

構造的制約を有するアリーロキシ及びシリル置換テトリレンの合成検討

Synthetic Studies towards Tetrylenes Supported by Structurally Constrained Aryloxy and Silyl Groups

応用化学専攻 栗木 隆之介

KURIKI Ryunosuke

1. 研究の背景と目的

高周期 14 族元素の二価化学種であるテトリレンは、同族のカルベンとは異なる性質を示す。テトリレンを安定に単離する手法として、かさ高い保護基を用いた「速度論的安定化」や、ヘテロ元素置換基のローンペアまたは配位子として導入した Lewis 塩基からの電子供与による「熱力学的安定化」の、二つの手法が有効である。テトリレンの単離のために種々の置換基が開発されてきたが、多くはかさ高いアリール基や窒素置換基である。このため、その他のヘテロ元素置換基を有するテトリレンの性質解明は、14 族元素の化学における課題のひとつであった。

以上の背景のもと、本研究では「不安定部位を分子のかごで覆うことによる安定化」と「電子陽性かつ剛直な構造による性質変調」の 2 つのコンセプトを掲げ、酸素及びケイ素置換新規テトリレンの合成を試みた。具体的には 1) フェノール環に囲まれた空間を有するカリックスアレーン類、2) オルト位にかさ高いシリル保護基を持つ 2,2'-メチレンジフェノール、3) ケイ素置換基を導入した剛直なキサンテン骨格、の三種の骨格で支持されたテトリレンの性質を X 線回折 (XRD) 法や各種 NMR 測定から明らかにすることを目指した。

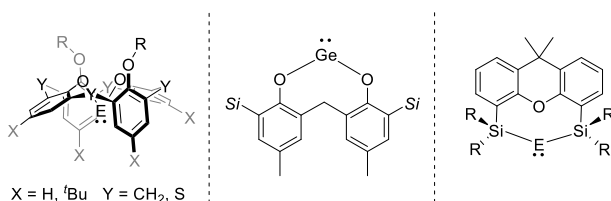
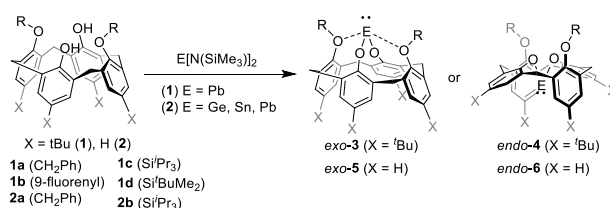


Figure 1. Target tetrylenes

2. 研究成果

2-1. calix[4]arene 骨格を持つテトリレン

まず calix[4]arene (**1**, **2**) のかご状構造の利用を検討した。これまでに **1** の Ge, Sn 誘導体の検討例があることから¹、特に Pb 誘導体に着目した。二つの OH 基をアルキル基 (R = CH₂Ph, 9-fluorenyl)



Scheme 1. Synthesis of *p*-Bu and *p*-H calix[4]arene tetrylenes.

やシリル基 (R = Si^tBuMe₂, SiⁱPr₃) で保護した *p*-Bu-calix[4]arene に対し、鉛前駆体 Pb[N(SiMe₃)₂]₂ を作用させることで鉛原子がキャビティ外部に位置した *exo*-**3a,b**、およびキャビティ内部に位置した *endo*-**4c,d** を単離した (Scheme 1)。この選択性は保護基 R のかさ高さに依存しており、比較的小さいアルキル置換基では *exo*-**3a,b** が、大きなシリル基では *endo*-**4c,d** が生成する。Parkin らはゲルミン類縁体において、*exo* 体から *endo* 体への異性化を報告しているが¹、プルンビレン **3-a,b** は 80–120 °C で加熱しても異性化は進行しなかった。特筆すべきことに、この反応を **1c,d** を用いて室温で行うと、*endo*-**4c,d** とともに C_{2v} 対称の未知化合物が新たに生成したが、時間経過とともに消費されて *endo*-**4c,d** の生成比が向上した。したがって、この未知化合物は *exo*-**3c,d** であり、*endo* 体の生成は *exo* 体からの異性化を経由していると言える。

