

Academic Program [Oral A] | 14. Organic Chemistry -Aromatic, Heterocyclic, and Heteroatom Compounds- : Oral A

🏠 Tue. Mar 19, 2024 9:00 AM - 11:30 AM JST | Tue. Mar 19, 2024 12:00 AM - 2:30 AM UTC 🏠

E1133(1132, Bldg. 11 [3F])

[E1133-2am] 14. Organic Chemistry -Aromatic, Heterocyclic, and Heteroatom Compounds-

Chair: Takuji Kawamoto, Takuya Kuwabara

🇯🇵 Japanese

9:00 AM - 9:10 AM JST | 12:00 AM - 12:10 AM UTC

[E1133-2am-01]

Synthesis and properties of π -extended aminoxyl boron complexes with near-infrared absorption and multistep redox properties

○Takuma Kuroda¹, Risa Hyakutake³, Marika Nakamura, Hiroki Fukumoto³, Kazuya Kubo², Tomohiro Agou² (1. University of Hyogo, School of Science, 2. Graduate School of Science, University of Hyogo, 3. Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University)

🇯🇵 Japanese

9:10 AM - 9:20 AM JST | 12:10 AM - 12:20 AM UTC

[E1133-2am-02]

Synthesis of 3,3-Diborylbut-1-ene Starting from Propyne and Its Use in Allylboration of Aldehydes

○Hiro Takayanagi¹, Naoki Oku², Ken Yamazaki¹, Tomoya Miura¹ (1. Okayama University, 2. Kyoto University)

🇯🇵 Japanese

9:20 AM - 9:30 AM JST | 12:20 AM - 12:30 AM UTC

[E1133-2am-03]

Synthesis and Structures of Haloalumanes and Dihaloalumanes bearing a bulky ferrocenyl group

○Togo Anzai¹, Takahiro Sasamori² (1. Graduate School of Science and Technology, Univ. of Tsukuba, 2. Department of Chemistry, Institute of Pure and Applied Sciences, and TREMS, Univ. of Tsukuba)

🇯🇵 Japanese

9:30 AM - 9:40 AM JST | 12:30 AM - 12:40 AM UTC

[E1133-2am-04]

Chemical Reactivity of a Diboraanthracene Dimer Tightly Bridged with Naphthalene Units

○Ai Miyagi¹, Takanori Fukushima¹, Yoshiaki Shoji¹ (1. CLS, Tokyo Tech.)

🇯🇵 Japanese

9:40 AM - 9:50 AM JST | 12:40 AM - 12:50 AM UTC

[E1133-2am-05]

Study on Synthetic Methods and Reactivities of Group 14 Thioacylmetaloids

○Taisei Kuroki¹, Ryosuke Masuda¹, Hiroyuki Kusama¹ (1. Gakushuin Univ.)

9:50 AM - 10:00 AM JST | 12:50 AM - 1:00 AM UTC

Break

🇯🇵 Japanese

10:00 AM - 10:10 AM JST | 1:00 AM - 1:10 AM UTC

[E1133-2am-06]

Radical borylation reaction using NHC boranes and arylsulfones

○Ryo Komatsu¹, Tsubasa Morioka¹, Curran Dennis P.², Akio Kamimura¹, Takuji Kawamoto¹ (1. Yamaguchi University, 2. University of Pittsburgh)

◆ Japanese

10:10 AM - 10:20 AM JST | 1:10 AM - 1:20 AM UTC

[E1133-2am-07]

Synthesis of tris(5,6-acenaphthenediolato)silicate

○Masahru Yonei¹, Shintaro Takahashi¹, Naokazu Kano¹ (1. Gakushuin Univ.)

◆ Japanese

10:20 AM - 10:30 AM JST | 1:20 AM - 1:30 AM UTC

[E1133-2am-08]

Halogenation of 1,6-Disila[4.4.4]propellane: The Si-Si bond cleavage and the reactivity of thus obtained bicyclic bis(halosilane)s.

○Suguru Kobayashi¹, Kohei Tamao², Takahiro Sasamori³ (1. Graduate School of Science and Technology, University of Tsukuba, 2. TOYOTA Physical & Chemical Research Institute (Toyota Riken), 3. Department of Chemistry, Institute of Pure and Applied Sciences, and Tsukuba Research Center for Energy Materials Sciences (TREMS), University of Tsukuba)

◆ Japanese

10:30 AM - 10:40 AM JST | 1:30 AM - 1:40 AM UTC

[E1133-2am-09]

Development of Silaimidazo[1,5-*a*]pyridine Structure Constructions

○Koki Endo¹, Fumitoshi Shibahara¹ (1. The Univ. of Gifu)

10:40 AM - 10:50 AM JST | 1:40 AM - 1:50 AM UTC

Break

◆ Japanese

10:50 AM - 11:00 AM JST | 1:50 AM - 2:00 AM UTC

[E1133-2am-10]

Synthesis and structure of a bis(ferrocenyl)stannylene and its reactivity

○Keisuke Iijima¹, Takahiro Sasamori² (1. Graduate School of Science and Technology, Univ. of Tsukuba, 2. Department of Chemistry, Institute of Pure and Applied Sciences, and TREMS, Univ. of Tsukuba)

◆ Japanese

11:00 AM - 11:10 AM JST | 2:00 AM - 2:10 AM UTC

[E1133-2am-11]

Synthesis of a sila[1]ferrocenophane bridged by a 9-silafluorenylidene moiety and its ring opening polymerization

○Shinnosuke Usuba¹, Shogo Morisako², Takahiro Sasamori² (1. Graduate School of Science and Technology, Univ. of Tsukuba, 2. Department of Chemistry, Institute of Pure and Applied Sciences, and TREMS, Univ. of Tsukuba)

◆ Japanese

11:10 AM - 11:20 AM JST | 2:10 AM - 2:20 AM UTC

[E1133-2am-12]

Synthesis of a 2,2-Bis(ferrocenyl)trisilane Bearing Intramolecularly Coordinating Moieties and Its Application towards the Attempted Synthesis of the Corresponding Bis(ferrocenyl)silylene

○Hiromu Ueno¹, Takahiro Sasamori² (1. Graduate School of Science and Technology, Univ. of Tsukuba, 2. Department of Chemistry, Institute of Pure and Applied Sciences, and TREMS, Univ. of Tsukuba)

🇯🇵 Japanese

11:20 AM - 11:30 AM JST | 2:20 AM - 2:30 AM UTC

[E1133-2am-13]

