

令和元年6月6日現在

機関番号：22604

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K17870

研究課題名(和文)高周期14族元素を含む3次元拡張 電子系化合物の創成

研究課題名(英文) Design and synthesis of three dimensionally extended pi-conjugated compounds with heavier group 14 elements

研究代表者

稲垣 佑亮 (Inagaki, Yusuke)

首都大学東京・都市環境科学研究科・助教

研究者番号：20725626

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：ケイ素置換 pi 共役系化合物は、置換基のSi-C sigma* 軌道と pi* 軌道との相互作用により LUMO 準位が低下することが知られている。本研究では、Si-O-Si 結合ユニットを有するカゴ状 pi 共役系化合物を設計し、その合成経路について検討を行った。分子設計については、理論計算を用いて分子の特徴を予想した。実験的には、ヘテロ五員環化合物の段階的な官能基変換反応、Ar置換クロロシランの合成とその反応性について知見を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

機能性分子の設計や化学反応を理解する際に、化学結合(軌道相互作用)についての理解は必要不可欠である。一方で、分子構造の観点から精密に設計された分子であっても、その分子が実際に合成可能かどうかは、反応の条件や合成経路に依存するという制約があり、新たな合成法の開発を通して合成ルートマップを拡張していくことで学術的進歩が生まれると言える。本研究では、自ら設定した化合物の合成を通して、反応についての考察を深めることができた。

研究成果の概要(英文)：Silyl substituted compounds with extended pi-conjugated system have low lying LUMO by the sigma*-pi* conjugation. In this research cage shaped pi-conjugated compounds with fused Si-O-Si unit were designed and their synthetic route were searched. Molecular modeling by theoretical calculation was used to predict the proper molecular structure and property. Step by step functionalization of heteroaromatic five-membered ring compounds, syntheses of aryl substituted chlorosilanes and their reactivity were investigated.

研究分野：有機典型元素化学

キーワード：電子系化合物 ケイ素 *- *共役 ルイス酸性 シロキサン結合 芳香族性 ヘテロ五員環 クロシラン

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

N-ヘテロサイクリックカルベン、フラストレイテッド Lewis ペアなどの特異な電子構造を有する有機分子は、触媒反応や有機小分子の活性化などに有効であることが分かってきた (Figure 1)。有機反応は反応機構によって幾つかのタイプに分類できるものの、反応条件・基質によって反応の進み方は多種多様である。有機反応の触媒を設計する上で有機分子を用いる利点は、細かい分子構造や電子的な効果を制御できる点である。有機分子

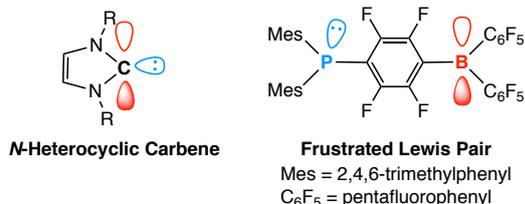


Figure 1. Organic Catalysis

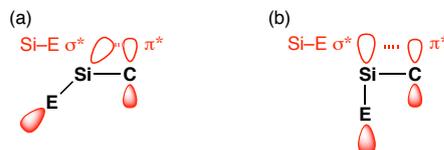


Figure 2. $\sigma^* \text{-}\pi^*$ Conjugation

が触媒として作用しうる必要条件として、反応基質との間で分子間相互作用を有することが挙げられる。この観点から、冒頭に挙げた分子は、空の軌道に配位するローンペア (Lewis 塩基性) と電子対を受け入れる空の軌道 (Lewis 酸性) を併せ持つという共通点がある。