また、*p* 位に tBu を持たない calix[4]arene **2a,b** に E[N(SiMe₃)₂]₂ (E = Ge, Sn, Pb) を 120–140 °C で作用させることで、対応する *exo*-**5a** および *endo*-**6b** がそれぞれ生成した。興味深いことに、室温における **2b** と E[N(SiMe₃)₂]₂ の反応を ¹H NMR により追跡すると、反応初期には O(calix)–E–N(SiMe₃)₂ を有するモノ置換体と考えられる生成物のみを観測し、その後 *exo*-**5** が生成することなく *endo*-**6** が主生成体となった。すなわち、この系での *endo*-**6** の生成は、tBu 置換の系でみられた *exo*-*endo* 異性化ではなく、モノ置換体のキャビティ内部での二つ目の E–O 結合形成によると考えられる。この生成機構の違いは、tBu 基が無いことでフェノキ

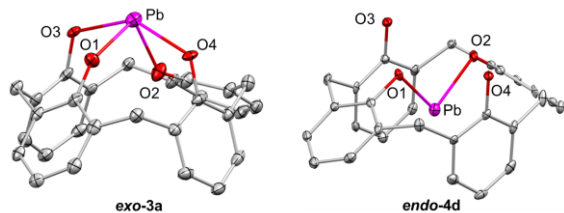


Figure 2. Molecular structures of **3a** and **4d**. The Bn (**3a**), SiⁱPr₃ (**4d**), and ^tBu groups and H atoms are omitted for clarity.

シド環の反転が容易になったためと推察している。

exo-3a, *endo-4d* の構造を Figure 2 に示す。*exo-3*, **5** の E⋯エーテル酸素間距離は 2.33–2.61 Å と短く、保護基側のエーテル酸素原子が金属中心へ配位していた。一方、*endo-4*, **6** では *ipso* 位と *ortho* 位の炭素について E⋯C(Ar) 距離が 2.89–3.02 Å であり、芳香環が E(II) の空の *p* 軌道へ η³ 型で π 配位していた。ここで観測された E(II)–π 相互作用は、報告例が限られており、特に分子性の鉛化合物の例は少ない³。

exo-3, **5** および *endo-4*, **6** の O–E–O 結合角を比べると、*exo* 体の方が理想的なテトリレンの結合角 (90°) から大きく歪んでおり、この歪みは Ge の場合に最も大きい (*exo/endo*: 99–100/92–94° (Ge), vs 95–96/89–90° (Sn), vs 95–97/88° (Pb))。実際に *exo-endo* 異性化した *exo-3*, **5** の O–E–O 結合角は 98.8(2)–100.2(3)° であり、特に大きく歪んでいた。つまり、この大きな歪みを緩和することが *exo-endo* 異性化の駆動力の一つであろう。

Table 1. ¹¹⁹Sn{¹H} and ²⁰⁷Pb NMR chemical shifts for **3–6** and related diaryloxytetrylene monomers.

	<i>exo</i> isomer		<i>endo</i> isomer		:E(OAr) ₂ monomer
	3a,b-E	5	4a,b-E	6	
δ(¹¹⁹ Sn)	–646.9/ —	–686.8	—/ –467.8	–467.8	–219 ^a
δ(²⁰⁷ Pb)	90.9/ 124.2	–69.8	582.7/ 565.4	—	1070 ^b

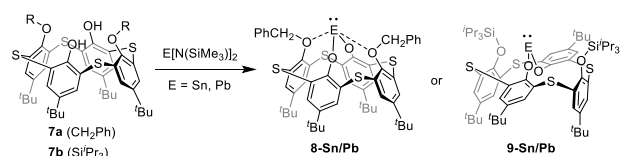
^aAr = 2,6-di-*tert*-butylphenyl., ^bAr = 2,6-(2,6-diisopropylphenyl)phenyl.