Substituent Effects on Hyperconjugative Antiaromaticity in Dianionic Species of Dibenzosilepins

○Kana Kobayashi¹, Takuya Kuwabara¹ (1. Ochanomizu University)

近赤外吸収特性と多段階レドックス特性を有する π 拡張アミノキシルホウ素錯体の合成と性質

(兵庫県立大理¹・兵庫県立大院理²・茨城大院理工³)○黒田 拓真¹・百武 梨紗³・中村 鞠香³・福元 博基³・久保 和也²・吾郷 友宏²

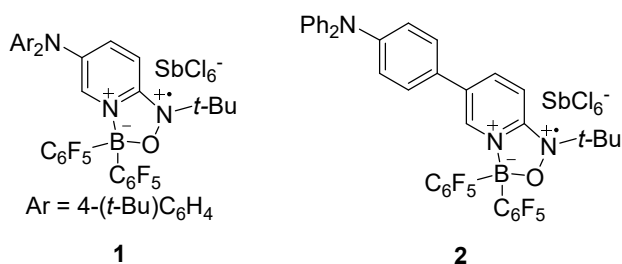
Synthesis and properties of π -extended aminoxyl boron complexes with near-infrared absorption and multistep redox properties (¹*School of Science, University of Hyogo*, ²*Graduate School of Science, University of Hyogo*, ³*Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University*)
○Takuma Kuroda¹, Risa Hyakutake³, Marika Nakamura³, Hiroki Hukamoto³, Kazuya Kubo², and Tomohiro Agou²

Near-infrared dyes have various potential applications such as solar cells and biological imaging. In recent years, stable open cell molecules have been paid increasing attention to because of their potential as near-infrared dyes. Previously, we reported aminoxyl radical-boron complex **1** exhibited near-infrared absorption¹⁾.

In this study, we synthesized the aminoxyl radical-boron complex **2** having an extended π -conjugated system and evaluated its electrochemical and near-infrared absorption properties. The effects of boron coordination on the properties of aminoxyl radicals will also be described.

近赤外色素は太陽電池や生体イメージングといった多方面への展開が期待されているが、現行の近赤外色素の多くは拡張 π 共役系化合物や金属錯体などを基本構造としており、多段階合成や色素の溶解性・安定性の低下などが課題となっている。近年、開殻性化合物が小さい π 共役系でも長波長の近赤外光の吸収・発光を示すことが報告されており、開殻性の近赤外色素が注目されている。我々は以前に、アミノキシルラジカルホウ素錯体 **1** が 1052 nm という NIR-II 領域での吸収を示すことを報告している¹⁾。

本研究では、近赤外吸収のさらなる長波長化を目的に、錯体 **1** の π 共役系を拡張したアミノキシルラジカルホウ素錯体 **2** を合成し、その性質を検討した。さらに、ホウ素との配位結合形成がアミノキシルラジカルに与える影響についても調査したので、併せて報告する。



1) M. Nakamura, R. Hyakutake, H. Fukumoto, T. Agou *et al.*, *Dalton Trans.*, 2022, **51**, 13675.

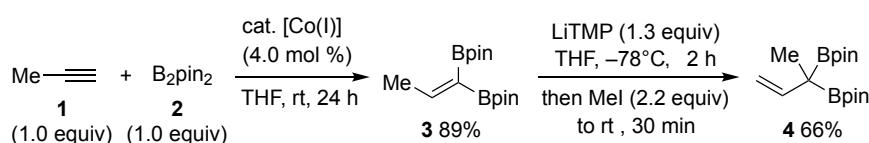
3,3-ジボリルブタ-1-エンの合成とアルデヒドのアリルホウ素化反応への利用

(岡山大学院環境生命自然¹・京大院工²) ○高柳 ひろ¹・奥 直樹²・山崎 賢¹・三浦 智也¹
 Synthesis of 3,3-Diborylbut-1-ene Starting from Propyne and Its Use in Allylboration of Aldehydes (¹Graduate School of Environmental, Life, Natural Science and Technology, Okayama University, ²Graduate School of Engineering, Kyoto University)
 ○Hiro Takayanagi,¹ Naoki Oku,² Ken Yamazaki,¹ Tomoya Miura¹

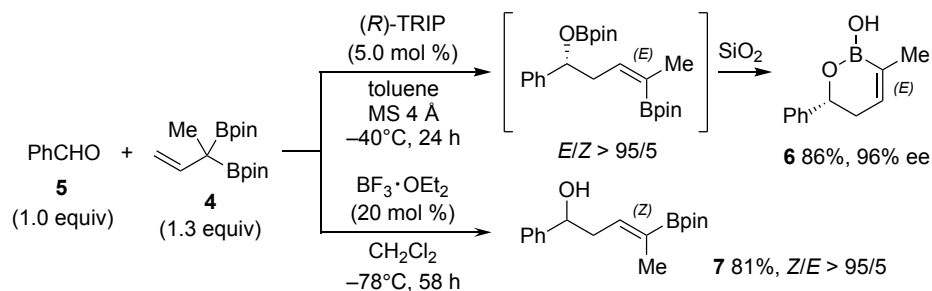
1,1-Diborylalk-2-enes bearing two boryl groups at the allylic positions have been attracting attention as the reagents for the allylboration of aldehydes.^{1,2} We have synthesized various types of 1,1-diborylalk-2-enes by a transition-metal-catalyzed double-bond migration reaction. We now report a unique method for the synthesis of 3,3-diborylbut-1-ene, which cannot be prepared by the previous double-bond migration reaction, from propyne in two steps.³ The resulting 3,3-diborylbut-1-ene is utilized in the allylboration of aldehydes. The *E* or *Z* isomers of homoallylic alcohols with trisubstituted alkene moieties are selectively obtained depending on the choice of Lewis acid catalysts.

