "Tetrakis(trimethylsilyl)cyclobutadiene Dianion Alkaline Earth Metal Salts: New Members of the 6 π -Electron Aromatics Family." *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1752-1755 (2008). 査読有
- (5) V. Ya. Lee, M. Nakamoto, A. Sekiguchi, "Making Stable Radicals of Heavy Elements of Groups 14 and 13: The Might of Silyl Substitution (Highlight Review)." *Chem. Lett.*, **37**, 128-133 (2008). 査読有
- (6) M. Nakamoto, K. Shimizu, A. Sekiguchi,

"Two-coordinate group 13 element (Al, Ga) Centered cations formed by silyl group migration: Synthesis and characterization." *Chem. Lett.*, **36**, 984-985 (2007). 査読有

[学会発表] (計4件)

- (1) 稲垣佑亮・仁科元彬・中本真晃・関口章, 「高歪み炭化水素テトラヘドランを有する σ - π 共役系化合物の合成と構造」、第89回春期年会、2009年3月27-30日、千葉-日本大学船橋キャンパス
- (2) 稲垣佑亮・仁科元彬・中本真晃・関口章, 「テトラヘドラルアニオンを用いた芳香族求核置換反応: 新しい σ - π 共役系分子の合成と構造」第19回基礎有機化学連合討論会、2008年10月3-5日、大阪-大阪大学吹田キャンパス
- (3) 仁科元彬・中本真晃・関口章, 「ケイ素置換基とアリール基を有するテトラヘドランの合成と構造」、第88回春期年会、2008年3月26-30日、東京-立教大学
- (4) 村地勇佑・中本真晃・関口章, 「嵩高いシリル基を用いたホスファシリンの合成研究」、第88回春期年会、2008年3月26-30日、東京-立教大学

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.tsukuba.ac.jp/sekiguch/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中本 真晃 (NAKAMOTO MASA AKI)
筑波大学・大学院数理工学物質科学研究科・講師

研究者番号: 90334044

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし