

氏名・(本籍)	あべ たかし 阿部 剛
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	理博第2420号
学位授与年月日	平成20年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科, 専攻	東北大学大学院理学研究科(博士課程)化学専攻
学位論文題目	Synthesis, Structure, and Reactions of Heavy Group 14 Element Analogues of Allene and Ketenimine (アレンおよびケテンイミンの高周期14族元素類縁体の合成、構造および反応)
論文審査委員	(主査) 教授 磯部 寛之 教授 寺田 眞浩, 及 川 英 俊 准教授 岩 本 武 明

## 論 文 目 次

General Introduction

Chapter 1

Synthesis, Structure, and Reactions of Dialkylsilaketenimines

Chapter 2

Synthesis and Structure of Bis(silaketenimine) and Diiminosilaketenimine

Chapter 3

Synthesis and Structure of the First Stable 2-Germadisilaallene

Chapter 4

Reactions of Trisilaallene and 2-Germadisilaallene with Various Reagents

Chapter 5

Synthesis, Structure, and Reactions of Novel Six-Membered Cyclic Disilenes

# 論文内容要旨

## 【序章】

アレンあるいはケテンイミンといった累積二重結合化合物は、その構造や電子状態が特異なため、有機化学において幅広く研究されている化学種である。一方、それらの高周期 14 族元素類縁体は、一般には容易に多量化や異性化を起こす反応性中間体であるため合成例は限られており、その性質について未解明な部分が多い。

これまでに当研究室では二座配位型の効果的な立体保護基である 1,1,4,4-テトラキス(トリメチルシリル)ブタン-1,4-ジイル基 **1** を用いて、様々な低配位ケイ素化合物 **2-7** の合成に成功した(チャート 1)。本論文では高高いブタンジイル基 **1** による速度論的安定化を用いて、新規なケテンイミンおよびアレンの高周期 14 族元素類縁体の合成を検討した。第 1 章ではジアルキルシラケテンイミン **8a-c** の合成、構造および反応について明らかにした。第 2 章では分子内に 2 つのシラケテンイミン骨格を持つビス(シラケテンイミン) **9** およびケイ素上に電子求引性のイミノ基が置換したシラケテンイミン **10** の合成および構造について明らかにした。第 3 章では 2-ゲルマジシラアレン **11** の合成に成功し、その特異な構造および性質を見出した。第 4 章では、トリシラアレン **3** および 2-ゲルマジシラアレン **11** と種々試薬との反応について明らかにした。また、累積二重結合化合物に関する研究とは独立に、第 5 章では高高いブタンジイル基 **1** 内にケイ素-ケイ素二重結合(ジシレン)骨格を組み込んだ六員環状ジシレン **12** の合成、構造および反応について明らかにした。

## 【第 1 章】 ジアルキルシラケテンイミンの合成、構造および反応

窒素複素環化合物への有用な合成中間体であるケテンイミン( $R_2C=C=NR'$ )は、末端の置換基に依存してアレン型構造や双性イオン型構造をとることが知られている(チャート 2)。一方、そのケイ素類縁体であるシラケテンイミン( $R_2Si=C=NR'$ )については報告例が少なく、合成されているものはすべてシリレン-イソシアニド錯体として記述されるものであった(チャート 3)。本章では、ケテンイミンの高周期 14 族元素類縁体として初めてアレン型構造や双性イオン型構造の性質を持つジアルキルシラケテンイミン **8a-c** を合成し、それらの構造および反応性について明らかにした。

ジアルキルシラケテンイミン **8a-c** は、単離可能なジアルキルシリレン **2** と対応するイソシアニドとの反応によりそれぞれ得られた(式 1)。X 線結晶構造解析の結果、**8a** および **8b** と窒素上が高高い Mes\*基である **8c** とでは構造上の特徴が異なることを見出した。なお、これらはシラケテンイミンの結晶中における構造を明らかにした初めての例である。化合物 **8a** および **8b** のケイ素-炭素結合距離および炭素-窒素結合距離は共に二重結合長の範囲にあったのに対し、化合物 **8c** のケイ素-炭素結合距離および炭素-窒素結合距離はそれぞれ単結合長および三重結合長の範囲にあった。これらの特徴は **8a** および **8b** がアレン型構造の寄与が強いのに対し、**8c** では双性イオン型構造の寄与が強いことを示している。化合物 **8a** および **8b** はイソプレンと反応して[2+2]環化付加体 **13a** および **13b** をそれぞれ与えた(式 2)。このような反応性は、これまでに報告されているシリレン-イソシアニド錯体では見られない。反応性の点からも **8a** および **8b** がアレン型構造の性格を帯びていることが支持された。