Keywords : Allylboration; Boron Compound; Asymmetric Reaction; Homoallylic Alcohol

アリル位に二つボリル基を有する 1,1-ジボリルアルカ-2-エン類は、アリルホウ素化反応の反応剤として注目を集めている^{1,2)}。これまで我々は、遷移金属触媒を用いた二重結合の移動反応により 1,1-ジボリルアルカ-2-エン類を合成してきた。今回、我々は二重結合の移動反応では合成できない 3,3-ジボリルブタ-1-エンをプロピンから 2 段階で合成する手法を見出したので報告する³⁾。



また、得られた 3,3-ジボリルブタ-1-エンをアルデヒドのアリルホウ素化反応に用いたところ、ルイス酸触媒を使い分けることで、三置換アルケン部位を持つホモアリルアルコールの *E* 体および *Z* 体がそれぞれ選択的に得られた。



- 1) a) T. Miura, J. Nakahashi, M. Murakami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 6989. b) T. Miura, J. Nakahashi, W. Zhou, Y. Shiratori, S. G. Stewart, M. Murakami, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 10903. c) T. Miura, N. Oku, M. Murakami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 14620. d) T. Miura, N. Oku, Y. Shiratori, Y. Nagata, M. Murakami, *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 3861.
- 2) a) J. Park, S. Choi, Y. Lee, S. H. Cho, *Org. Lett.* **2017**, 19, 4054. b) S. Gao, M. Duan, Q. Shao, K. N. Houk, M. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 18355. c) J. M. Zanghi, S. J. Meek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 8451.
- 3) For Co-catalyzed 1,1-diboration of terminal alkynes with B₂pin₂, see: S. Krautwald, M. J. Bezdek, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 3868.

かさ高いフェロセニル基を有するハロアルマンおよびジハロアルマン誘導体の合成と構造

(筑波大院数理¹・筑波大数理物質, TREMS²) ○安済 統瑚¹・笹森 貴裕²

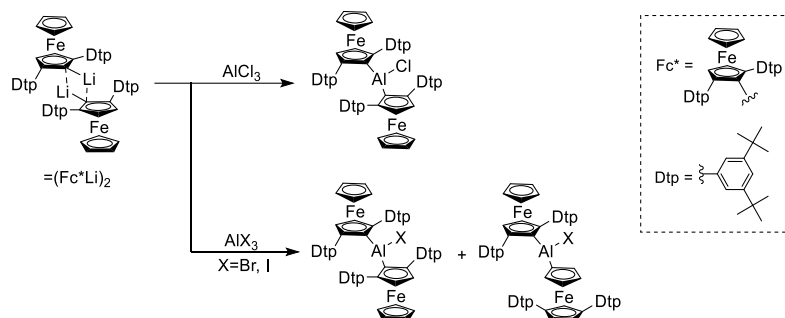
Synthesis and Structures of Haloalumanes and Dihaloalumanes Bearing a Bulky Ferrocenyl Group (¹Graduate School of Science and Technology, University of Tsukuba, ² Department of Chemistry, Institute of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, and TREMS)

○Togo Anzai,¹ Sasamori Takahiro²

In general, trivalent haloalumane derivatives are known to exhibit higher order structure with halogene bridging due to stabilization of the vacant 3p orbital of the Al atom by the intermolecular coordination of the lone pair of the halogene atom. Thus, the inherent high-electrophilicity of trivalent tricoordinated alumanes should be weakened. In this study, we aimed to synthesize trivalent tricoordinated haloalumanes existing as monomers by kinetic and thermodynamic stabilization with bulky ferrocenyl ligands. As a result, we have succeeded in the synthesis of ferrocenyl dihaloalumane and solvent-coordination-free bis(ferrocenyl)haloalumane derivatives by the reaction of (Fc*Li)₂, a bulky ferrocenyl lithium dimer, with various aluminium halides. In particular, during the formation of bis(ferrocenyl)-bromoalumane and -iodoalumane, the unexpected 1,1'-migration at *ipso*-position of Al atom were observed to give the corresponding isomers. We will report the structure and reactivity of the obtained bis(ferrocenyl)haloalumane derivatives.

Keywords : Aluminium; Ferrocene; Bis(ferrocenyl)haloalumane; Ferrocenyldihaloalumane

一般に、三価のハロアルマン誘導体は、空の 3p 軌道に由来する高い Lewis 酸性により、架橋構造をもつ高次構造を有し安定化されており、三価三配位アルマン本来の高い求電子性が弱められている。今回我々は、かさ高いフェロセニル基による速度論的安定化と熱力学的安定化によって、単量体として存在する三価三配位ハロアルマン類の合成を目的とし検討を行った。その結果、かさ高いフェロセンのリチオ体である (Fc*Li)₂ と種々のハロゲン化アルミニウムとの反応により、かさ高いフェロセニル基を有する、フェロセニルジハロアルマンおよび溶媒配位のないビス (フェロセニル) ハロアルマン誘導体の合成に成功した。特に、ビス (フェロセニル) ブロモアルマンおよびビス (フェロセニル) ヨードアルマンの合成の際に、Fc*基の 1,1' 位でアルミニウム置換位置が転位した生成物が得られたことから、反応系中で特異な構造異性化が進行することがわかった。本発表では、これら得られたビス (フェロセニル) ハロアルマン誘導体の構造および反応性について報告する。



ナフタレンユニットによって架橋されたジボラアントラセン二量体の化学反応性

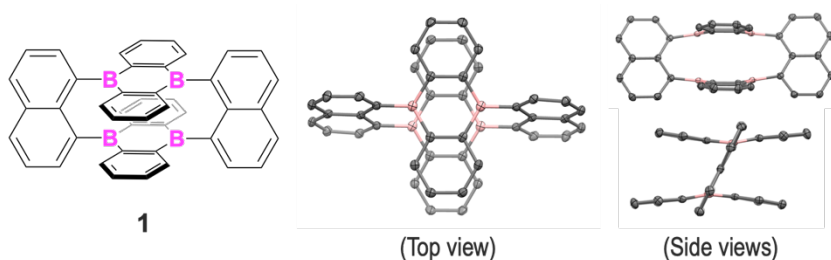
(東工大化生研¹⁾) ○宮城亜衣¹・福島孝典¹・庄子良晃¹

Chemical Reactivity of a Diboraanthracene Dimer Tightly Bridged with Naphthalene Units
(¹Lab. Chem. Life Sci., Tokyo Tech.) ○Ai Miyagi¹, Takanori Fukushima¹, Yoshiaki Shoji¹

We have focused on a 9,10-diboraanthracene (DBA) unit as a building block to develop electron-accepting π -conjugated molecules. Here we report the design of a new dimeric boron compound (**1**), in which two DBA are bridged tightly with two naphthalene units. We investigated the reactivity of **1** with various reagents and found an usual reaction with a metal hydride. When compound **1** was allowed to react with potassium hydride in solution, a one-electron reduction took place to give an anion radical salt of **1**., which has been unambiguously characterized by single-crystal X-ray analysis.

Keywords : Boron-containing π -conjugated molecule; Vacant orbital; Electron acceptor; One-electron reduction

三配位ホウ素を組み込んだ π 共役化合物はホウ素上の空軌道に由来する電子受容性を示す。しかし、電子受容性の高いホウ素化合物は加水分解性が高いため、化学的安定性を確保するためには、一般にホウ素上に電子対供与基や立体保護基を導入する必要がある。本研究では、ホウ素空気道の重なりを分子内に組み込むアプローチにより、化学的安定性と高い電子受容性を両立する分子の開発を目指し、二つのジボラアントラセン (DBA)¹⁾を9,10位でナフタレンスパーサーで連結した**1**を設計した。実際、**1**の加水分解性は大幅に抑制され、またその電子受容性は単量体のDBAに比べて大幅に向上することを明らかにしている²⁾。興味深いことに、溶液中で**1**とヒドリド試薬を混合すると、**1**のアニオンラジカルやジアニオンが生成することを見いだした。本発表では、**1**が示す特異な還元挙動および反応性について報告する。



1) M. Wagner *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12705.

2) 宮城亜衣, 福島孝典, 庄子良晃, 第33回基礎有機化学討論会, 1P081.

14 族チオアシルメタロイドの合成法の開発と反応性に関する検討

(学習院大理) ○黒木 大生・増田 涼介・草間 博之

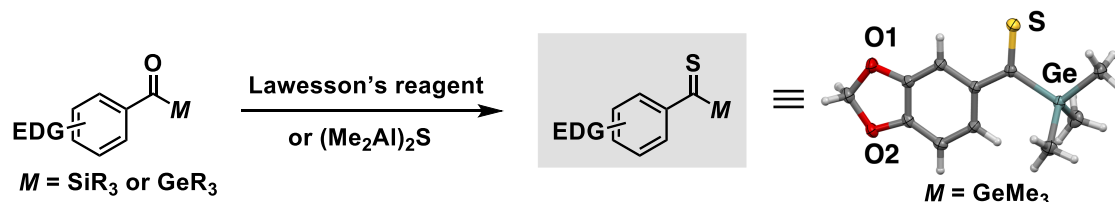
Study on Synthetic Methods and Reactivities of Group 14 Thioacylmetaloids (*Faculty of Science, Gakushuin University*) ○Taisei Kuroki, Ryosuke Masuda, Hiroyuki Kusama

It has been known that Group 14 acylmetaloids, e.g., acylsilanes and acylgermanes are converted to corresponding carbenes and/or acyl radicals under photo or thermal conditions. In contrast, the synthesis of their sulfur analogues, Group 14 thioacylmetaloids, has been limited to the thioacylsilanes and their reactivities have been poorly understood. Herein, we examined the synthetic methodology and reactivities of the Group 14 thioacylmetaloids. The Group 14 thioacylmetaloids stabilized by the mesomeric effects were synthesized by the reaction of acylsilanes with Lawesson's reagent or $(\text{Me}_2\text{Al})_2\text{S}$. Their structures were unequivocally determined by single-crystal X-ray diffraction. This is the first example for the isolation and crystallographic analysis of a thioacylgermane. The reactivities of the obtained Group 14 thioacylmetaloids were also investigated.

Keywords : Thiocarbonyl Compounds ; Acylmetaloids ; Germanium ; Sulfur

アシルシランやゲルマンなどの 14 族アシルメタロイドは、光や熱などの刺激によりカルベンやアシルラジカルを発生するため、有機合成における重要な化合物群である。一方でその硫黄同族体である 14 族チオアシルメタロイドは、チオアシルシランのみが知られており、反応性に関する知見も乏しい¹⁾。我々は今回、14 族チオアシルメタロイドを含硫黄化合物の合成に有用な前駆体と捉え、その合成法および反応性について検討した。

チオアシルシランおよびゲルマンは、対応する 14 族アシルメタロイドに対し Lawesson 試薬もしくは $(\text{Me}_2\text{Al})_2\text{S}$ を作用させることで合成し、その構造を各種 NMR スペクトルおよび単結晶 X 線回折により明らかにした。チオアシルゲルマンについては、これが初めての合成・単離である。種々反応性を検討したところ、興味深いことに二分子のアルケンとの逐次的な反応が進行することを見出した。講演ではその推定反応機構や 14 族セレンアシルメタロイドの合成検討についても報告する。



1) B. F. Bonini, E. Masi, S. Masiero, G. Mazzanti, P. Zani, *Tetrahedron*, **1996**, 52, 3553-3562.

NHC ボランとアリールスルホンを用いたラジカルホウ素化反応の開発

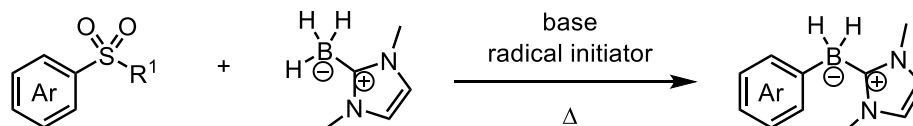
(山口大院創成科学¹・ピッツバーグ大²) ○小松 稜¹・森岡 翼¹・Curran Dennis P.²・上村 明男¹・川本 拓治¹

Radical borylation reaction using NHC boranes and arylsulfones (¹*Yamaguchi University*, ²*University of Pittsburgh*) ○Ryo Komatsu,¹ Tsubasa Morioka,¹ Curran Dennis P.,² Akio Kamimura,¹ Takuji Kawamoto¹

NHC-boranes are stable Lewis acid-base complexes. The boryl radical, produced through hydrogen abstraction from the NHC-borane, exhibits nucleophilic radical characteristics. Previously, we have reported that decyanation reaction and addition to imines using the boryl radical as the key active species. In this work, we found that NHC-aryl-substituted boranes were obtained using NHC boranes and arylsulfones in the presence of a radical initiator.

Keywords : NHC borane, sulfone, radical reaction

有機ホウ素化合物は鈴木宮浦クロスカップリング反応など、様々な官能基変換反応の起点となり、重要な中間体である。また、有機ホウ素化合物自体が医薬品や機能性材料として利用され、その有用性は益々増加している。一般に、有機ホウ素化合物の合成は、ホウ素のもつ求電子性を利用して合成される。一方、当研究グループは NHC-ボリルラジカルの求核性を利用した炭素-ホウ素結合生成反応を世界に先駆けて報告した¹⁾。また、最近ではイミンに対する逆ヒドロホウ素化反応も報告した²⁾。本研究では、ラジカル開始剤存在下、NHC-ボランとアリールスルホンを作用させると、NHC-アリール置換ボランが得られることを見いだした。



1) Kawamoto, T.; Geib, S. J.; Curran, D. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8617–8622.

2) Kawamoto, T.; Morioka, T.; Noguchi, K.; Curran, D. P.; Kamimura, A. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 1825–1828.

トリス(5,6-アセナフテンジオラート)シリカートの合成

(学習院大理) ○米井雅春・高橋慎太郎・狩野直和

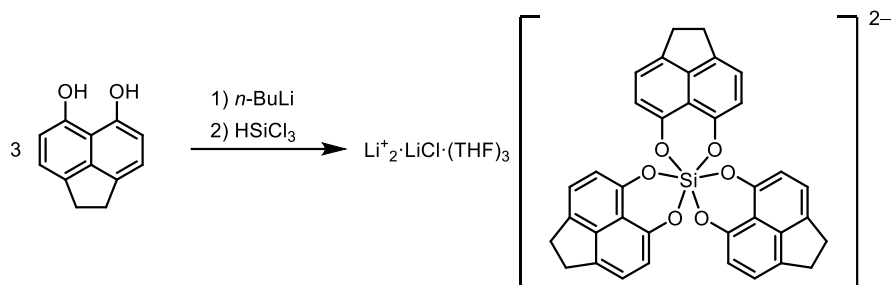
Synthesis and structure of tris(5,6-acenaphthenediolato)silicate (*Faculty of Science, Gakushuin University*) ○Masaharu Yonei, Shintaro Takahashi, Naokazu Kano

Highly coordinated silicon compounds have been synthesized using various ligands such as catecholato ligand. However, there is only a report of a silicate bearing 1,8-naphthalenediolato ligands. In this study, we focused on acenaphthene skeleton and used 5,6-acenaphthenediol as a bidentate ligand for stabilization of hypervalent silicon compounds. The reaction of dilithium 5,6-acenaphthenediolate with trichlorosilane gave the hexacoordinated silicate bearing three sets of the ligand. Dipotassium salt of the silicate was also synthesized. Their molecular structures were determined by X-ray crystallographic analysis.

Keywords : Silicon; Silicate; Hypercoordination; Anion

これまでに様々な配位子を用いて 5 配位シリカートや 6 配位シリカートといった高配位ケイ素化合物が報告されてきた。高配位状態の安定化のために二座配位子が頻用され、その一つとしてカテコラート配位子が利用されてきた。一方、類似構造を持つ 1,8-ナフタレンジオールを使用した高配位ケイ素化合物は、5 配位フェニルシリカートの合成が一例報告されているのみである¹⁾。本研究では、ナフタレンをエチレン鎖で架橋したアセナフテン骨格に着目し、5,6-アセナフテンジオールを二座配位子として用いた 6 配位シリカートの合成を行った。

ジリチウム 5,6-アセナフテンジオラートとトリクロロシランの反応により、3 つの配位子と対カチオンにリチウムを持つ 6 配位シリカートが無色結晶として得られた。また対カチオンがカリウムであるシリカートも合成した。これらのシリカートは室温で安定であるものの、空気や水分に対して不安定であった。X 線結晶構造解析を行ったところ、どちらもケイ素中心は 6 配位シリカートに典型的な八面体構造であった。対カチオンがリチウムの場合は、配位子の酸素とリチウムの間に相互作用があるものの、6 配位シリカート部位は単量体であった。一方、対カチオンがカリウムの場合では、二つのカリウムが二つのシリカートの酸素と相互作用して架橋することにより、結晶中でシリカートが二量体構造を形成していた。



1) K. C. K. Swamy, C. S. R. O. Day, J. Holmes, R. R. Holmes. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3126.

1,6-ジシラ[4.4.4]プロペランのハロゲン化反応：ケイ素-ケイ素結合の切断および得られた二環式ハロシラン誘導体の反応性

(筑波大院数理¹・豊田理研²・筑波大数理物質・TREMS³)

○小林 傑¹、玉尾 皓平²、笹森 貴裕³

Halogenation of 1,6-Disila[4.4.4]propellane: The Si-Si bond cleavage and the reactivity of thus obtained bicyclic bis(halosilane)s.

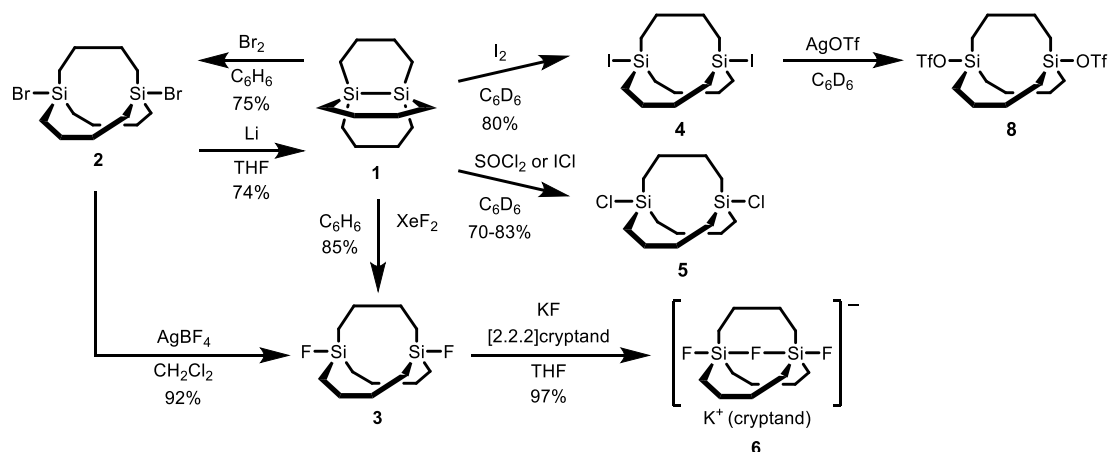
(¹Graduate School of Science and Technology, University of Tsukuba, ²TOYOTA Physical & Chemical Research Institute (Toyota Riken), ³Faculty of Pure and Applied Sciences, and Tsukuba Research Center for Energy Materials Sciences (TREMS), University of Tsukuba)

○Suguru Kobayashi¹, Kohei Tamao², Takahiro Sasamori³

We have reported the improved synthetic strategy for 1,6-Disila[4.4.4]propellane (**1**), which was firstly synthesized in 1971 in a quite low yield,¹ enabling us to prepare it as a certain amount for further investigation.² In this study, the reaction of compound **1** with various halogenating agents was investigated to obtain bicyclic bis(halosilane)s with silicon-silicon bond cleavage. The reactivity of these bicyclic bis(halosilane)s will also be discussed.³⁾