ケイ素は炭素と同じ 14 族元素で、炭素より一つだけ高周期の元素であり、使用する軌道のサイズが炭素よりも大きい。置換基にシリル基を有する π 電子系化合物に関して、Si-E 結合 (E はケイ素上に置換した元素) の反結合性軌道が大きく張り出しているために π 電子系と相互作用 ($\sigma^* \text{-}\pi^*$ 共役) し、主に LUMO 準位が低下する効果が知られている (Figure 2a)。一方で、仮に 4 配位構造を維持したまま (電氣的にニュートラルな分子で) 構造を歪ませ、 σ^* 軌道と π^* 軌道を距離的に離すことで相互作用を弱くした場合 (Figure 2b)、Si-E σ^* 軌道は Lewis 酸のように機能するのかどうかという点に興味を持った。

2. 研究の目的

本研究では、望みの幾何学的構造を実現するような分子を設計し、その合成ルートを探索することを目的とする。目的とする分子の基本骨格は、(1) Ar-Si-O 結合を有し、 $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-Si-O}$ 結合角が 90° に近いこと、(2) Si 原子上の Si-O σ^* 軌道まわりが空間的に空いていて、配位サイトのように機能すること (Si まわりが三方両推構造になること)、(3) 配位サイトの周辺に Lewis 塩基性を持つような官能基 (Lone Pair を有する原子) を配置すること、である。以上の条件は、「ケイ素を含む π 共役系化合物で、同一分子内に Lewis 酸性と Lewis 塩基性を併せ持つ分子」という Figure 1 に示したような分子構造から発想した。このような条件を満たす分子を設計・合成し、溶液中に Lewis 塩基を共存させた時の注目する Si 原子上の Si-O σ^* 軌道と塩基との相互作用を観察し、Si-O σ^* 軌道の Lewis 酸性度を評価する。

3. 研究の方法

分子の設計においては、化学的知識に基づいて構造をまず考えるが、それが実際に無理のない構造かどうかを、コンピュータ上でモデルを組み、理論計算を利用して安定な構造に落ち着くかどうかを確認する。目的化合物の合成ルートを検討し、合成に成功した場合には、溶液中での Lewis 塩基との相互作用について NMR 等、分光学的手法を用いて調べる。