紫外可視吸収スペクトルにおいて、顕著な窒素上の置換基効果を見出した。化合物 **8a** および **8b** では、可視領域にそれぞれ大きな二つの吸収帯が観測された [**8a**:  $\lambda_{max}/nm$  ( $\epsilon$ ) 647 (156), 374(6570); **8b**:  $\lambda_{max}/nm$  ( $\epsilon$ ) 465 (109), 346 (5650)]。TD-DFT 計算より、短波長側の吸収帯から  $\pi(Si=C) \rightarrow \pi^*(Si=C)$  遷移と  $\pi(Si=C) \rightarrow \pi^*(C=N)$  遷移に帰属された。窒素上がアリール基である **8a** の長波長側の吸収帯が、窒素上が

アルキル基である **8b** のものに比べて顕著に長波長シフトして観測された。これは、窒素上のアリール基の  $\pi^*$  軌道と  $\pi^*(C=N)$  軌道間の相互作用により、 $\pi^*(C=N)$  軌道のエネルギー準位が低下するためと考えられる。

### 【第2章】 ビス(シラケテンイミン)およびジイミノシラケテンイミンの合成および構造

これまでに報告されているシラケテンイミンはすべて、ケイ素二価化学種であるシリレンとイソシアニドとの反応によって合成されている。本章では、当研究室で合成されたトリシラアレン **3** とイソシアニドとの反応によって、新規なシラケテンイミンであるビス(シラケテンイミン) **9** およびジイミノシラケテンイミン **10** が一段階でそれぞれ得られる特異な分子変換反応を見出した(スキーム 1)。化合物 **9** は分子内に2つのシラケテンイミン骨格を持つ初めての化合物である。

X線結晶構造解析を用いて、化合物 **9** および **10** の結晶中における構造を明らかにした。その結果、化合物 **9**, **8b**, **8a**, **10**, **8c** の順でケイ素-炭素結合距離は二重結合長から単結合長の範囲へと顕著に伸長し、一方炭素-窒素結合距離は二重結合長から三重結合長の範囲へと短縮した。また同じ順番で窒素原子周りの結合角も広がり、**9** では  $138.3(2)^\circ$  で  $sp^2$  混成に近い窒素原子であったが、**8c** では  $171.3(3)^\circ$  と直線に近い構造となって、 $sp$  混成に近い窒素原子であった。以上の結果は、上記の順でアレン型構造から双性イオン型構造の寄与が強いシラケテンイミンへと構造変化していることを示している(表 1)。置換基の立体的および電子的な摂動により、シラケテンイミンの結合が敏感に変化することを系統的に明らかにした。

### 【第3章】 初めての安定な 2-ゲルマジシラアレンの合成および構造

最も単純な累積二重結合化合物であるアレンは、二つの  $\pi$  系が直交している直線構造の分子であり、二つの二重結合間には共役がない。一方、当研究室で合成を報告したトリメタラアレン **3**, **14**, および **15** のアレン骨格は著しく折れ曲がっており、また二つの二重結合間には共役があることを報告している(チャート 4)。本章では、これまでに合成・単離の報告がない 2-ゲルマジシラアレン **11** を合成し、他のトリメタラアレンと構造や性質を比較した。