¹¹⁹Sn{¹H}, ²⁰⁷Pb NMR から溶液中のテトリレン中心の配位挙動を考察した (Table 1)。一般にテトリレンでは配位数が多いほど高磁場領域にシグナルが観測される。既知のジアリーロキシテトリレンモノマー (:Sn{O(2,6-^tBu₂C₆H₃)₂}, :Pb{O(2,6-^tPr₂C₆H₃)₂}) の化学シフトと比較すると、*exo-3*, **5**, *endo-4*, **6** シグナルは高磁場領域に観測された²。この結果から、*exo-3*, **5** および *endo-4*, **6** には金属中心への明確な分子内配位が認められ、結晶中と同様の構造を溶液中でも取っているものと推察

される。

2-2. thiacalix[4]arene 骨格をもつテトリレン

前述の calix[4]arene 誘導体ではテトリレン中心が OR の酸素原子または芳香環の配位を受けていた。そこで、かごのサイズを拡大することでテトリレン中心の配位環境が変化することを期待し、フェノール環が硫黄原子で架橋された thiacalix[4]arene を用いたテトリレンを合成した。



Scheme 2. Synthesis of *p*-^tBu thiacalix[4]arene tetrylenes.

二つの OH 基を保護した *p*-^tBu-thiacalix[4]arene (**7a,b**) に対して E[N(SiMe₃)₂]₂ (E = Sn, Pb) を作用させることで、置換基のかさ高さによって **7a** からは thiacalix[4]arene 骨格が cone 型である **8-Sn/Pb**、**7b** からは歪んだ partial cone 型である **9-Sn/Pb** の 2 タイプの *exo* 生成物が得られた (Scheme 2)。

8-Pb および **9-Pb** の構造を Figure 3 に示す。**8-Sn/Pb** では E⋯エーテル酸素間の距離は 2.48/2.57 Å であり、エーテル酸素から E(II) への配位結合が存在する。一方、**9-Sn/Pb** において E⋯OSiⁱPr₃ 距離はそれぞれ 3.25–3.54/2.94–3.60 Å であり van der Waals 半径の和と同程度まで離れていたことから、酸素からの配位はほとんどないと結論付けた。

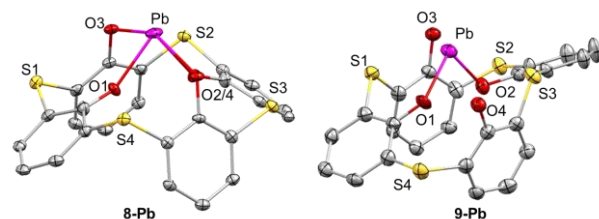
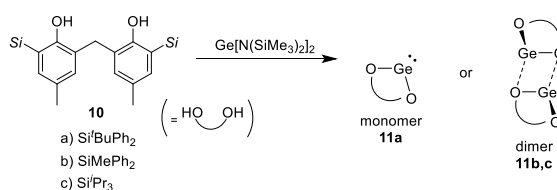


Figure 3. Molecular structures of **8-Pb** and **9-Pb**. The Bn (**8-Pb**), SiⁱPr₃ (**9-Pb**), and ^tBu groups and H atoms are omitted for clarity.

溶液中のテトリレンの配位状態を ¹¹⁹Sn{¹H}, ²⁰⁷Pb NMR から考察した。**8-Sn/Pb** では、¹¹⁹Sn および ²⁰⁷Pb はそれぞれ δ(¹¹⁹Sn) = –647, δ(²⁰⁷Pb) = 111.3 と高磁場領域に観測され、エーテル酸素が配位した calix[4]arene 類縁体 **3**, **5-E** と同程度の値を示した。これに対して、**9-E** の化学シフト値は δ(¹¹⁹Sn) = –358.6, δ(²⁰⁷Pb) = 1210 であり、溶液中でモノマーとして存在する前述の :E(OAr)₂ (Table 1) と同程度の値であった²。この結果から、**8-E** は金属中心への明確な分子内配位がある一方で、**9-E** の中心金属は溶液中でも配位フリーなテトリレンであると結論付けた。

