

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 16 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2008 ～ 2011

課題番号：20685004

研究課題名（和文） 反転 σ 結合化合物を基軸とした σ 電子系の化学研究課題名（英文） Chemistry of σ Electron Systems Based on Inverted σ -bonded Compounds

研究代表者

岩本 武明 (IWAMOTO TAKEAKI)

東北大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：70302081

研究成果の概要（和文）：「反転 σ 結合」と呼ばれる特異な構造と電子状態を持つ結合に着目し、この結合を持つ化合物を単位とする高周期 14 族元素化合物の合成と性質を解明した。ペルシラ [n]スタファンなど、ビスクロ [1.1.1]ペンタシランを単位に持つ化合物群を合成し、かご型骨格を持つビスクロペンタシランがアセチレンに類似した対称性を持つ共役ユニットとなることを見出した。また、ジシラビスクロ [1.1.0]ブタン二量体の合成と反転 σ 結合間の顕著な相互作用を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：We focused on "inverted σ bonds" that show unusual geometry and electronic properties and we synthesize several heavier group-14 element compounds bearing the inverted σ bonded compounds as their components. We have successfully prepared a series of functionalized bicyclo[1.1.1]pentasilanes that are one of the smallest molecular silicon cluster. Using the bicyclopentasilane units we successfully synthesized a series of persila[n]staffanes and revealed remarkable conjugation between the silicon cages. We also synthesized a dimer of 1,3-disilabicyclo[1.1.0]butane which has an inverted Si-Si σ bond between the bridgehead silicon atoms. UV-vis spectrum and DFT calculations of the dimer show that significant interactions exist between the bridgehead Si-Si bond in the disilabicyclobutane units.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	9,600,000	2,880,000	12,480,000
2009 年度	3,300,000	990,000	4,290,000
2010 年度	3,300,000	990,000	4,290,000
2011 年度	3,300,000	990,000	4,290,000
年度			
総計	19,500,000	5,850,000	25,350,000

研究分野：有機典型元素化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：反転 σ 結合、ケイ素、ビスクロ [1.1.1]ペンタシラン、かご型化合物、X 線結晶構造解析

1. 研究開始当初の背景

物質に各種の物性や機能を発現させる基礎となるのは化学結合であり、特異な結合をもつ化合物には新しい物性や機能の発現が期待される。 σ 結合は有機化合物の骨格を形

成する最も基本的な結合である。[1.1.1]プロペランの橋頭位炭素間に見られる σ 結合は sp^3 炭素の軌道のバックローブ同士の相互作用による結合であり、「反転 σ 結合」とも呼ばれ、通常の炭素-炭素 σ 結合に比べて高い

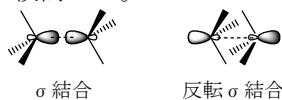
反応性を示すことが知られている。一方、炭素と同族であるケイ素など高周期 14 族元素の反転 σ 結合もつ化合物については、[1.1.1]プロペランのゲルマニウム、スズ類縁体など数例が報告されるようになったが炭素間の反転 σ 結合に比べて、その構造や基礎的な物性は未解明な部分が多かった。

2. 研究の目的

本研究ではケイ素など高周期 14 族元素間の「反転 σ 結合」を持つ化合物を合成し、これらの結合を持つ基礎的な物性の解明を行うとともに、これらの σ 電子系を基軸とする共役系への展開を目指すことにより、「反転 σ 結合」を基軸とした典型元素化学の新領域を拓くことを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では「反転 σ 結合」を持つ化合物を新しい σ 電子系として位置づけ、以下の点に焦点を絞り検討した。