ジクロロゲルミレン・ジオキサン錯体と 2 等量のシリレン **2** を THF 中、 $KC_8$  により還元することで、暗緑色結晶として収率 60% で **11** を合成することに成功した(式 3)。X線結晶構造解析の結果、**11** の中央ゲルマニウム原子は 4 つの位置に観測された。各位置での占有率は結晶には依存せず、顕著に温度に依存する動的なディスオーダーであった(表 2)。これは **3** と同様に **11** の中央ゲルマニウム原子の回転挙動として理解される(チャート 5)。また、紫外可視吸収スペクトルにおいて **11** は、409 nm と 599 nm に二つに分裂した  $\pi-\pi^*$  吸収を示した。長波長側の吸収は孤立したケイ素-ゲルマニウム二重結合化合物の  $\pi-\pi^*$  吸収(414–472 nm)と比べて、著しい長波長シフトが見られた。これは **11** の 2 つのケイ素-ゲルマニウム二重結合間に顕著な共役があることを示している。

### 【第4章】 トリシラアレンおよび 2-ゲルマジシラアレンの反応

高周期 14 族元素間二重結合化合物(ジシレン、ゲルマシレンなど)は、HOMO の軌道準位が高く、LUMO の軌道準位が低いことため種々の試薬と容易に反応する高活性化化学種である。アレンの高周期元素類縁体は累積二重結合に由来する特異な反応性が期待される。しかし、これまでにトリメタラアレンの反応性に関する知見は無かった。本章では **3** および **11** の反応性について検討した。

化合物 **3** および **11** は水、アルコールと位置選択的に反応し、対応する付加体 **16a-c** および **17a-b** を与えた(スキーム 2)。また **3** はアセトンと反応し、高歪みなビシクロ化合物 **18** を高収率で与えた(スキーム

2)。これら付加体の生成は **3** および **11** が大きく分極した二重結合を持っていることを反映している。

#### 【第5章】 新規六員環状ジシレンの合成、構造および反応

近年、環骨格内にケイ素-ケイ素二重結合を持つ環状ジシレンに関する研究が進んでいるが、比較的大きな五員環あるいは六員環状ジシレンの報告例は少なく、その性質に関する知見は限られていた。本章では、ブタンジイル基 **1** にジシレン骨格を組み込んだ新規な六員環状ジシレン **12** の合成に成功し、その構造および反応性について明らかにした。

六員環状ジシレン **12** はテトラブロモ体 **19** を  $KC_8$  により還元することで、黄色化合物として収率 72% で合成した(スキーム 3)。NMR スペクトルを測定したところ、環上の  $SiMe_3$  基ならびに環内のメチレンプロトンは、それぞれ非等価に観測された。これは溶液中においても **12** の六員環が反転せず、結晶中と同じ半いす型配座に固定されていることを示している。

ジシレン **12** を 1 当量の  $Pd(PCy_3)_2$  と反応させたところ、新規な 14 電子ジシレン-パラジウム錯体 **20** が紫色化合物として収率 56% で得られた(スキーム 3)。X 線結晶構造解析の結果、これまでに報告されている 14 電子ジシレン錯体とは異なり、錯体 **20** はホスフィン配位子がジシレンに対してほぼ対称な位置をとる構造であった。また二重結合まわりの構造パラメーターの考察から、錯体 **20** がこれまでに報告されている中で最も  $\pi$  錯体性の強いジシレン錯体であることを明らかにした。錯体 **20** が強い  $\pi$  錯体性を示した主な要因として、剛直な環骨格によってホスフィン配位子が対称な位置をとり、リン上の  $n$  軌道と  $\pi$  逆供与に用いられるパラジウム上の  $d\pi$  軌道との重なりが小さくなったため、 $\pi$  逆供与が弱くなったことが考えられる(チャート 6)。

チャート 1.