Keywords : Silicon, 1,6-disila[4.4.4]propellane, Halogenation, Halosilane, Pentacoordinate silicon

特異な三環式ジシラン骨格を有する 1,6-ジシラ[4.4.4]プロペラン (**1**) の合成は 1971 年に報告されているものの、その大量合成の難しさから、詳細な性質解明が進んでいない¹。先に我々はジフルオロジシランを架橋前駆体とする化合物 **1** の高効率合成法を開発し、大量合成を可能とした²。本研究では、化合物 **1** と各種ハロゲン化剤との反応を検討した。その結果、ケイ素-ケイ素結合切断を伴って、二環式ハロシラン誘導体が得られた。これら二環式ハロシラン誘導体の反応性も検討したので合わせて報告する³⁾。



1) Tamao, K.; Kumada, M.; Noro, A. *J. Organomet. Chem.* **1971**, *31*, 169.

2) S. Kobayashi, K. Iizuka, Y. Nakajima, K. Tamao, T. Sasamori, The 103 CSJ annual meeting, K703-4pm-03, Chiba, Japan (2023).

3) 本発表内容に加え、佐野篤史、浅原雅浩、三木崇、年光昭夫（以上、京大化研）、飯塚公佑、南安規、中島裕美子（以上、産総研 IRC3）による先行研究成果を加え、論文投稿準備中。

シライミダゾ[1,5-*a*]ピリジン環構築法の開発

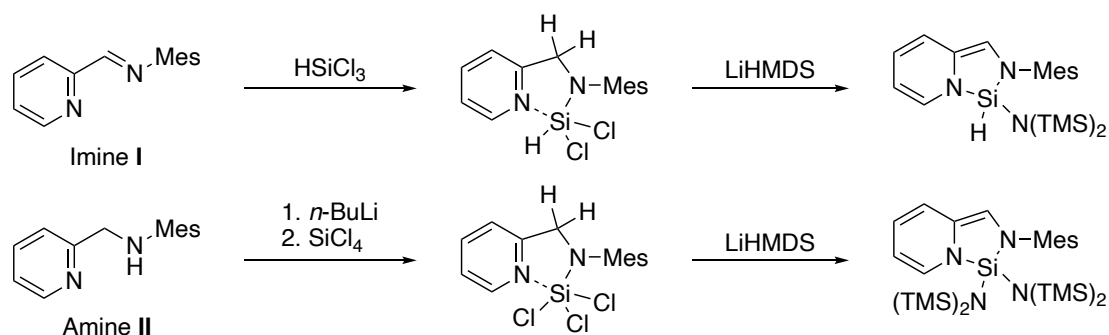
(岐阜大工) ○遠藤 功基・芝原 文利

Development of silaimidazo[1,5-*a*]pyridine structure constructions (*Faculty of Engineering, Gifu University*) ○Koki Endo, Fumitoshi Shibahara,

Imidazo[1,5-*a*]pyridine is a fluorescence structure, and is often used as a ligand for metals. Meanwhile, some of the carbon atoms in this skeleton are replaced with silicon atoms, the HOMO-LUMO band gap is expected to be significantly reduced due to the effect of silicon atoms. In this study, we investigated the synthetic method for silaimidazo[1,5-*a*]pyridine. Hydrosilylation of Imine **I**, or lithiation and silylation of Amine **II**, followed by deprotonation using LiHMDS afforded the corresponding silaimidazo[1,5-*a*]pyridine related silacycles.

Keywords : Silacycle, Heterocyclic compounds

イミダゾ[1,5-*a*]ピリジン骨格は、電子不足なピリジン環と電子豊富なイミダゾール環が縮環した構造をもち、蛍光発光性を示すため機能性材料への応用が期待されている。また金属配位子として利用もされている¹⁾。この骨格の炭素原子の一部をケイ素に置き換えた時、ケイ素上の置換基の σ^* 軌道とイミダゾ[1,5-*a*]ピリジン部分の π^* 軌道が共役することで LUMO が低下するため HOMO-LUMO バンドギャップが著しく縮小した化合物になることが期待できる。またこの骨格から導かれるシリレンは隣接する窒素原子からの電子供与により安定シリレンとしての利用も期待できる。本研究では特にこれら骨格の構築法を検討し、imine **I** のヒドロシリル化、もしくは amine **II** のリチオ化とシリル化、続く LiHMDS との反応によるケイ素の β 位炭素での脱プロトン化を伴うケイ素環状化合物の合成を達成した。



1) Y. Koto, F. Shibahara, T. Murai, *Org. Biomol. Chem.*, **2017**, *15*, 1810.

ビス(フェロセニル)スタンニレンの合成・構造と反応性

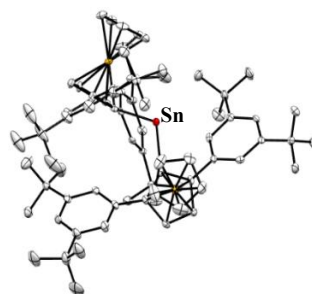
(筑波大院数理¹・筑波大数理物質²・TREMS³) ○飯島 慶介¹・笹森 貴裕^{2,3}

Synthesis and structure of a bis(ferrocenyl)stannylene and its reactivity (¹ Graduate School of Science and Technology, Univ. of Tsukuba, ²Institute of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba, ³TREMS, Univ. of Tsukuba) ○Keisuke Iijima,¹ Takahiro Sasamori^{2,3}

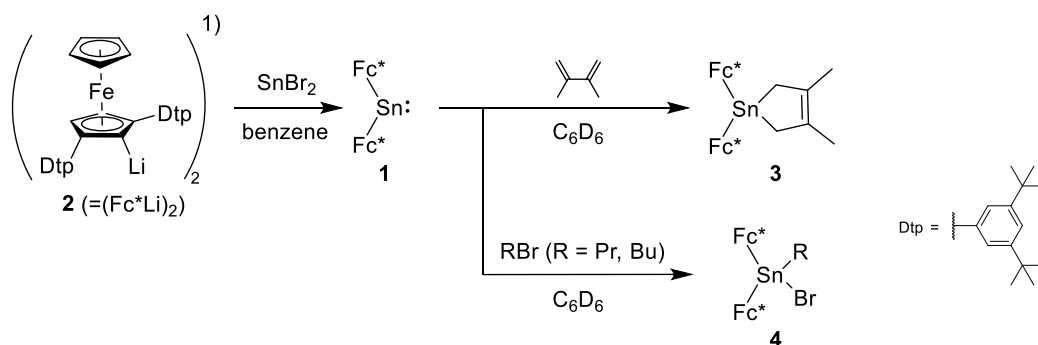
A stannylene is a divalent tin species, a heavier analogue of a carbene. It is expected to exhibit extremely high reactivity to activate small molecules, and thus to be a candidate as a small-molecule-activating reagent due to its extremely high electrophilicity. Conversely, the synthesis and isolation of a two-coordinated stannylene bearing organic substituents should be difficult due to their high reactivity. In this study, we have succeeded in the synthesis and isolation of bis(ferrocenyl)stannylene **1** bearing sterically demanding ferrocenyl groups. Its structure was revealed by X-ray diffraction analysis. Its reactivity toward several small molecules will also be discussed.