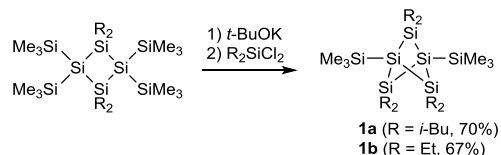


- (1) ケイ素間反転 σ 結合もつ新しい分子系の創出と基礎的な物性の解明：高周期 14 族元素間反転 σ 結合をもつ化合物を合成し、構造、電子状態や反応性など基礎的な物性を解明し、反転 σ 結合の基礎的な性質を系統的に理解する。
- (2) ケイ素間反転 σ 結合もつ分子を構成単位とする剛直な構造をもつ分子の合成と物性の解明：ビシクロ [1.1.1]ペンタシランを構成単位とする剛直な分子を合成し、物性を明らかにする。
- (3) 反転 σ 結合を骨格にもつ新しい σ 共役電子系の創出：狭い HOMO-LUMO ギャップを持つ反転 σ 結合が共役した分子を合成し、その構造と基礎的な物性を明らかにする。

4. 研究成果

(1) 新規ビシクロ [1.1.1]ペンタシランの合成と橋頭位官能基化

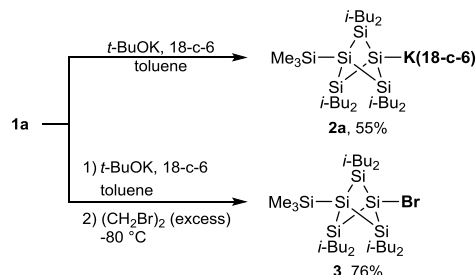
ケイ素間反転 σ 結合もつと期待されるビシクロ [1.1.1]ペンタシラン-1,3-ジイル([1.1.1]プロペランのケイ素類縁体)の前駆体となるビシクロ [1.1.1]ペンタシラン **1a, b** を合成した (Scheme 1)。化合物 **1a, b** はケイ素骨格に電子的擾動を殆ど与えないアルキル基 (イソブチル基とエチル基) を持ち、橋頭位に官能基変換可能なシリル基を持つ。



Scheme 1.

X 線結晶構造解析の結果、合成した化合物が 2 つの橋頭位ケイ素を貫く三回軸をもつ対称性の高い分子構造をもつことを明らかにした (後述の図 1 参照)。また、ビシクロペンタシラン周りの構造パラメータは、これまでに合成されている橋頭位に芳香族基をもつものと類似しており、橋頭位置置換基はビシクロペンタシラン骨格の構造に大きな擾動を与えないことを見出した。紫外可視吸収スペクトルでは、2 種類の吸収帯が観測され (後述の図 2 参照)、環骨格の $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 遷移、および橋頭位ケイ素-ケイ素 σ 結合の $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 遷移に帰属された。これはビシクロ [1.1.1]ペンタシランの骨格固有の電子遷移を明らかにした初めての例である。

化合物 **1a** に *t*-ブトキシカリウムを反応させると、橋頭位のシリル基が脱離し、新規かご型シリルアニオンである、ビシクロ [1.1.1]ペンタシニド **2a** が安定化合物として生成することを見出した (Scheme 2)。さらに 1,2-ジブromoエタンと反応させることで、橋頭位が臭素で置換された **3** が得られ、ビシクロペンタシランの橋頭位官能基化に成功した。これらはそれぞれ求核性と求電子性を持つビシクロ [1.1.1]ペンタシランとして初めての化合物である。また、これまでにビシクロペンタシランの合成例は数例あるが、ビシクロペンタシランの反応を明らかにしたのはこれが初めてである。なお、これらの官能基変換反応を用いて、ペンタシラ [1.1.1]プロペランの合成を種々検討したが、その多量体であるペルシラ [n]スタファン (後述) が得られ、架橋ケイ素上により嵩高い置換基の導入が必要であると推定された。

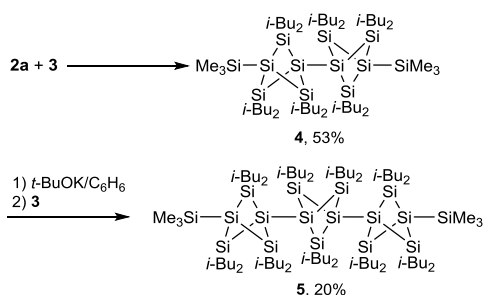


Scheme 2.