2-3. 2,2'-methylenediphenol 骨格を持つゲルミレン



Scheme 3 Synthesis of diaryloxygermylenes

メチレンジフェノール類は calixarene 類の部分構造と見なすことができるため、次にこの骨格に着目した。オルト位を Si^iBuPh_2 , SiMePh_2 または Si^iPr_3 基で修飾した 2,2'-メチレンジフェノールに対し、 $\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ を作用させることで対応するゲルミレンモノマー **11a** およびダイマー **11b,c** を得た (Scheme 3)。モノマーとダイマーの選択性は *o*-シリル基のかさ高さに依存しており、最も大きな Si^iBuPh_2 基でのみモノマーを得た。既知の 2-methyl-6-tertbutylphenoxy 配位子を用いた系では、配位子全体が中心金属を取り囲むような配座をとるため、ゲルミレンモノマーを与える^{2c}。一方、2,2'-メチレンジフェノール配位子は二つのアリーロキシ置換基がメチレン鎖で架橋された構造規制をもつため、テトリレン中心の遮蔽が限定される。このため、ⁱBu 基よりもかさ高い SiMePh_2 基においてもダイマーが形成したと考えられる。

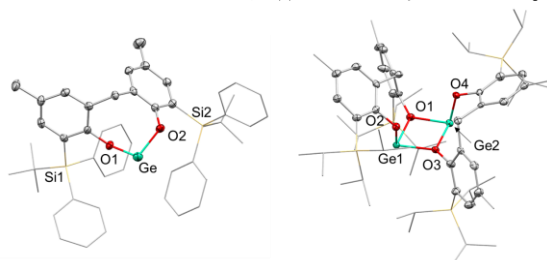


Figure 4. Molecular structures of **11a** (left) and **11c** (right). The Si^iBuPh_2 (**11a**) and Si^iPr_3 (**11c**) groups are shown in wireframe.

11a の XRD 解析の結果、分子間の $\text{Ge}\cdots\text{O}2$ 距離は最短で 3.029(3) Å と van der Waals 半径の和 ($\text{Ge}-\text{O}$: 3.63 Å) よりも近傍に位置していたことから、**11a** はパッキング構造において弱いダイマーとして存在している。このような非常に長い $\text{Ge}\cdots\text{O}$ 距離を有するダイマーは報告例がない。これに対して、**11b,c** は、 $\text{Ge}\cdots\text{O}$ 距離が 1.978(6)–1.996(6) Å の強固なダイマー構造を示した。特筆すべきことに、**11b,c** の末端側の OAr 基は中心の Ge_2O_2 四員環に対して *cis* の位置関係にある特異な構造であった。既知の $:\text{Ge}(\text{OAr})_2$ ダイマーの多くは末端 OAr 基が *trans* の位置関係にある。

詳細に構造を検討すると、**11b** ではフェノキシド環の一つと SiMePh_2 基の Ph 基との距離は 3.42(2) Å であり、 π - π 相互作用の存在が示唆され

た。一方、**11c** において Si^iPr_3 基の $\text{C}(\text{Me})-\text{C}(\text{Me})$ 間距離は最も近い箇所 3.76(1) Å とロンドン分散力の効果が示唆された。また、 $\text{CH}\cdots\text{O}(\text{terminal})$ の距離は **11b,c** においてそれぞれ 2.25 / 2.46 Å (**11b**) と 2.37 / 2.40 Å (**11c**) であり、一般的な水素結合の範囲内にあった。これらの弱い相互作用が特異な *cis* 構造を安定化していると推察している。