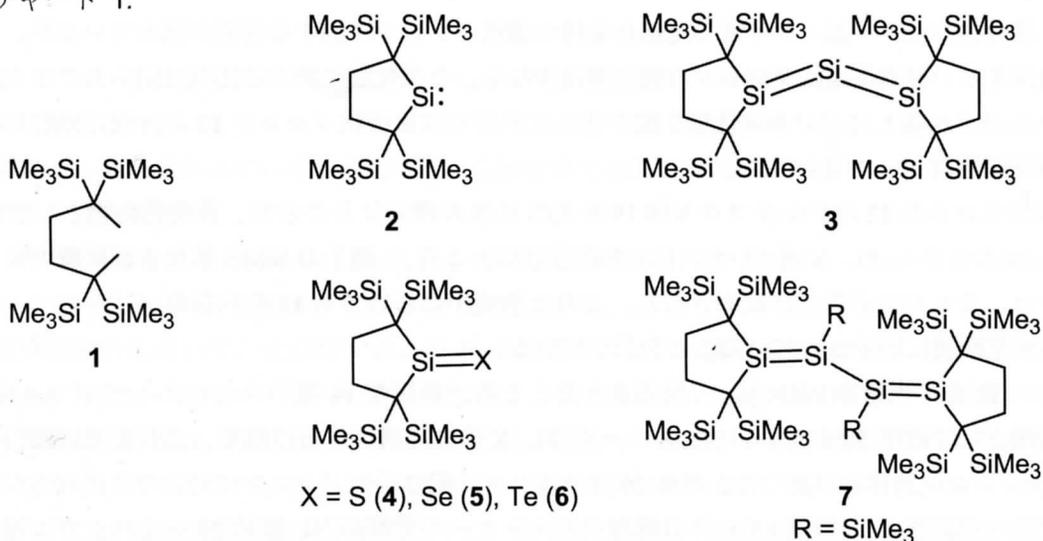
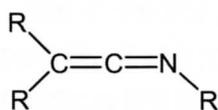
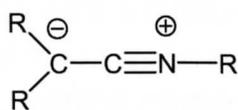


チャート 2.

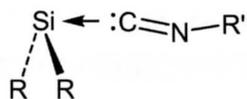


アレン型

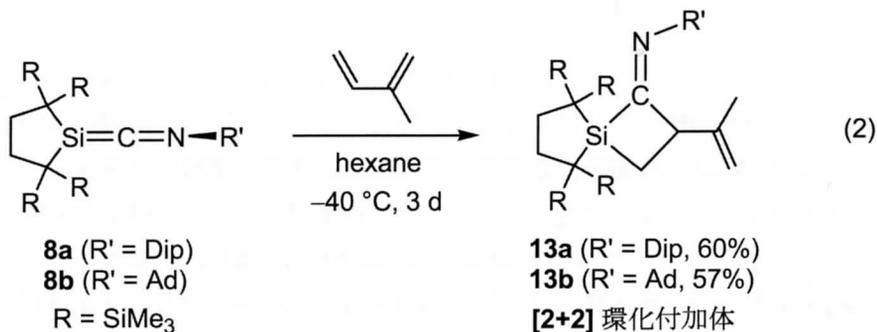
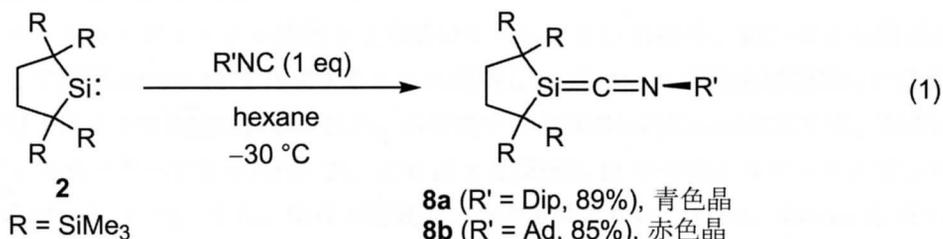


双性イオン型

チャート 3.



シリレン-イソシアニド錯体



スキーム 1.