Keywords: Stannylene; Ferrocene; Bis(ferrocenyl)stannylene; Tin; Steric Protection

カルベンの高周期元素類縁体であり、スズの二価化学種であるスタンニレンは非常に高い反応性を持ち、小分子活性化に有効な化学種として注目されている。一般に炭素置換のスタンニレンはその高い反応性により単離が困難である。本研究では、かさ高いフェロセニル基により立体保護されたビス(フェロセニル)スタンニレン**1**の合成に成功し、X線構造解析によりその構造を明らかにした。また、スタンニレン**1**の反応性を調べる目的で、様々な小分子との反応を検討したので、併せて報告する。



Molecular structure of stannylene **1**
(ORTEP drawing at 50% probability)



1) T. Sasamori, Y. Suzuki, N. Tokitoh, *Organometallics*. **2014**, 33, 6696-6699.

9-シラフルオレニルユニットで架橋したシラ[1]フェロセノファンの合成とその開環重合

(筑波大院数理¹・筑波大院数理物質・TREMS²)

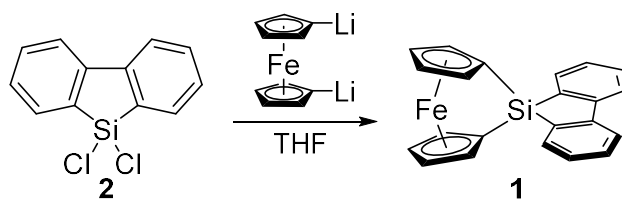
○薄羽 慎之介¹・森迫 祥吾²・笹森 貴裕²

Synthesis of a sila[1]ferrocenophane bridged by a 9-silafluorenylidene moiety and its ring opening polymerization (¹*Graduate School of Science and Technology, Univ. of Tsukuba*, ²*Department of Chemistry, Institute of Pure and Applied Sciences, and TREMS, Univ. of Tsukuba*)○Shinnosuke Usuba,¹ Shogo Morisako,² Takahiro Sasamori²

A sila[1]ferrocenophane has been attracted much attention due to their highly strained structures and possible facile-polymerization via the ring-opening polymerization reactions by organolithium reagents and thermal and photoirradiation.¹ In this study, we are interested in the correlation between the structure and the redox behavior in a sila[1]ferrocenophane skeleton, we have succeeded in the synthesis of sila[1]ferrocenophane **1** bearing a 9-silafluorene skeleton,² as a bridging silicon moiety. Herein, we present the synthesis of **1** by the reaction of 9,9-dichloro-9-silafluorene **2** with 1,1'-dilithioferrocene. The structure of **1** was identified by spectroscopic analyses and the single crystal X-ray diffraction analysis. In addition, the electrochemical measurement and the ring-opening polymerization reaction of **1** will also be described.

Keywords : Ferrocenophane; 9-Silafluorene; Ring opening polymerization; Redox behavior

シラ[1]フェロセノファンは、フェロセンの二つのシクロペンタジエニル環がケイ素で架橋されたフェロセノファン的一种であり、有機リチウム試薬や加熱・光照射による開環重合反応が報告されてきた¹⁾。今回我々は、シラ[1]フェロセノファンの構造と酸化還元挙動の相関解明を目指し、アニオン状態が安定と期待できる 9-シラフルオレンユニット²⁾を架橋ケイ素部位として有する、シラ[1]フェロセノファン **1** を合成標的化合物とした。9,9-ジクロロ-9-シラフルオレン **2**³⁾に 1,1'-ジリチオフェロセンを反応させたところ、シラ[1]フェロセノファン **1** を合成・単離することに成功した。各種スペクトルおよび単結晶 X 線構造解析により同定を行い、構造パラメータを明らかにした。得られた **1** の電気化学測定および化学的還元反応・加熱による開環重合反応についても検討したので、併せて報告する。



1) (a) V. Bellas, M. Rehahn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5082. (b) R. L. N. Hailes, A. M. Oliver, J. Gwyther, G. R. Whittell, I. Manners, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 5358.

2) Y. Liu, T. C. Stringfellow, D. Ballweg, I. A. Guzei, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 49.

3) L. J. P. van der Boon, J. H. Hendriks, D. Roolvink, S. J. O'Kennedy, M. Lutz, J. C. Slootweg, A. W. Ehlers, K. Lammertsma, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 3318.

分子内配位部位を有する 2,2-ビス（フェロセニル）トリシランの合成と、ビス（フェロセニル）シリレンの合成への活用

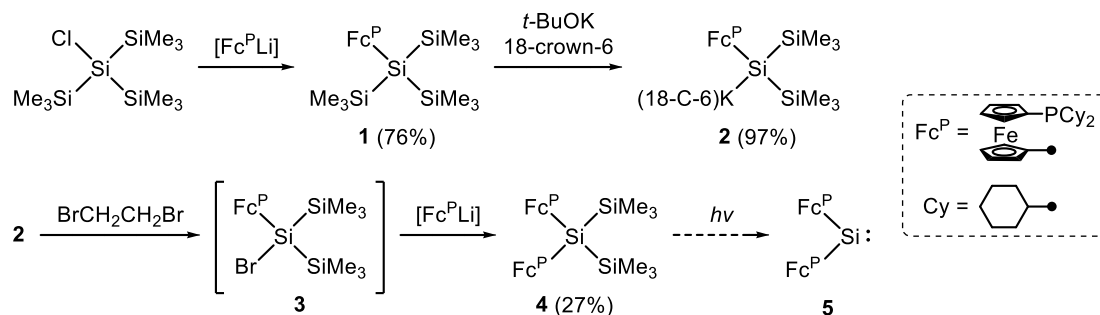
(筑波大院数理¹・筑波大数理物質²・TREMS³) ○上野 弘夢¹・笹森 貴裕^{2,3}
 Synthesis of a 2,2-Bis(ferrocenyl)trisilane Bearing Intramolecularly Coordinating Moieties and Its Application towards the Attempted Synthesis of the Corresponding Bis(ferrocenyl)silylene
 (¹Graduate School of Science and Technology, Univ. of Tsukuba, ²Institute of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba, ³TREMS, Univ. of Tsukuba) ○Hiromu Ueno,¹ Takahiro Sasamori^{2,3}