興味深いことに、**11c** のトルエン溶液は -60°C では無色、室温では黄色を呈し、この現象は **11a,b** では観測されなかった。**11a-c** の溶液状態の構造に関する知見を得るために、VT- ^1H NMR を測定した。**11a** の 20°C における ^1H NMR スペクトルでは、 CH_2 シグナルは δ 3.36 に一つのブロードなシングレットとして観測されたことから、溶液中で **11a** はモノマーとして存在し、 $\text{C}_5\text{O}_2\text{Ge}$ の 8 員環は反転していると推察した。

一方、ダイマー **11b,c** の 20°C における ^1H NMR において、メチレンシグナルはそれぞれ δ 4.94, 3.28 の二つのブロードなシングレット (**11b**)、または δ 4.40, 3.28 のブロードなシングレットおよびシャープなダブルット (**11c**) として観測された。さらに、 -60°C で VT- ^1H NMR を測定すると、低磁場側のシグナルが δ 6.43 (**11b**), 6.31 (**11c**) までシフトしてシャープなダブルットとなった。低温におけるこの顕著な低磁場シフトは、ダイマー構造における $\text{CH}\cdots\text{O}$ 水素結合のためと考えられる。色の変化の原因についてはジゲルメンとの平衡も含めて⁴、さらなる検討が必要である。

2-4. Si-置換 xanthen 骨格を持つテトリレン

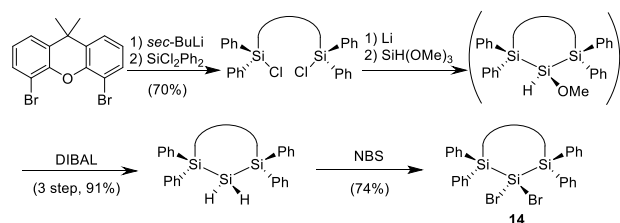
ケイ素は *s* 軌道と *p* 軌道の重なりが炭素に比べて小さいため、軌道の混成が阻害される。このためシリレンは空の *p* 軌道と充填 *s* 軌道を有する一重項を基底とする。Apeloig らは DFT 計算から、1) ケイ素置換基を用いること、2) シリレン中心角を 119° 以上に拡大することで一重項-三重項エネルギー差 (ΔE_{ST}) が正となり、基底三重項状態のシリレンが合成可能であると報告している⁵。

Table 2. Optimized structures of the target silylenes with a singlet (left) and triplet (right) states.

ΔE_{ST} [kcal/mol]	$\angle \text{Si}^{\text{IV}}-\text{Si}^{\text{II}}-\text{Si}^{\text{IV}}$ [deg]	$\text{Si}^{\text{II}}-\text{O}$ [Å]	
-11.01	(S)	109.8	2.11
	(T)	124.4	3.15

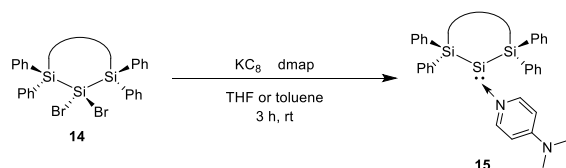
そこで、剛直なキサンテン骨格にケイ素置換基を導入した大きな結合角を有するケイ素置換シリレンを独自に設計した。

まず、モデル分子としてケイ素保護基上に Ph 基を有するジシリルシリレンの ΔE_{ST} を DFT 計算により算出した (Table 2)。一重項状態の $\text{Si}^{\text{IV}}\text{-Si}^{\text{II}}\text{-Si}^{\text{IV}}$ 結合角は 109.8° であり、理想的なシリレン結合角である 90° よりもはるかに大きいことがわかった。残念ながら、 ΔE_{ST} の値は -11 kcal/mol と基底一重項であると予想されたが、室温条件下ではスピン平衡の発現が示唆された。一重項状態における $\text{Si}^{\text{II}}\cdots\text{O}$ 距離 (2.11 Å) は van der Waals 半径の和 (Si-O : 3.62 Å) より短く、キサンテン骨格の酸素原子が Si^{II} 中心に分子内配位することによって一重項状態が安定化されていると考えられる。



Scheme 4. Synthesis of dibromodisilylsilane **14**.