4. 研究成果

(1) 分子設計

ケイ素は五配位構造を比較的とりやすく、このような化合物においてエクアトリアル位は電気陽性な原子、アピカル位は電気陰性な原子を配置すると有利である

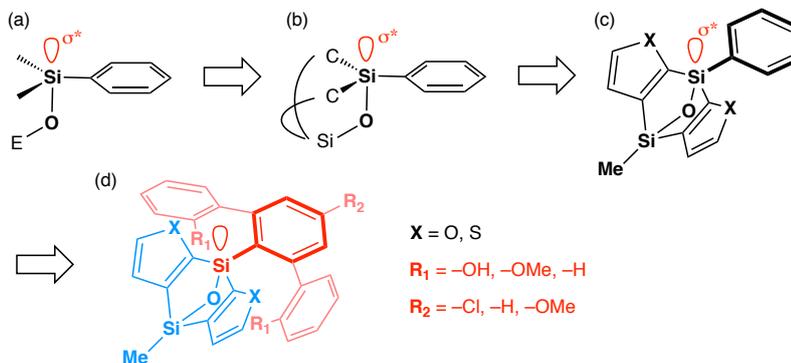


Figure 3. Design of Target Compounds

ることが知られている。これは、Si がエクアトリアル方向には sp^2 混成軌道、アピカル方向には p 原子軌道を用いると定性的に予想されるためである。目的とする分子 (Figure 3a) は、構造は五配位構造に近いが、実際には四配位構造であるため、望みの構造を達成するには何らかの方法で構造を歪ませる必要がある。(Figure 3b) : 分子に歪みを生じさせる方法の一つは、置換基同士を結合し (カゴ型化合物のような) 融合した部分を作ることである。目的で既に述べたように、アキシアル位の原子としては酸素を選択したため、合成のしやすさも考慮に入れて、エクアトリアル位には酸素と比べて相対的に電気陽性な炭素を選択した。Si-O-E の E の原子は、化学的に安定なシロキサン結合にすることにし、E = Si とした。(Figure 3c) : カゴ状骨格を作るため、Si-O-Si の二つの Si 原子のリンカーとしては、運動性の大きなアリファティックなものよりも剛直なものが良いと考え、環状 π 電子系を選択した。環状 π 電子系には、合成上官能基変換が容易であると予想されるヘテロ五員環を選択した。(Figure 3d) : ここで、Ar-Si-O の Ar には単純なフェニル基を選択したが、配座によって Si-O σ^* 軌道との相互作用の大きさが変わってしまう。そこで、分子内の弱い相互作用によって、フェニル基の π 軌道と Si-O σ^* 軌道が常に平行に配置するように配座を固定することができないか考えた。具体的には、*o*-hydroxyphenyl 基を Ph 基の α -位に導入すると、Si-O-Si の O との間に水素結合が生じると予想した。さらに、Ph 基の λ -位の置換基は Ph 基の電子密度に影響を及ぼし、Si-O σ^* 軌道とフェニル基の π 軌道との相互作用や Si-O σ^* 軌道の Lewis 酸性度を調整できると考えた。

Figure 3d の構造に関して、コンピュータ上でモデルを組み、理論計算により構造最適化を行い、振動数計算によってローカルミニマムの構造であることを確認した [Gaussian 09, B3LYP/6-31G(d) level]。置換基 $R_2 = H$ に固定して、まずは構造を比較した。モデル化合物を Figure 4 に示した。ヘテロ五員環 (HAr) がチオフェン ($X = S$) および フラン ($X = O$) のもの、置換基 R_1 は水素 ($R_1 = H$) および ヒドロキシル基 ($R_1 = OH$) のもの、配座異性体として Si-O σ^* 軌道と

フェニル基の π 軌道が平行なもの

(iso1, Figure 4a)

および直行するもの (iso2, Figure 4b)

をそれぞれ構造最適化した。Figure 4c には注目する結合角を示す。

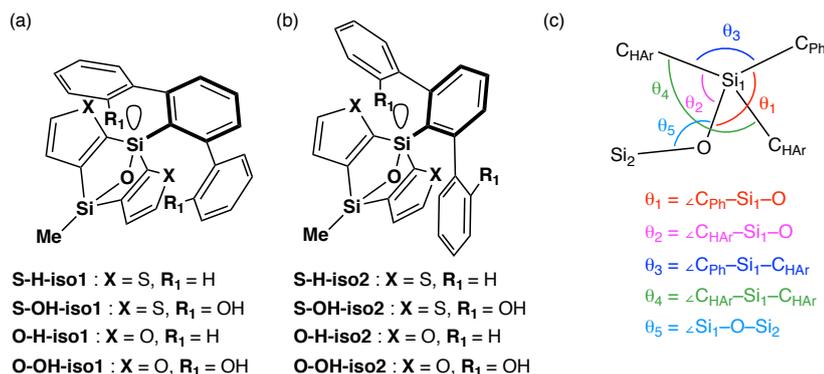


Figure 4. Model Compounds

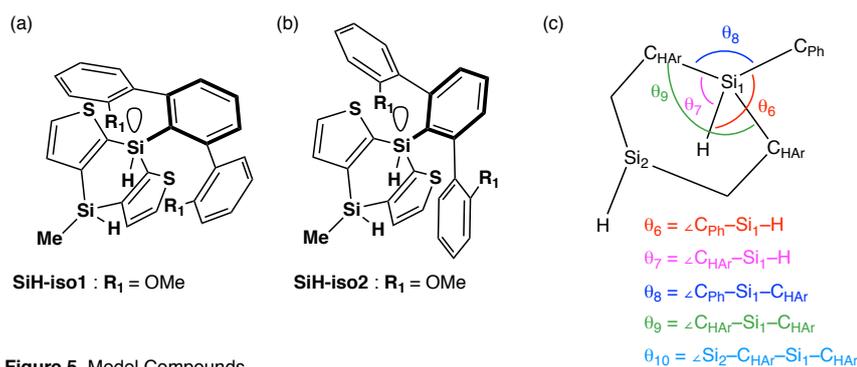
Table 1. Structural parameters and energies of optimized structures

