

令和 6 年 5 月 31 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2020～2023

課題番号：20K21185

研究課題名(和文) 型単結合をもつ単離可能な14族元素化合物の創製

研究課題名(英文) Development of Isolable Group-14 Element Species That Contains a Single Pi-Bonding

研究代表者

岩本 武明(Iwamoto, Takeaki)

東北大学・理学研究科・教授

研究者番号：70302081

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、型の単結合を持つ単離可能なケイ素化合物として平面構造もつビスクロ[1.1.0]テトラシラン誘導体を安定化合物として合成し、その分子構造をX線結晶構造解析や各種スペクトルから明らかにした。また、平面構造もつビスクロ[1.1.0]テトラシランが有機電子系化合物に組み込まれた化合物を合成し、この分子構造を解明した。この化合物の紫外可視吸収スペクトルや理論計算の結果から、型のケイ素-ケイ素単結合が共役に影響を及ぼすことを突き止め、型のケイ素-ケイ素単結合が共役系の単位になることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

結合は有機分子に多様な構造、反応性と機能を付与する重要な化学結合である。一般に有機分子では結合は二重結合や三重結合などの多重結合に見られ、骨格を維持する結合を伴う。本研究では結合を伴わない結合を持つ安定ケイ素化合物が合成可能であることを示し、その分子構造や電子状態を明らかにした。これまで機能を持った有機電子化合物が多数合成されているが、そのほとんどは結合の緻密な組み合わせやその変形によるものである。本研究は結合を伴わない型ケイ素-ケイ素単結合が共役系の単位になることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this study, we synthesized a stable bicyclo[1.1.0]tetrasilane derivatives as an isolable silicon compound with a pi-type single bond, and disclosed their molecular structures by using X-ray single crystal crystallographic analysis and various spectra. We have also synthesized compounds in which a planar bicyclo[1.1.0]tetrasilane unit is incorporated into organic pi-electron compounds. The UV-visible absorption spectra and theoretical calculations indicate that the pi-type silicon-silicon single bond affects pi-conjugation and that the pi-type silicon-silicon single bond without an underlying sigma bond can serve as a unit of the pi-conjugated system.

研究分野：有機化学・有機典型元素化学

キーワード：結合 高歪化合物 単結合

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

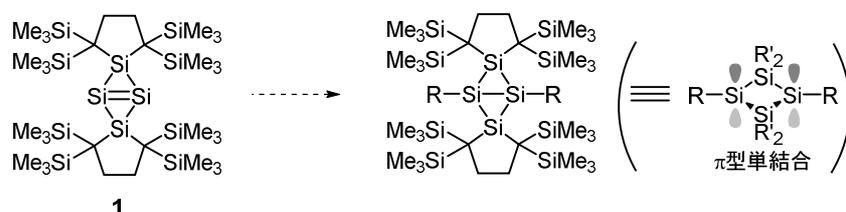
$\pi$  結合は有機分子に多様な構造、反応性と機能を付与する重要な化学結合である。一般に有機分子では  $\pi$  結合は二重結合や三重結合などの多重結合に見られ、骨格を維持する  $\sigma$  結合を伴う。一方、 $\sigma$  結合を伴わない  $\pi$  結合は  $\pi$  型単結合とも呼ばれ、通常の  $\pi$  結合よりも長い結合距離、狭い HOMO-LUMO エネルギー差、ジラジカル性を持つ非古典的  $\pi$  結合である。この  $\pi$  型単結合をもつ有機化合物は、過渡種の分光学的観測の先駆的研究がある一方で、単離可能な化合物についてはヘテロ元素により摂動を受けたものの数例にとどまっていた。

2. 研究の目的

$\pi$  型単結合を持つ単離可能な 14 族元素化合物の合成、構造と物性の解明により、 $\pi$  型単結合化合物を特異な  $\pi$  電子系ユニットとして位置付けた新しい  $\pi$  電子系の創出を目的とした。

