

# 含高周期 14 族元素縮合多環式芳香族化合物の創製とその機能

## Syntheses of Polycyclic Aromatic Compounds Containing Heavier Group 14 Elements and Their Functions

京都大学化学研究所 助教 水畑 吉行

Institute for Chemical Research, Kyoto University, Yoshiyuki Mizuhata

### 1. 緒言

芳香族化合物は、有機化学において非常に重要な位置を占めており、構造化学、反応化学などの基礎化学的な面からだけでなく、有機合成化学、生物化学、薬化学および材料化学などの応用面も含め幅広い分野で活発な研究が行われている化合物群である。これらは、ベンゼンやナフタレンなどの炭化水素系の化学種に代表されるように  $sp^2$  混成軌道をとる原子が環状に並び  $[4n+2]$   $\pi$  電子系を形成している環状共役系の不飽和化学種であるが、その  $sp^2$  原子間の結合は通常二重結合とは大きく異なり「芳香族性」という言葉で表される種々の興味深い性質を示す。この芳香環の構成元素の一部を炭素以外の元素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の変化として発現するか非常に興味を持たれるところであり、古くから活発に研究がなされてきた。しかし、その構成元素を炭素と同じ 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 族元素芳香族化合物については、古くから理論・実験の両面から数多くの研究が精力的に展開されてきた。しかしながら、これらの化学種は非常に反応活性であり容易に多量化反応等の副反応が進行する。そのため通常条件下では合成困難であり、安定な化合物として合成・単離された例はほとんどなく、その基本的な構造・性質は解明されていなかった。

筆者らはこれまでに独自に開発したかさ高い芳香族置換基 (Tbt, Bbt) を立体保護基として用いることで、高周期 14 族元素 (ケイ素・ゲルマニウム・スズ) を環構成元素として一つ含

む中性芳香族化合物群を安定な化合物として合成・単離することに成功してきた (Figure 1)<sup>1,2)</sup>。

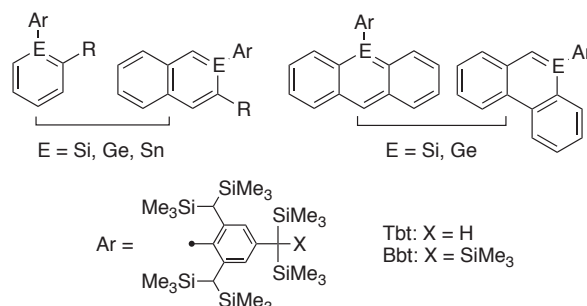


Figure 1 Neutral metallaaromatic compounds

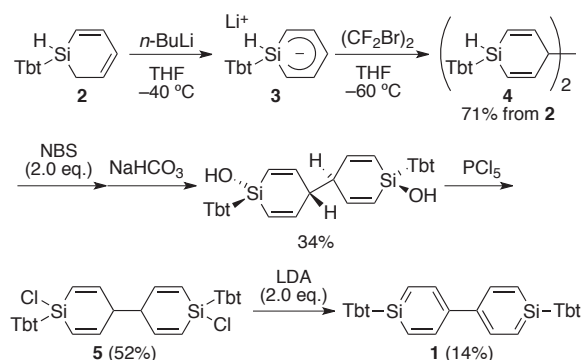
これまでの研究から、これら一連の含高周期 14 族元素芳香族化合物は対応する炭素芳香環に匹敵する芳香族性を示す一方、より高周期の系になるにつれて紫外可視吸収スペクトルにおける吸収極大波長が顕著な長波長シフトをするなど物性面に対する高周期元素の可能性が見いだされている。これらの結果を踏まえ、同一芳香環分子内に複数の高周期元素を (他族の高周期元素も視野に入れ) 導入することが可能であれば、HOMO-LUMO ギャップはさらに減少し、特異な物性を発現しうると考えた。そこで本研究では、①同一分子内に二つのケイ素原子を有する芳香族化合物の創製とその性質の評価、②含ケイ素芳香環に対する高周期 15 族元素の導入効果の検証、③複数の高周期元素を含む縮合多環式芳香族化合物の合成、の観点から検討を行った。

## 2. 結果と考察

### 2.1 含ケイ素芳香環の連結

まず、二つの含ケイ素芳香環同士の連結により、共役が発現しうるかを評価するため、1,1'-ジシラ-4,4'-ビフェニル **1** の合成を行った。

シラシクロヘキサジエン **2** に *n*-ブチルリチウムを作用させることで発生するアニオン **3** に対し、酸化剤を作用させることで、二環が連結した **4** を得ることができる。**4** は異性体混合物であるが、シラベンゼン合成と同様の手法により、前駆体であるジクロロ体 **5** へ誘導可能である。**5** に対する LDA を用いた脱塩素化水素反応により **1** を得ることができた (Scheme 1)。