	S-H-iso1	S-H-iso2	S-OH-iso1	S-OH-iso2	O-H-iso1	O-H-iso2	O-OH-iso1	O-OH-iso2
X = S				X = O				
	R ₁ = H		R ₁ = OH		R ₁ = H		R ₁ = OH	
θ_1	117.2°	113.3°	104.7°	114.0°	119.7°	116.5°	106.7°	117.0°
θ_2	94.9°	93.7°	94.6°	94.0°	92.9°	92.1°	92.6°	91.9°
θ_3	121.8°	121.9°	125.8°	123.0°	121.9°	121.7°	126.1°	122.3°
θ_4	100.2°	103.0°	101.7°	102.8°	100.6°	102.5°	101.9°	102.2°
θ_5	101.0°	101.5°	100.5°	101.5°	102.1°	102.6°	101.7°	102.7°
Si-Si / Å	2.62	2.62	2.64	2.62	2.65	2.65	2.67	2.65
$\Delta E_{\text{iso1 vs iso2}}$ / kcal mol ⁻¹	+0.67	0.00	0.00	+4.37	+0.63	0.00	0.00	+3.88
LUMO / eV	-1.18	-1.03	-1.35	-0.77	-1.12	-0.96	-1.29	-0.66
HOMO / eV	-5.48	-5.61	-5.68	-5.52	-5.26	-5.33	-5.61	-5.39

Table 1 には最適化構造の結合角とエネルギーの一覧を示す。 θ_2 , θ_3 はそれぞれ 92-95°, 121-126° となっており、目的とする三方両推構造に近い構造であるが、 θ_1 , θ_4 は理想的な構造からずれている。 θ_4 は置換基等を変化させてもほとんど変化することはないが、iso1 に関して R_1 を -H から -OH に変化させることで、 θ_1 を 10° ほど小さくすることができる。一方、iso2 に関しては R_1 を -H から -OH に変化させても θ_1 にほとんど影響がない。iso1 と iso2 の相対エネルギーは、 $R_1 = H$ の時は iso2 の方が安定、 $R_1 = OH$ の時は iso1 の方が安定となり、異性体間のエネルギー差は $R_1 = H$ の時は 1 kcal/mol 程度、 $R_1 = OH$ の時は 5 kcal/mol 程度といずれも小さなものであった。これは、iso1 においては -OH と Si-O-Si の O 原子の間の相互作用が存在する一方で、iso2 はそのような相互作用がなく分子内の π - π 相互作用が強く働いたためと考えられる。LUMO 準位は Si-O σ^* 軌道とフェニル基の π^* 軌道を主に反映しているが、iso2 より iso1 の方が低く、 $R_1 = H$ よりも $R_1 = OH$ の方が低くなっており、 θ_1 が小さくなるほど LUMO が低下している。HOMO の準位はヘテロ五員環の π 軌道準位を主に反映しているが、 $R_1 = H$ の時は iso1 よりも iso2 が低下し、 $R_1 = OH$ の時は iso2 よりも iso1 が低下している。HOMO の軌道準位が変化した理由については明確ではない。比較として、ヘテロ五員環をベンゼン環に変更した化合物についても同様に構造最適化を行い比較したが、注目する構造についてはほとんど同様の傾向が再現されたため、Si-O-Si のリンカーの構造 (チオフェン・フラン・ベンゼン) は、Si₁ 周辺の構造にそれほど重要な影響を及ぼさないことが分かった。