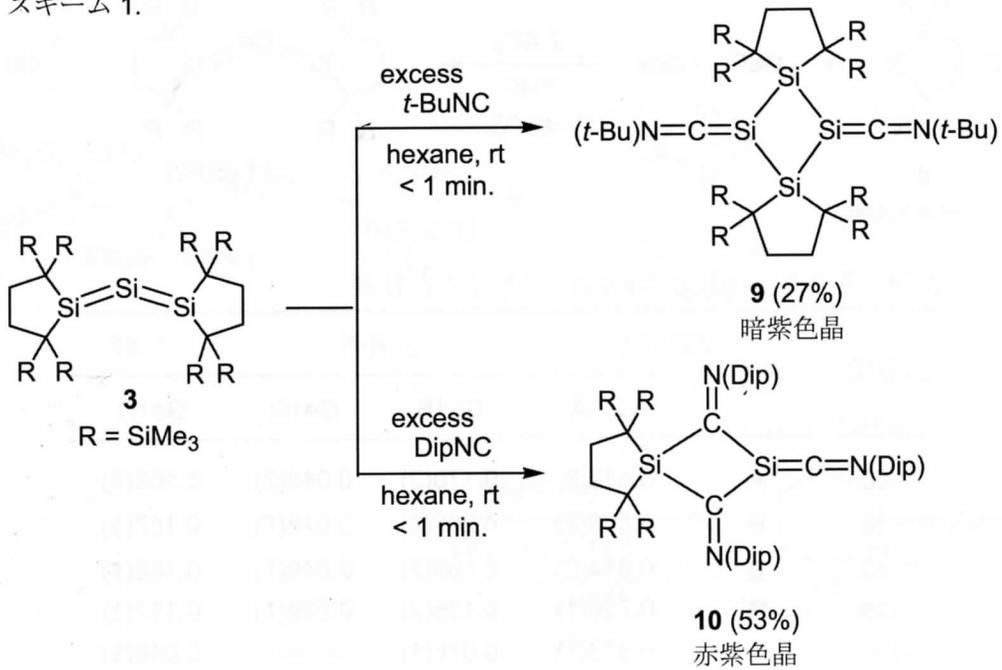


表 1. シラケテンイミン **8a-c**, **9** および **10** の主な構造パラメーター

	<b>9</b>	<b>8b<sup>a</sup></b>	<b>8a<sup>a</sup></b>	<b>10</b>	<b>8c<sup>a</sup></b>
$r(\text{Si}-\text{C}) / \text{\AA}$	1.774(2)	1.782(2)	1.794(3)	1.844(7)	1.907(4)
$r(\text{C}-\text{N}) / \text{\AA}$	1.201(3)	1.210(3)	1.203(3)	1.170(8)	1.177(5)
$\theta(\text{C}-\text{N}-\text{C}') / \text{deg}$	138.3(2)	130.69(19)	146.3(3)	161.7(7)	171.3(3)
$\Sigma(\text{Si}) / \text{deg}$	345.3(3)	331.6(3)	330.6(4)	313.6(6)	313.7(4)

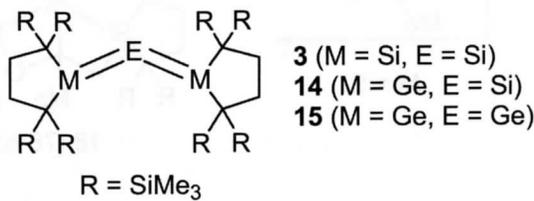
双性イオン性  $\longrightarrow$

$\text{R}^1 \text{---} \text{Si} \text{---} \text{C} = \text{N} \text{---} \text{R}^3$   
 $\text{R}^2 \text{---} \text{C} = \text{N} \text{---} \text{R}^3$   
 アレン型

$\text{R}^1 \text{---} \text{Si} \text{---} \text{C} \equiv \text{N} \text{---} \text{R}^3$   
 $\ominus \quad \oplus$   
 双性イオン型

a. 第1章.

チャート 4.



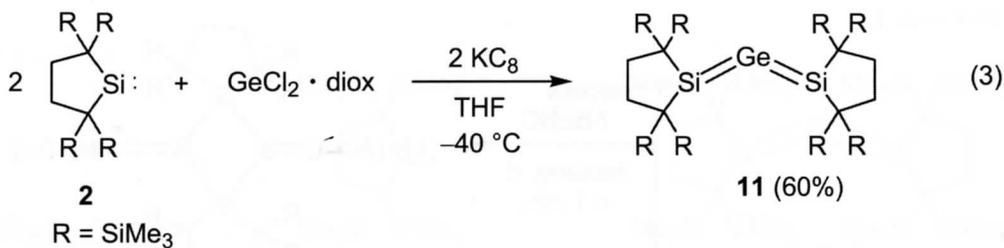
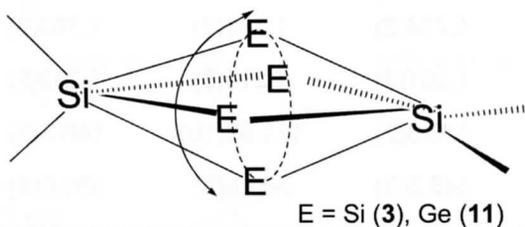