Scheme 1 Synthesis of 1,1'-disila-4,4'-biphenyl **1**

**1** の構造は X 線結晶構造解析により決定し、二つのシラベンゼン環が 45 度ねじれた構造をとっていることが明らかとなった (Figure 2)。**1** のシラベンゼン環の構造は非連結のものとは比べて大きな変化はなく、また連結結合長は 1.505 (7) Å でありビフェニルの値 [1.495 (3) Å] とほぼ同等であった。紫外可視吸収スペクトルにおいては、シラベンゼンが最大吸収波長 331 nm ( $\epsilon = 5.0 \times 10^3$ ) とする微細構造を保持した吸収を示すのに対して、**1** は 357 nm ( $\epsilon = 2.9 \times 10^4$ ) に幅の広い吸収を示した。この吸収の長波長シフトおよび顕著な吸光度の増大は、溶液状態における二つのシラベンゼン環間の共役を明確に示している。また理論計算による、ケイ素上に水素原子を有するモデル化合物における二つのシラベンゼン環の回転障壁は 5.4 kcal/mol [B3LYP/6-31G (d)] と見積もられ、この値はビフェニルの同一条件で行った計算結果 2.4 kcal/mol に比べて大きいものの、十分に室

温において自由回転可能であると考えられる値であった。

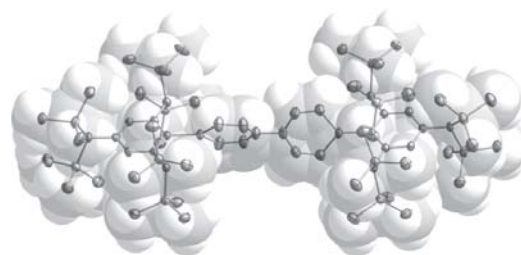


Figure 2 Structure of 1,1'-disila-4,4'-biphenyl **1**.

また **1** は室温溶液における光照射によって青色の蛍光を示し、その蛍光の Stokes シフトは 90 nm と大きいものであった。このことは励起状態における構造変化が大きいことを示唆しており、現在励起状態の検証等、光物性についての検討を行っている。

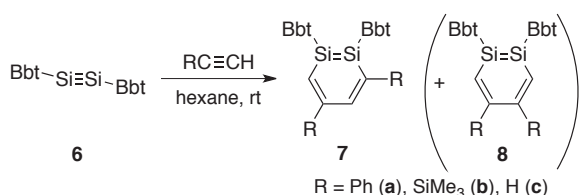
### 2.2 ジシラベンゼンの合成

化合物 **1** が異環にケイ素原子を含んでいることから、同一環にケイ素原子を二つ含む化合物の性質の解明も重要であると考えられる。2004 年関口らは、ケイ素-ケイ素三重結合化合物「ジシリル」を安定な化合物として初めて合成・単離することに成功し、その興味深い性質を多数明らかにしている<sup>3)</sup>。中でも、その反応性は大変興味深く、種々の試剤との反応によりこれまで合成が困難であった非対称ジシレン類や種々の低配位ケイ素化合物の良い前駆体となることを報告している。特に、フェニルアセチレンとの反応においては、1:2 で反応が進行し、1,2-ジシラベンゼンの位置異性体混合物を与える<sup>4)</sup>。これは分子内に二つのケイ素原子を含む初めての芳香族化合物であり、重要な知見である。

一方、筆者の所属する研究室においても、芳香族置換基である Bbt 基を保護基に用いて、初めての炭素置換ジシリル **6** の合成に成功している<sup>5)</sup>。**6** もアルキンとの反応により対応する 1,2-ジシラベンゼン **7** を与える (Scheme 2)。アルキン類としてはフェニルおよびトリメチルシリル置換の末端アセチレンの他に、アセチレンガスも利用可能であり、炭素骨格上に水素置換基のみを有する誘導体 **7c** の合成も達成して

いる。異性体が生じる系においても、3,4-置換体 **8** の形成は確認できなかった。**7c** の X 線結晶構造解析の結果、その中心骨格における炭素-炭素結合長はほぼ全て等価である点、ケイ素-ケイ素およびケイ素-炭素結合長がそれぞれ対応する単結合と二重結合の間である点など、電子の非局在化を示す特徴的な構造を有していた (Figure 3)。

**7c** の紫外可視吸収スペクトルにおいては、378 nm ( $\epsilon = 1.1 \times 10^4$ ) に幅の広い吸収が観測された。ケイ素一つのシラベンゼンが最大吸収波長 331 nm ( $\epsilon = 5.0 \times 10^3$ ) であるのに対して、**7c** では明確な吸収の長波長シフトおよび吸光度の増大が観測された。