上記のような構造において、Si-O-Si 構造の特性について調べるため、比較として Si-H H-Si のような架橋のない構造を最適化した (Figure 5)。Table 2 には最適化構造の結合角とエネルギーの一覧を示す。

iso2 は結合角から判断して通常の四面体構造に近く、二面角 $\theta_{10} = -7.4^\circ$ と二つのヘテロ五員環の π 平面が同一


Figure 5. Model Compounds

平面に存在するような構造を有している。一方、iso1 も四面体構造に近いものの、 θ_9 が小さくなっていることや、二面角 $\theta_{10} = -49.4^\circ$ となっていることから、2つのヘテロ五員環が形成する π 平面が湾曲していることが分かる。これらの構造を反映して、iso1 は iso2 よりも +19.46 kcal/mol と大きく不安定化している。異性体間の安定性の差が大きいという点が、Si-O-Si と架橋した構造の時との大きな違いである。また、Si-O-Si の構造の Si-Si 間距離は 2.62–2.67 Å であるのに対し、Si-H-Si の非架橋構造の Si-Si 間距離は 3.26–3.60 Å と大きくなっており、二つの Si 原子を適切な結合長と角度で架橋したことが構造上の大きな違いを生み出していることが分かる。以上のように、本研究の目的を考えると、Si-O-Si 結合を構築することが重要であると考えられる。

Table 2. Structural parameters and energies of optimized structures

	SiH-iso1	SiH-iso2
θ_6	109.5°	107.1°
θ_7	102.5°	107.6°
θ_8	120.7°	116.3°
θ_9	98.3°	105.7°
θ_{10}	-49.4°	-7.4°
Si-Si / Å	3.26	3.60
$\Delta E_{\text{iso1 vs iso2}}$ / kcal mol ⁻¹	+19.46	0.00
LUMO / eV	-0.85	-0.67
HOMO / eV	-5.56	-5.72

(2)合成

合成には、段階的なりチオ化のしやすさからヘテロ五員環として3-ブロモチオフェンを選んだ。目的化合物に関して、興味深い点として、Ar-Si 結合とフェノール性 O-H の共存可能性という観点があったが、初めはより合成がしやすいと考えられる -OMe 体の合成を試みることにした。(Figure 6) : 当初はジクロロシランを用いた経路 (a)-(b) を考えていたが、ジクロロシランの後処理に難があること (過剰のジクロロシランを粉末の NaHCO₃ で中和できるかどうか検討したが、これでは不十分で空気中で反応性の高い固体が生じた)、この時点で (c) の反応条件が十分に検討できていなかったことから断念した。化合物 **1** は NMR から生成が示唆されたものの、合成の再現性が低かった。反応 (c) はできる限り低温 (-110 °C) で行うことで、**2** の収率は改善するが (y.35-53%)、副生成物 (オリゴマー成分や少量の 2-位がシリル化されたものなど) を GPC で分離する必要があった。反応 (d) では、反応混合物を GPC によって分離することにより、NMR から判断して **3**, **4** と推測される化合物を少量ながら得ることができたが、チオフェン部分