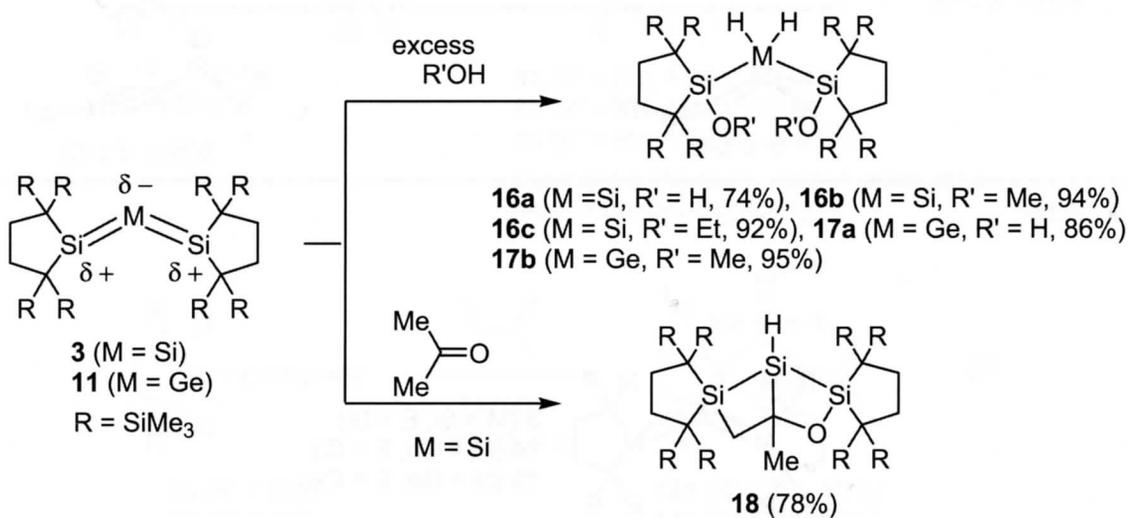
表 2. 各温度での中央ゲルマニウム原子の占有率

温度/°C	結晶	占有率			
		Ge1A	Ge1B	Ge1C	Ge1D
-50	A	0.612(2)	0.170(2)	0.049(2)	0.168(2)
0	B	0.533(2)	0.202(2)	0.078(1)	0.187(1)
-50	B	0.614(2)	0.169(2)	0.049(1)	0.168(1)
-100	B	0.726(1)	0.136(2)	0.020(1)	0.117(1)
-150	B	0.878(1)	0.076(1)	—	0.046(1)
-50	C	0.621(2)	0.168(1)	0.047(1)	0.164(1)
-180	C	0.950(1)	0.038(1)	—	0.012(1)

チャート 5.



スキーム 2.



スキーム 3.