Scheme 2 Synthesis of 1,2-disilabenzene **6**

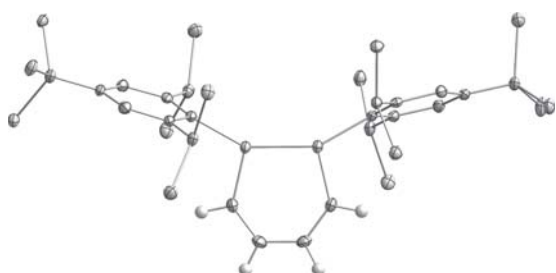


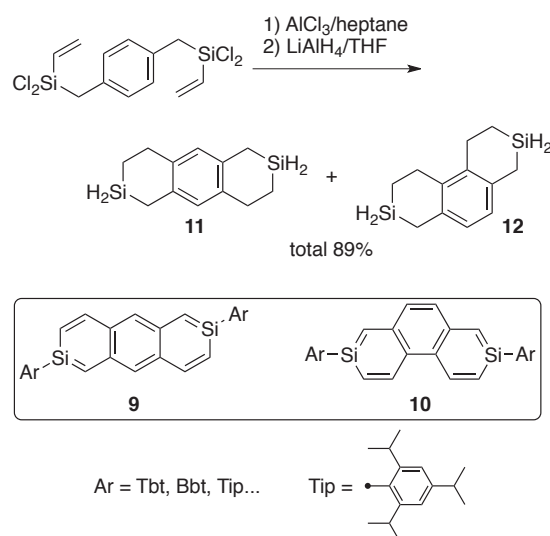
Figure 3 Structure of 1,2-disilabenzene **7c**. Methyl groups on the Bbt groups were omitted for clarity.

### 2.3 ジシラアントラセンおよびジシラフェナントレンの合成検討

これまでにアントラセン骨格の 9 位をケイ素原子に置換した 9-シラアントラセンの最長吸収極大波長が、ケイ素原子一つの導入のみでアントラセンに比べて 140 nm 長波長シフトすることを明らかにしている。この効果は、同様に三つのベンゼン環が、折れ曲がって縮合したフェナントレンと 9-シラフェナントレンにおける変化量 (60 nm) に比べ顕著に大きく、直線状にベンゼン環が縮合したアントラセン骨格

の共役拡張における有効性を示している。この結果をふまえ、直線状縮合多環式 (アセン系) 骨格を基盤に複数の含ケイ素芳香環を配置できれば、更なる高機能化が実現するのではないかと考えた。このような二次元的な広がりを持った共役分子は、一次元的な分子と比較して、①構造の剛直性による速度論的安定化効果の向上、②共役系が平面固定されることで有効共役長が伸長、③剛直な構造により酸化還元時の再配列エネルギーが低下、④広い  $\pi$  平面による分子間相互作用の向上、といった点から物性材料として有利であると期待される。

そこで、まずケイ素原子二つをアントラセン環に導入した **9** および比較のためにフェナントレン骨格を有する **10** を設計し、合成を検討した。これまでに、目的とする **9**, **10** の合成には至っていないが、基本骨格である化合物 **11** および **12** の合成法を確立した (Scheme 3)。



Scheme 3 Synthesis of the fundamental skeletons of disilaanthracene and disilaphenanthrene

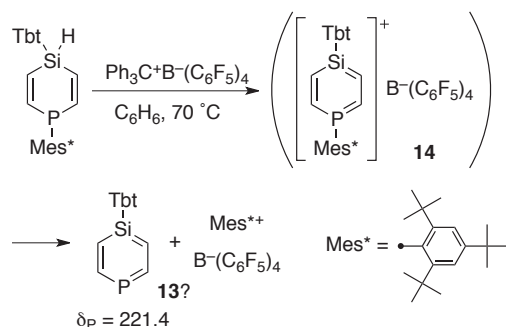
これらに対し立体保護基として Tbt および Tip 基を導入する検討を行っているが、現在までに効果的な導入方法は見いだせていない。今後は、引き続き **9**, **10** の合成を検討し、縮環様式の違いを検証する。前述の置換基の他、種々の立体の異なる置換基導入を試みる。置換基導入後、既知の手法を用いた二重結合の導入を経て前駆体を合成し、**9**, **10** の合成を達成する。



## 2.4 1,4-ホスファシラベンゼンの合成検討

ピリジンをはじめとする複素環芳香族化合物においてその環内の電子状態がベンゼンとは顕著に異なる効果に着目し、環内の炭素原子の代わりにホウ素、窒素、リンなどの典型元素を環内に同時に組み込むことで電子状態のチューニングが可能になると着想した。またこれらの元素は炭素とは異なり、容易に異なる電子状態[中性三配位→四配位アニオン(ホウ素)、四配位カチオン(窒素・リン)]を取り得、更なる構造・電子状態の変換も可能である。