に nBu 基が付加してしまっただめにオイル状の化合物であった。また、少量のシロキサン **5** も生成していた。

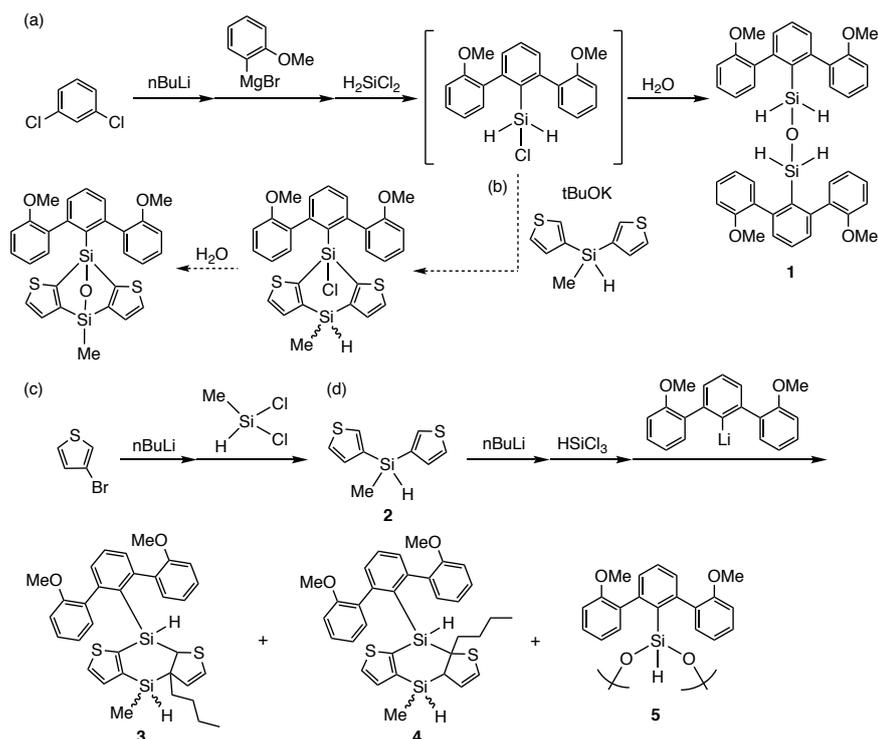


Figure 6. Synthesis

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 5 件)

① M. Tsurunaga, Y. Inagaki, H. Mommma, E. Kwon, K. Yamaguchi, K. Yoza, and W. Setaka, Dielectric Relaxation of Powdered Molecular Gyrotops Having a Thiophene Dioxide-diyl as a Dipolar Rotor, *Org. Lett.*, **20**, 6934-6937 (2018).

[doi: 10.1021/acs.orglett.8b03087](https://doi.org/10.1021/acs.orglett.8b03087)

② H. Takashima, Y. Inagaki, H. Momma, E. Kwon, K. Yamaguchi, and W. Setaka, Ferrocene-diyl Bridged Macrocages: Steric Effects of the Cage on the Redox Properties of Ferrocene Moiety, *Organometallics*, **37**, 1501-1506 (2018).

[doi:10.1021/acs.organomet.8b00154](https://doi.org/10.1021/acs.organomet.8b00154)

③ A. Fujiwara, Y. Inagaki, H. Momma, E. Kwon, K. Yamaguchi, M. Kanno, H. Kono, and W. Setaka, A Crystalline Molecular Gyrotop with a Biphenylene Dirotor and its Temperature Dependent Birefringence, *Cryst. Eng. Comm.*, **19**, 6049-6056 (2017).

[doi:10.1039/C7CE01081H](https://doi.org/10.1039/C7CE01081H)

④ T. Masuda, Y. Inagaki, H. Momma, E. Kwon, W. Setaka, Facile Synthesis of a 2,5-Bis(silyl)selenophene-1,1-dioxide and its Photophysical Properties, *New J. Chem*, **40**, 8593-8599 (2016).

[doi:10.1039/C6NJ01886F](https://doi.org/10.1039/C6NJ01886F)

⑤ T. Masuda, J. Arase, Y. Inagaki, M. Kawahata, K. Yamaguchi, T. Ohhara, A. Nakao, H. Momma, E. Kwon, W. Setaka, Molecular Gyrotops with a Five-Membered Heteroaromatic Ring: Synthesis, Temperature-Dependent Orientation of Dipolar Rotors inside the Crystal, and its Birefringence Change, *Cryst. Growth Des.*, **16**, 4392-4401 (2016).

[doi:10.1021/acs.cgd.6b00508](https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00508)

〔学会発表〕 (計 2 件)

① Y. Inagaki, K. Yamaguchi, and W. Setaka

Rotation of the π -System Rotor in Crystalline Molecular Gyrotops

24th IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry (ICPOC24), Algrave University, 2018.7.1-6, (Faro, Portugal)(7/3, P35) (poster)

② 稲垣 佑亮

結晶中における分子の配向制御と熱運動

第 1 回有機若手ワークショップ, 2016.11.9-10, 京都大学吉田キャンパス (京都府京都市) (invited)

〔その他〕

ホームページ等

<http://wwwchem.apchem.ues.tmu.ac.jp/~setaka/index.php>

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。