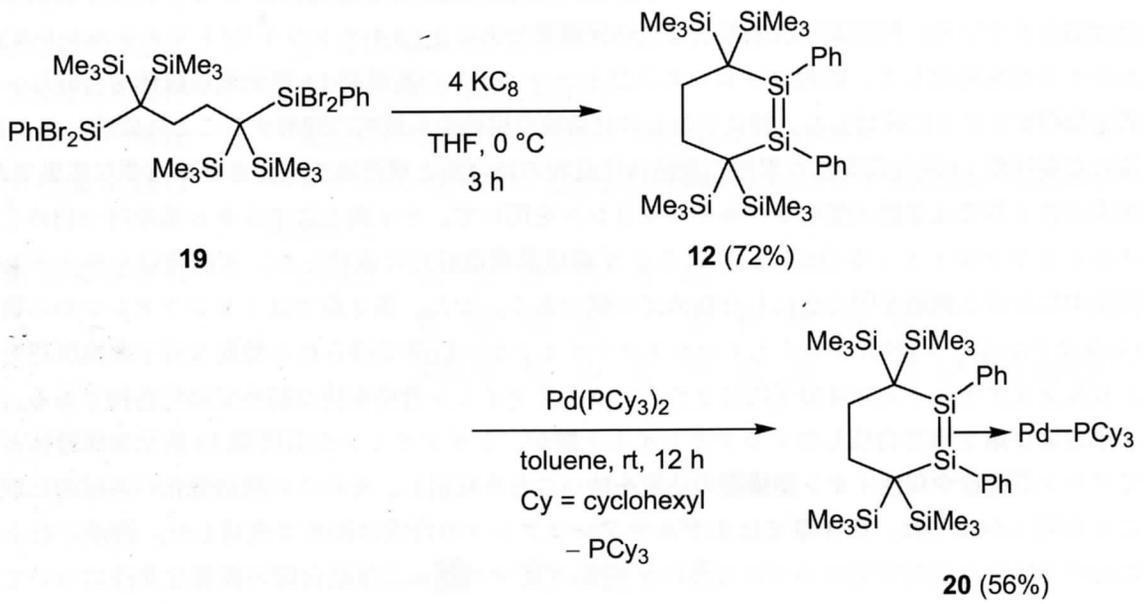
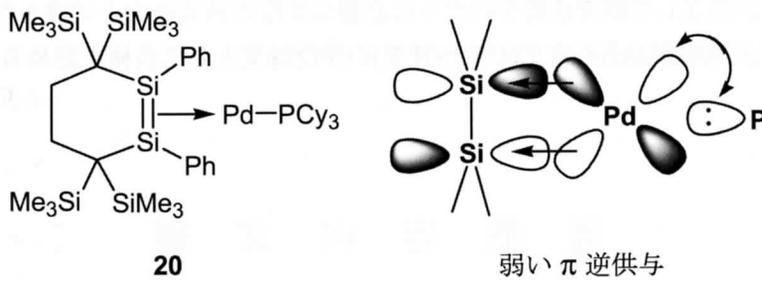


チャート 6.



## 論文審査の結果の要旨

アレンやケテンイミンなどの累積二重結合化合物は、その構造および電子状態が特異なため幅広く研究されている化学種である。しかし、それらの高周期 14 族元素類縁体は合成例が少なく、その性質について知見は限られている。阿部剛君は効果的な立体保護基である 1,1,4,4-テトラキス(トリメチルシリル)ブタン-1,4-ジイル基を利用して、新規なアレンおよびケテンイミンの高周期 14 族元素類縁体を合成し、構造と性質を解明することに成功した。特にこれらの化合物の構造を系統的に理解することに成功したことは、ケイ素など高周期 14 族元素を含む累積二重結合化合物の結合論と構造論を深化させる重要な成果である。

本論文の第 1 章では単離可能なジアルキルシリレンを用いて、ケイ素上にアルキル基を持つ初めてのジアルキルシラケテンイミンを合成し、それらの X 線結晶構造解析に成功した。本研究はシラケテンイミンの結晶中における構造を明らかにした初めての例である。また、第 2 章ではトリシラアレンから新規なビス(シラケテンイミン)およびジイミノシラケテンイミンが一段階で得られる特異な分子変換反応を見出した。ビスシラケテンイミンは分子内に 2 つのシラケテンイミン骨格を持つ初めての化合物である。さらに第 1 章および第 2 章で合成したシラケテンイミン類が、ケテンイミンの高周期 14 族元素類縁体として初めてアレン型構造や双性イオン型構造の性質を持つことを見出し、それらの構造変化が系統的に理解できることを明らかにした。第 3 章では 2-ゲルマジシラアレンの合成に初めて成功した。溶液中および結晶中における特異な動的挙動ならびに 2 つのケイ素-ゲルマニウム二重結合間の顕著な共役について見出し、これまでに合成されているトリメタラアレンと構造や電子状態を比較した。第 4 章では大きく分極した累積二重結合を持つトリシラアレンおよび 2-ゲルマジシラアレンの特異な反応性について明らかにした。第 5 章では、累積二重結合化合物に関する研究とは独立して、1,1,4,4-テトラキス(トリメチルシリル)ブタン-1,4-ジイル基を持つ新規な六員環状ジシレンを合成し、その構造および反応性を明らかにした。

以上の成果は本人が自立して研究活動を行なうに必要な高度の研究能力と学識を有していることを示している。したがって、阿部剛提出の論文は博士(理学)の学位論文として合格と認める。