そこでまず、ケイ素とリン原子を同一環内に含む1,4-ホスファシラベンゼン **13** およびそのカチオン種 **14** を合成目標にし、検討を行った。各種検討の結果、Mes\* 基を有するヒドロシランに対してトリチル テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート作用させた際、<sup>31</sup>P NMRにおいて低配位リン原子に特徴的な領域である221.5 ppm にシグナルを観測した(Scheme 4)。



Scheme 4 Attempted synthesis of 1,4-phosphasilabenzene derivatives

現在のところこのシグナルに由来する化合物の単離に至っていないが、**14**の発生の後、Mes\* 基の脱離を伴って **13** が生成している可能性があると考えており、反応の条件等を検討中である。

## 3. まとめ

ここまで述べたように、当初目的としていた縮合多環式芳香族化合物へ複数のケイ素原子を導入する試みは道半ばであるが、芳香環への複数の高周期元素の導入に伴う効果については、系統的に明らかにすることが可能になってきた。今後は化合物 **9**, **10** をはじめとした高次

共役系分子の合成を推し進め、それらの性質を明らかにしていきたいと考えている。これらの化合物は、立体保護基により速度論的に安定化され、その中心部に位置する含高周期元素不飽和結合π電子系の酸化還元特性に由来する伝導性の発現が期待できる。また、分子の両側から中心部を覆っている立体保護基は、酸化還元等の外部刺激により誘起されたキャリアの分子間相互作用による失活を防ぐと期待できることから、これらの目的化合物は「被覆された分子導線」ともいえる電気伝導性の発現が期待できる。基本的性質の解明、各種物性測定に加え、酸化還元や光等の外部刺激によるキャリアの誘起および電気伝導性の発現に関して検討を行いたいと考えている。

## 4. 謝辞

本研究を進めるにあたり、援助頂きました財団法人近畿地方発明センターに感謝いたします。

## 参考文献

- 1) N. Tokitoh, *Acc. Chem. Res.*, **37**, 86-94 (2004).
- 2) Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Takeda, and N. Tokitoh, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 1050-1051 (2006).
- 3) A. Sekiguchi, R. Kinjo, and M. Ichinohe, *Science*, **305**, 1755-1757 (2004).
- 4) R. Kinjo, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, N. Takagi, M. Sumimoto, and S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 7766-7767 (2007).
- 5) T. Sasamori, K. Hironaka, Y. Sugiyama, N. Takagi, S. Nagase, Y. Hosoi, Y. Furukawa, and N. Tokitoh, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 13856-13857 (2008).

## 研究成果発表

1. Synthesis and Structure of a Heavier Congener of Biphenyl: 1,1'-Disila-4,4'-biphenyl, Y. Tanabe, Y. Mizuhata, and N. Tokitoh, *Organometallics*, **29**, 721-723 (2010).

2. Reactivity of an Aryl-Substituted Silicon–Silicon Triple Bond: Reactions of a 1,2-Diaryldisilyne with Alkenes, J. S. Han, T. Sasamori, Y. Mizuhata, and N. Tokitoh, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 2546-2547 (2010).
3. Novel Silacyclohexadienyl Chromium and Iron Complexes Bearing a Bulky Substituent on the Central Silicon Atom, Y. Tanabe, Y. Mizuhata, and N. Tokitoh, *Pure Appl. Chem.*, **82**, 879-890 (2010).
4. 1,2-Dialkynyldisilenes: Silicon Analogues of (*E*)-Eneidyne, T. Sato, Y. Mizuhata, and N. Tokitoh, *Chem. Commun.*, **46**, 4402-4404 (2010).
5. Reactivity of an Aryl-substituted Silicon–silicon Triple Bond: 1,2-Disilabenzenes from the Reactions of a 1,2-Diaryldisilyne with Alkynes, J. S. Han, T. Sasamori, Y. Mizuhata, and N. Tokitoh, *Dalton Trans.*, **39**, 9238-9240 (2010).
6. Generation of Stannabenzenes and Their Properties, Y. Mizuhata, N. Noda, and N. Tokitoh, *Organometallics*, **29**, 4781-4784 (2010).
7. The First Observation of  $^1J$  (Sn–C) Coupling Constants in Tin–carbon Double-bond Compounds, Y. Mizuhata and N. Tokitoh, *Appl. Organomet. Chem.*, **24**, 902-906 (2010).
8. New Aspects in the Coordination Chemistry of Ge- and Sn-containing Metallaaromatic Compounds, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, in press.