(2) [n]スタファンケイ素類縁体 (ペルシラ [n]スタファン) の合成、構造解析およびかご型ケイ素骨格間の共役の解明

ビシクロ [1.1.1]ペンタシランニド **2a** に対してブロモシラン **3** を作用させたところ、ビシクロ [1.1.1]ペンタシランが橋頭位で連結されたペルシラ [2]スタファン **4** が生成することを見出した (Scheme 3)。化合物 **4** は **2a** の酸化のカップリングによっても収率は低いながらも得られた。これはロッド状炭化水素として良く知られている [n]スタファンのケイ素類縁体と

して初めての化合物であるとともに、かご型骨格を持つケイ素化合物が連結された分子、そして、反転 σ 結合をもつペンタシラ[1.1.1]プロペランの重合体としても初めての化合物である。さらに化合物 **4** に対して *t*-ブトキシカリウム、引き続いてジプロモエタンを反応させ、橋頭位を臭素化した後、**3** を作用させたところ、ビシクロ[1.1.1]ペンタシラン骨格が3つ連結されたペルシラ[3]スタファン**5**が得られ、かご型骨格を伸長させることに成功した。



Scheme 3.

X線結晶構造解析の結果、ペルシラ[*n*]スタファン**1a**, **4**, **5**はいずれもほぼ直線形の構造を持っており、かご型ケイ素骨格が増加してもかご型ケイ素骨格の構造パラメータに大きな変化がないことを明らかにした(図1)。

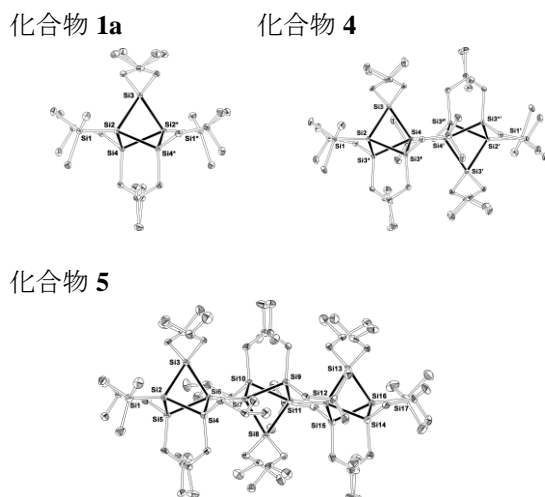


図1. ペルシラスタファンの分子構造.

一方、ペルシラスタファン**1a**, **4**, **5**はいずれも2つの紫外可視吸収帯を示し、ビシクロペンタシランユニットの増加に伴って、これらは顕著に長波長シフトすることを見出した(図2)。理論計算の結果、この長波長シフトは橋頭位ケイ素-ケイ素 σ 結合間の共役、および環骨格を形成するケイ素-ケイ素 σ 結合間の共役によるものと推定され、かご型ケイ素骨格間の共役を明らかにすることに成功

した。

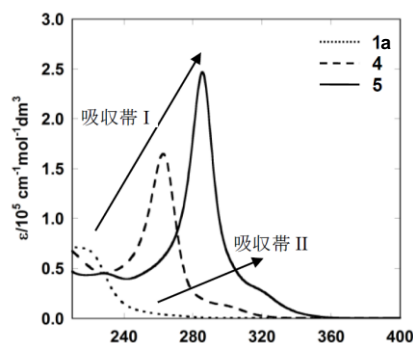
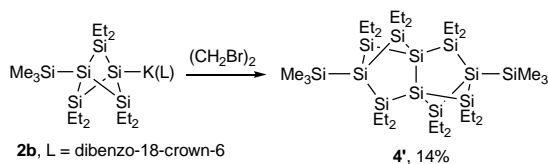


図2. 化合物 **1a**, **4**, **5** の紫外吸収スペクトル.

