

令和3年3月8日	発表者 古内 志拓
【Journal】 <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2019 , <i>141</i> , 14987-14990	
【Title】 A stable aromatic tetrasilacyclobutadiene dication	
【Affiliation & Authors】 Institut für Anorganische Chemie, Karlsruher Technologie (KIT) Xiaofei Sun, Thomas Simler, Ravi Yadav, Ralf Köppe, and Peter W. Roesky	
<p>【Abstract】</p> <p>今日まで世界中でケイ素を用いた有機合成や保護基に関する研究がなされてきたが、ケイ素を骨格とした芳香族化合物の合成研究例は少ない。現在までケイ素芳香環の合成を目的として、tetrasilacyclobutadiene の dication 体や dianion 体が合成された。2004年に合成された tetrakis(di-<i>tert</i>-butylmethylsilyl)-1,2,3,4-tetrasilacyclobutadiene dianion (化合物 A) や、ケイ素上置換基に 1,1,7,7-tetraethyl-3,3,5,5-tetramethyl-s-hydrindacen-4-yl (EMind)を導入した化合物 B は、ケイ素四員環のひずみや環電流を確認できなかったことなどから芳香族性を示さなかった。しかし、ケイ素上配位子としてアミジナート配位子を導入した化合物 C および D では、4n電子系でありながら芳香族性を示した。これまで、6n電子や 4n電子の tetrasilacyclobutadiene の合成研究がなされてきたが、2n電子のケイ素四員環の合成の例はない。そこで筆者らは、2個のn電子を持つケイ素芳香環の合成を検討した。クロロシリレンおよびビスシリレンを NaBPh₄ 存在下で反応させることにより、全てのケイ素上にアミジナート配位子を導入した化合物 1 を合成した。合成した化合物 1 は、X線結晶構造解析より Si-Si 結合が 2.2550-2.2718 Å と、ケイ素単結合 (~2.35 Å) とケイ素二重結合 (2.12-2.25 Å) の中間の長さであることが明らかとなった。また、量子化学密度汎関数理論 (DFT) による電子密度の計算結果より、化合物 1 は環上に 2 個のn電子を有することが示唆された。さらに、nucleus-independent chemical shifts (NICS)値が負の値 (²⁹Si-NMR : -17.4 ppm)を示したことから、芳香性に由来する反磁性の環電流が生じていることが考えられた。これらのことから、合成された化合物 1 は環上に 2 個のn電子を持つ芳香族 tetrasilacyclobutadiene dication であることが明らかとなった。また、CH₂Cl₂ 溶媒中で数週間分解せず、熱 (80℃) や大気中でも高い安定性を示した。その要因として、アミジナート配位子上窒素の電子供与効果による tetrasilacyclobutadiene dication の安定化が示唆された。本成果は、ケイ素化学のさらなる発展において重要なものであるといえる。</p>	