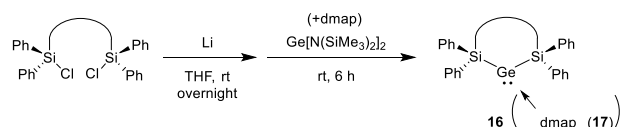
シリレンの前駆体であるジブromo体 **14** を Scheme 4 の手法で合成した。ジブromoキサンテンを出発物として SiClPh_2 基を導入し、そのリチオ化、 SiH(OMe)_3 との反応、ヒドリド還元によってジヒドロ体とした後、NBS で臭素化することでジブromo体 **14** を 4 段階で得た。**14** の XRD 解析によれば $\text{Si-SiBr}_2\text{-Si}$ 結合角は 121° であり、理想的な四面体構造である 109.5° から大きく歪んでいた。この歪みはキサンテン骨格の広い配位挟角に由来するものであり、誘導されるシリレンも広いテトリレン中心角を有すると予想される。



Scheme 5. Reduction of **14** for the synthesis of a disilylsilylene.

目的のシリレンを合成するため、 KC_8 を用いて **14** の還元を試みた。THF, rt 条件において、還元が進行することを ^1H NMR により確認したが、生成物は Si-Si 結合が切断したと思われる化合物を含む複雑な混合物であった。シリレンの捕捉のため、Lewis 塩基である 4-dimethylaminopyridine (dmap) を添加してトルエン中で還元を行ったところ (Scheme 5)、dmap のシグナルが δ 8.47/6.09 から

$8.12/5.94$ へと高磁場シフトするとともに、シャープな新規 SiPh シグナルが観測されたことから、Lewis 塩基付加体 **15** の生成が示唆されたが、**15** の単離同定には至らなかった。



Scheme 6. Attempt to synthesize a disilygermylene.

ジシリルシリレンの合成単離が困難であったため、対応するゲルミレンの合成を検討した。ゲルミレン導入試薬として $\text{Ge[N(SiMe}_3)_2]_2$ を用いることで還元を含まない反応経路を選択した (Scheme 6)。dmap を添加しない条件では、生成物は赤紫色固体として得られ、新規キサンテン (δ 7.83, 7.51) および $\text{LiN(SiMe}_3)_2$ のシグナル (δ 0.38) が ^1H NMR で観測されたことから、ゲルミレン **16** の生成が示唆された。一方、dmap を添加すると生成物は黄色の固体として得られ、**15** と同様の高磁場シフトした dmap のシグナル (δ 8.03/5.93) が観測されたことから、Lewis 塩基付加体 **17** が生成したと判断したが、単離同定にはさらなる検討が必要である。

3. 結論

酸素置換基として、calix[4]arene、thiacalix[4]arene、2,2'-methylenediphenol を有するテトリレンを合成し、 ^1H 、 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ 、 $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ 、 ^{207}Pb NMR と XRD 解析によってそのユニークな構造を明らかにした。また、単離には至っていないものの、xanthene 骨格をもつケイ素置換テトリレンの合成検討を行い、その DFT 計算から小さな ΔE_{ST} をもつテトリレンとなるものと予想した。

4. 参考文献

- (1) Parkin, G. *et al. Tetrahedron* **2007**, *63*, 10826. (2) (a) Boyle, J. T. *et al. Dalton. Trans.* **2012**, *41*, 9349. (b) Power, P. P. *et al. Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3054. (c) Weinert, S. C. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7510. (3) Hinz, A. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 3267. (4) Tokitoh, N.; Okazaki, R. *Chem. Lett.* **1998**, *27*, 239. (5) Apeloig, Y. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9032.

5. 発表論文

- (1) Kuriki, R.; Kuwabara, T.; Ishii, Y. *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 12234–12241. (2) Kuriki, R.; Ishii, Y.; Kuwabara, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2022**, e202200655. (3) Yamazaki, R.; Kuriki, R.; Sugihara, A.; Ishii, Y.; Kuwabara, T. *Crystals*, **2022**, *12*, 605.