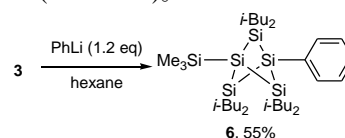
また、架橋ケイ素上にエチル基を持つ **1b** から誘導されるビシクロペンタシラニド **2b** の酸化反応を行ったところ、対応するペルシラ[2]スタファンは生成せず、その構造異性体である4環式オリゴシラン、テトラシクロ[5.1.1.1^{3,5}.0^{3,7}]デカシラン**4'**が生成することを見出し(Scheme 4)、その分子構造をNMRおよびX線構造解析で明らかにした。このオリゴシランは対応する炭素骨格をもつものは未知である。これまでの結果との比較から、ペルシラ[*n*]スタファンの合成には、架橋ケイ素上にある程度立体的に大きな置換基の導入が必須であることを明らかにした。



Scheme 4.

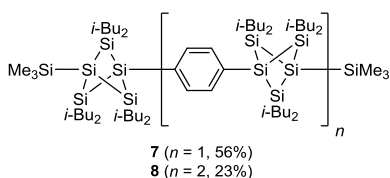
(3) 芳香族基を橋頭位にもつビシクロ[1.1.1]ペンタシランの合成と電子状態の解明

ブromo置換ビシクロ[1.1.1]ペンタシラン**3**に対してフェニルリチウムを作用させることで、フェニルビシクロ[1.1.1]ペンタシラン**6**を合成した(Scheme 5)。



Scheme 5.

類似の橋頭位官能基変換反応を用いて、フェニレンが架橋した化合物**7**と**8**を合成することに成功した。



合成した化合物 **6-8** の紫外可視吸収スペクトルでは、280 nm より長波長側にシリル置換のビシクロペンタシラン **1a** には見られない吸収帯を示した(図 3)。この吸収帯は、ビシクロペンタシランユニットおよびフェニレンユニットの増加に伴って長波長シフトした。理論計算の結果、これらの化合物のフロンティア軌道はビシクロペンタシランユニットの σ 軌道とフェニル基の π 軌道の共役 (σ - π 共役)により形成された軌道であり、観測された吸収帯はこの σ - π 共役より形成された HOMO から LUMO への遷移に由来するものと帰属された。化合物 **7** と **8** で観測された吸収帯の長波長シフトはビシクロペンタシランユニットとフェニレンユニットの数が增加することによる σ - π 共役の拡張に由来すると推定され、ビシクロペンタシランユニットがアセチレンと類似の共役単位となることを見出した。

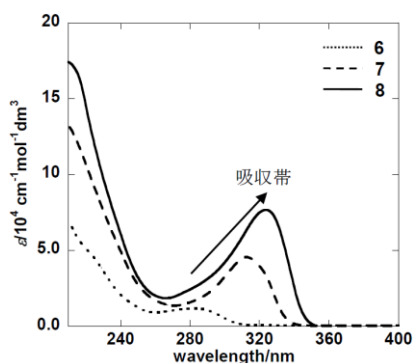
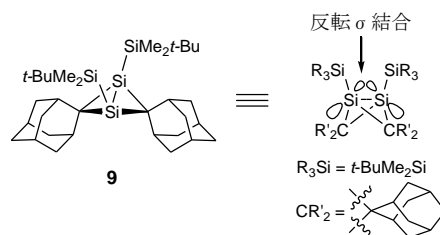


図 3. 化合物 **6-8** の紫外吸収スペクトル。

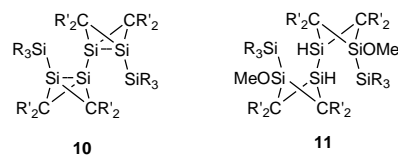
また、橋頭位に電子供与性および電子求引性のフェニル基を導入した一連のビシクロ[1.1.1]ペンタシランを合成し、フェニル基上の置換基がビシクロ[1.1.1]ペンタシラン骨格の構造と電子状態に及ぼす効果を明らかにした。

