

博士論文

拡張トリプチル骨格を活用したジシレンジアニオンの
合成と性質

Synthesis and Properties of Disilene Dianions Utilizing
Extended Triptycyl Groups

立教大学大学院
理学研究科化学専攻

西野龍平

目次

第1章 序論

第2章 拡張トリプチシル基を有するジホスフェン・ジスチベンの合成

第3章 拡張トリプチシルを有するジシレンジアニオンの合成と反応

第4章 トリプチシルメチル骨格を有するジシレンジアニオンの合成

第5章 総括

謝辞

参考論文

1.

Fumiaki Suzuki, Ryohei Nishino, Mariko Yukimoto, Koh Sugamata, Mao Minoura, Synthesis, Structure, and Reactivity of a Thermally Stable Dialkylgermylene, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. **2020**, *93*, 249.

2.

Ryohei Nishino, Mao Minoura, Synthesis of Dialkyl-Diphosphenes and -Distibenes that Bear Extended Triptycyl Groups, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. **2021**, *94*, 2919.

【第1章：序論】

有機合成において、ビルディングブロックを活用することで共通の原料から様々な化合物が効率よく合成できる。有機リチウム試薬(カルボアニオン)は最も重要なビルディングブロックの一つであり、古くから用いられている。ビニルリチウム($\text{Li}[\text{H}_2\text{C}=\text{CH}]$)は $\text{C}=\text{C}$ 結合導入剤として使用されている。一方、オレフィンのジアニオン($[\text{RC}=\text{CR}]^{2-}$)は非常に不安定で、極低温でのみ存在可能であり、単離や構造決定された例は存在しない。

アルケンのケイ素類縁体であるジシレン($\text{R}_2\text{Si}=\text{SiR}_2$)は、炭素とは性質が大きく異なり、研究が活発に行われている。しかしその合成法は大きく限られ、ケイ素化学における課題となっている。ビニルリチウムと同様にジシレンのアニオン種は $\text{Si}=\text{Si}$ 結合のビルディングブロックとして利用でき、現在までに、片側のケイ素がアニオンとなったジシレンモノアニオン($[\text{R}_2\text{Si}=\text{SiR}]^-$)の合成と、置換基導入反応が報告されている。そのためジシレンのジアニオン種($[\text{RSi}=\text{SiR}]^{2-}$)が合成できれば、 $\text{Si}=\text{Si}$ 結合の両側へ骨格を伸長でき、アクセス可能な骨格が飛躍的に増大すると期待される。しかし、その合成は非常に困難であり、純粋なジシレンジアニオンと呼べる化学種は未だ存在せず、その性質は全く分かっていない。

ジシレンは高い反応性を有し、安定化なしでは速やかに多量化を起こす。しかし、 $\text{Si}=\text{Si}$ 結合部位にかさ高い置換基(立体保護基)を導入することで多量化を抑制することができる。筆者らは、剛直な骨格を有するアルキル基であるトリプチシル基に着目し、これを拡張したトリプチシルスター基を開発し、高反応性化学種の安定化に活用した。本研究では、汎用性の高いビルディングブロックとして期待されるジシレンジアニオンを、トリプチシルスター基を活用することで合成し、その基本的な性質の解明と、ビルディングブロックとしての利用可能性を調査することを目的とした。

【第2章：拡張トリプチシル骨格を有するジホスフェン・ジスチベンの合成】

ジシレンジアニオンの合成に際し、トリプチシルスター基の立体保護能の予備的な評価を行うべく、ジホスフェン($\text{P}=\text{P}$)と、より高い反応性を有するジスチベン($\text{Sb}=\text{Sb}$)の合成を行った。これらが安定であれば、同一の置換パターンを有するジシレンジアニオンにおいても十分な安定性が見込めると考えた。

ジクロロホスフィン還元のカップリング反応に付すことで淡黄色の固体を得た。 ^3P NMR でジホスフェンに特有の領域にシグナルを観測したものの、種々の有機溶媒に対し難溶であり、単離や構造決定をすることができなかった。ジスチベンに関しては、対応するジクロロスチベンの還元のカップリング反応により合成、単離し、X線結晶構造解析により構造を決定した。結晶構造において、 $\text{Sb}-\text{Sb}$ 結合部位がトリプチシルスター基により包み込まれるように保護されており、高い熱安定性の実現につながっていることが分かった。

ジスチベンは、熱 THF あるいは熱メシチレンにのみ溶解し、ジホスフェンとともに溶解性の向上が必要と判断し、トリプチシルスター基へのプロピル基の導入を行った。得られたジホスフェン、ジスチベンはトリプチシルスター基のものよりも溶解性が向上しており、ジホスフェンの単離および X線結晶構造解析を行うことができた。その結果、ジホスフェンにおいてもリンの二重結合がトリ

プチシルスター基によって効果的に立体保護されている様子が見て取れた。これらのことから、ジシレンジアニオンの合成においても高い立体保護効果を発現すると期待された。次に、反応空間の存在を実験的に確かめるためジアゾメタンとの反応を行うと、元素によって生成物が異なり、目的であった反応空間の実証に加えて、ジスチベンのユニークな反応性を見出すことができた。

【第3章：拡張トリプチシル基を有するジシレンジアニオンの合成】

第2章で得られた知見に基づき、トリプチシルスター基を用いることでジシレンジアニオンを安定な化合物として合成可能と考え、研究を行った。トリプチシルスター基を有するトリブロモシランに対し、カリウムグラファイトを作用させることによりジポタシオジシレンを赤色固体として合成、単離することに成功した。このジポタシオジシレンは、グローブボックス中において保存可能なほど安定であった。

ジポタシオジシレンの構造はX線結晶構造解析により決定した。Si=Si結合部位はトリプチシルスター基によって包み込まれるように保護され、また、トリプチシルスター基の芳香環とカリウム間に相互作用の存在が認められた。各種スペクトル測定及びDFT計算の結果、この化合物がジシレンジアニオンとしての寄与が最も大きいことを見出し、さらに、ナトリウム、リチウムに金属を交換し、ケイ素のアニオン性の強さによって結合パラメーターが変化することを明らかとした。

続いて、単離したジポタシオジシレンの反応性の検討を行った。塩化白金(II)を作用させると、酸化反応が進行し、ジシリンを与えた。また、ヨードベンゼン及びクロロトリメチルシランとの反応では対応するジシレンを与え、ジシレンジアニオンがビルディングブロックして利用可能なことを実証できた。

【第4章：トリプチシルメチル骨格を有するジシレンジアニオンの合成】

トリプチシルスター基を用いることでジシレンジアニオンを初めて合成することに成功した。今後、様々なケイ素骨格の合成へと展開されることを考えた場合、目的化合物に応じて適切な立体保護や反応空間を提供できるよう、立体保護基のバリエーションを増やしておくことが重要といえる。そのため、より広い反応空間を提供できる、トリプチシルスターメチル基を用いたジシレンジアニオンを合成した。合成はトリブロモシランの還元的カップリング反応により行った。得られた化合物は固体状態で安定であり、グローブボックス中にて保存することが可能であった。X線結晶構造解析により構造を決定し、トリプチシルスター基を有するジシレンジアニオンよりも広い反応空間が存在していることが確認された。各種スペクトル測定やDFT計算を行い、本化合物のジシレンジアニオンとしての構造を支持する結果を得た。

以上の結果は、新規不飽和ケイ素ビルディングブロックとしてジシレンジアニオンの利用を提示するものである。ジシレンジアニオンはトリプチシルスター基を用いることではじめて安定に合成することができたと考えられ、トリプチシルスター基の立体保護能の高さが実証された。