Silylenes, divalent silicon species, are known to be highly reactive towards small molecules, and thus they are expected to be candidates as a small-molecule-activating reagent due to its extremely high electrophilicity. Conversely, the synthesis and isolation of a silylene should be very difficult due to their high reactivity, and it requires steric protection and/or coordination-stabilization by donor molecules to isolate monomeric silylene derivatives. In this study, we have succeeded in the synthesis of a 2,2-bis(ferrocenyl)trisilane bearing ferrocenyl groups with a bulky intramolecularly coordinating phosphine moiety. We will report the attempted synthesis of the corresponding silylene by the photoreaction of the obtained trisilane.

Keywords : Silylene; Ferrocene; Bis(ferrocenyl)silylene; Phosphine; Intramolecular coordination

パラジウムなどの遷移金属元素は小分子変換反応の触媒として適した元素であるが、希少性や毒性に問題があるため、豊富で低毒性な典型元素を用いた小分子変換反応触媒の開発が望まれている。触媒として機能する分子設計の要件として、(i)小分子の結合を切断し、活性化できるだけの高い反応性、および(ii)小分子を変換した後もとの触媒を再生し、系中で安定に存在することができる高い安定性、という相反する両面の性質を併せ持つ必要がある。豊富元素であるケイ素に注目すると、ケイ素二価化学種であるシリレンは、空の 3p 軌道による高い求電子性を有し、小分子活性化試剤として期待されている化学種である。一方、その高い反応性のため合成・単離は極めて困難であり、シリレンの合成・単離には立体保護による速度論的安定化あるいはドナー分子の配位による熱力学的安定化が必要である。

今回我々は、分子内にかさ高いホスフィン配位部位を有するフェロセニル基を導入した 2,2-ビス（フェロセニル）トリシラン **4** の合成に成功した。この光反応により対応するシリレン **5** の合成を検討したので報告する。



ジベンゾシレピニルジアニオン種の超共役的反芳香族性に対する置換基効果

(お茶大) ○小林 加奈・桑原 拓也

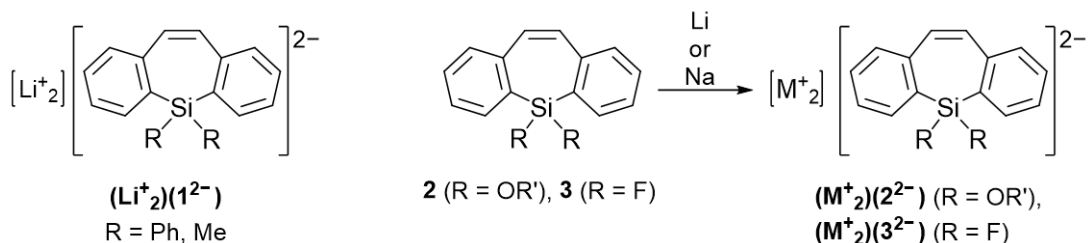
Substituent Effects on Hyperconjugative Antiaromaticity in Dianionic Species of Dibenzosilepins (*Ochanomizu University*) ○Kana Kobayashi, Takuya Kuwabara

In some cyclopolyenes such as cyclopentadienes and cycloheptatrienes, hyperconjugative aromaticity/antiaromaticity occurs despite the sp^3 hybridized carbon atom in the cyclic skeleton.¹ We have reported that lithium salts of dibenzosilepinyl dianions ($(Li^+)_2(1^{2-})$), which have Ph or Me groups on the silicon atom, are pseudo 16π -antiaromatic compounds utilizing hyperconjugation between the $\sigma^*(Si-C)$ orbital and the π orbital of the dianionic stilbene.² Here we report synthetic and theoretical investigations of novel dibenzosilepinyl dianions with oxygen (**2**) or fluorine substituents (**3**) attached to the silicon atom. The 1H NMR signals for the dibenzosilepinide skeleton of $(Na^+)_2(2^{2-})$ were upfield shifted compared to those of $(Li^+)_2(1^{2-})$, and the NICS_{zz} values for 2^{2-} and 3^{2-} were larger than those of 1^{2-} . These results suggest stronger antiaromaticity in 2^{2-} and 3^{2-} than 1^{2-} .

Keywords : Hyperconjugative Antiaromaticity; Hyperconjugation; Substituent Effect

超共役的芳香族・反芳香族化合物は環内に sp^3 混成原子をもつにもかかわらず芳香族・反芳香族性を発現するという点で興味深い¹。以前我々は、ケイ素上に炭素置換基をもつジベンゾシレピニルジアニオンのリチウム塩($(Li^+)_2(1^{2-})$)が、 $\sigma^*(Si-C)$ 軌道とジアニオン性スチルベンの π 軌道との超共役を利用した擬似的な 16π 電子系反芳香族化合物であることを報告した²。本発表ではケイ素上に酸素またはフッ素置換基をもつ新規シレピニルジアニオン種 (2^{2-} , 3^{2-}) の合成検討およびケイ素上の置換基がシレピニルジアニオンの超共役的反芳香族性に及ぼす効果を報告する。

2 および **3** の二電子還元を検討したところ、**2** をナトリウムで還元した際に目的物を得た。 $(Na^+)_2(2^{2-})$ のジベンゾシレピニド骨格の 1H NMR シグナルは $(Li^+)_2(1^{2-})$ のものと比べて高磁場シフトしており、また、 2^{2-} と 3^{2-} の NICS_{zz} 値は 1^{2-} の値よりも大きかった。以上より、実験・理論の両面からジベンゾシレピニルジアニオンのケイ素上に電気陰性な置換基を導入すると、その反芳香族性が強まることが示唆された。



1) L. Nyulászi, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6872.

2) a) S. Ito, Y. Ishii, K. Ishimura, T. Kuwabara, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 11330. b) S. Ito, Y. Ishii, T. Kuwabara, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 16397.