(4) 1,3-ジシラビシクロブタン二量体の合成と σ 共役

これまでに我々は 1,3-ジシラビシクロ[1.1.0]ブタン **9** が橋頭位ケイ素間で反転 σ 結合を持つことを見出している。



このジシラビシロ[1.1.0]ブタンユニットが直接橋頭位で連結された化合物 **10** を赤色結晶として合成および単離することに成功した。この化合物の構造は NMR スペクトル、**10** のアルコール付加体 **11** の構造解析および理論計算により決定した。化合物 **10** は紫外可視吸収スペクトルで 539 nm に吸収極大を持つ吸収帯を示した。この極大は孤立した 1,3-ジシラビシクロブタンユニットを持つ **9** (420 nm) および同じケイ素数 (6 個) をもつペルアルキルヘキサシラン (265 nm) に比べて顕著に長波長シフトしていた。モデル化合物の理論計算の結果、**10** の顕著な吸収帯の長波長シフトは、連結により、架橋ケイ素-ケイ素 σ 結合が顕著に共役したためと推定された。以上の結果から、隣接する 1,3-ジシラビシクロブタンのケイ素-ケイ素 σ 結合同士が顕著に相互作用することを明らかにした。



5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

(1) T. Iwamoto, D. Tsushima, E. Kwon, S. Ishida, H. Isobe, Persilastaffanes: Design, Synthesis, Structure, and Conjugation between Silicon Cages, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 2340-2344 (DOI: 10.1002/anie.201106422)(査読有)。

[学会発表] (計 10 件)

(1) 津島大輔、石田真太郎、岩本武明、橋頭位にアリール基を持つ新規ビシクロ[1.1.1]ペンタシランの合成と性質、日本化学会第 93 春季年会、2013 年 3 月 25 日、草津

(2) Takeaki Iwamoto, Persila[*n*]staffanes and Related Polycyclic Oligosilanes, 4th Asian Silicon Symposium, 2012 年 10 月 22 日, Tsukuba

(3) Takeaki Iwamoto, Synthesis and Structure of Persilastaffanes and Related Silicon Compounds, 243rd ACS National Meeting & Exposition (招待講演), 2012 年 3 月 26 日, San Diego, USA

(4) 津島大輔、石田真太郎、権塚相、磯部寛

- 之、岩本武明、[n]スタファンケイ素類縁体の合成とかご型ケイ素骨格間の共役、日本化学会第 92 春季年会、2012 年 3 月 25 日、横浜
- (5) 津島大輔、石田真太郎、権根相、磯部寛之、岩本武明、[n]スタファンケイ素類縁体の合成、構造、および電子状態、第 22 回基礎有機化学討論会、2011 年 9 月 22 日、筑波
- (6) 降矢裕一、石田真太郎、大野公一、岩本武明、反転 σ 結合を有するケイ素クラスターの合成と構造、平成 23 年度化学系学協会東北大会、2011 年 9 月 17 日、仙台
- (7) 津島大輔、石田真太郎、磯部寛之、岩本武明、[2]スタファンケイ素類縁体の合成と構造、日本化学会第 91 春季年会、2011 年 3 月 26 日、神奈川大学横浜キャンパス
- (8) 津島大輔、石田真太郎、磯部寛之、岩本武明、Synthesis, structure, and reactions of novel silicon analogs of bicyclo[1.1.1]pentanes、環太平洋国際化学会議 2010、2010 年 12 月 15 日、ホノルル、米国
- (9) 津島大輔、石田真太郎、岩本武明、新規ビシクロ[1.1.1]ペンタシランの合成と官能基化、第 14 回ケイ素化学協会シンポジウム、2010 年 11 月 19 日、ニューウェルシティ湯河原
- (10) 津島大輔、岩本武明、磯部寛之、新規ビシクロ[1.1.1]ペンタシランの合成と構造、第 89 日本化学会春季年会、2009 年 3 月 27 日、日本大学理工学部

[その他]

(1) *Angewandte Chemie* 誌の Frontispiece、プレスリリース (2011 年、No. 50、[http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1002/\(ISSN\)1521-3773/homepage/press/201150press.html](http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1002/(ISSN)1521-3773/homepage/press/201150press.html))、Chemistry Views に取り上げられた。(雑誌論文(1)に関して)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岩本 武明 (IWAMOTO TAKEAKI)
東北大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：70302081