3. 研究の方法

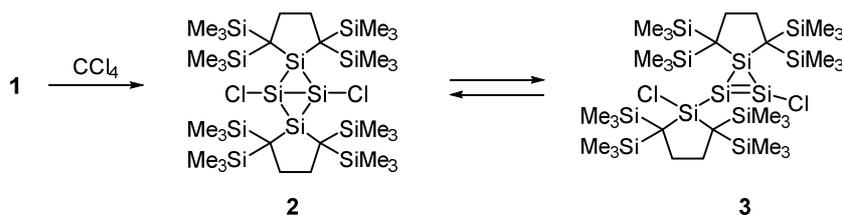
本研究では、研究代表者が合成した高歪み二重結合をもつ環状ケイ素化合物 **1** (ピシクロ[1.1.0]テトラシル-1(3)-エン、*Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 4371) の二重結合に対する 1,2-付加を活用して種々の  $\pi$  型単結合化合物を合成し、その分子構造や反応性を明らかにした。



4. 研究成果

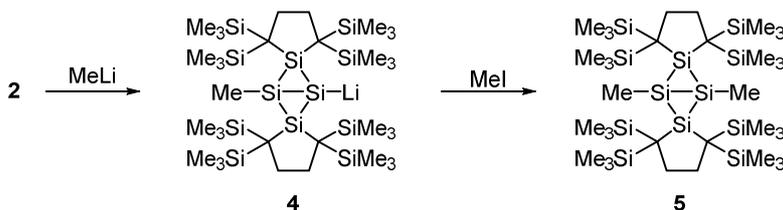
(1)  $\pi$  型単結合を持つ 1,3-ジシクロピシクロ[1.1.0]テトラシラン **2** の熱安定性の解明

化合物 **1** に四塩化炭素を作用させると選択的に架橋ケイ素上に塩素が付加した化合物 **2** が得られた。X 線単結晶構造解析の結果、**2** の橋頭位ケイ素周りは平面構造であることが明らかになった。DFT 計算の結果、**2** の橋頭位ケイ素間には  $\pi$  型の結合性相互作用があることが明らかになった。**2** は  $\pi$  型 Si-Si 単結合ユニットを持つ共役系を合成する上で有用な前駆体である。そのため、**2** の熱安定性を精査した。その結果、**2** は溶液中で構造異性体であるトリシラシクロプロペン **3** との平衡にあることが明らかになった。この平衡は室温以下では抑制できるため、**2** は  $\pi$  型 Si-Si 単結合ユニットを持つ共役系を合成する上で有用な前駆体であることが確かめられた。



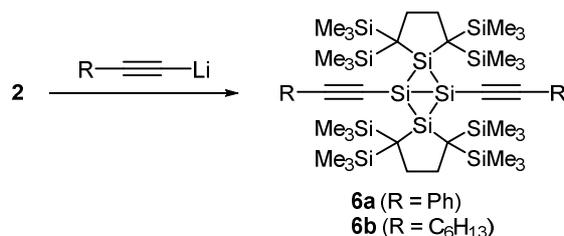
(2) ピシクロ[1.1.0]テトラシル-1(3)-エン **1** とメチルリチウムとの反応の解明

橋頭位間に Si=Si 二重結合をもつ四員環状ケイ素化合物 (ピシクロ[1.1.0]テトラシル-1(3)-エン) **1** とメチルリチウムとの反応で、橋頭位にメチル基およびリチウムが置換した新規ピシクロ[1.1.0]テトラシラン **4** が生成することを見出した。さらに **4** に対してヨードメタンを作用させたところ、速やかに橋頭位ケイ素上で置換反応が進行し、ジメチル体 **5** が生成した。生成した置換反応生成物 **4** および **5** の分子構造を X 線結晶構造解析で明らかにした。以上の結果は **2** に対して求核剤とそれに引き続く求電子剤とを作用させることで、異なる官能基が橋頭位に導入された  $\pi$  型 Si-Si 単結合化合物を合成可能であることを明らかにし、 $\pi$  型 Si-Si 単結合ユニットを持つ共役系の合成に向けて足掛かりとなる重要な方法論を確立した。



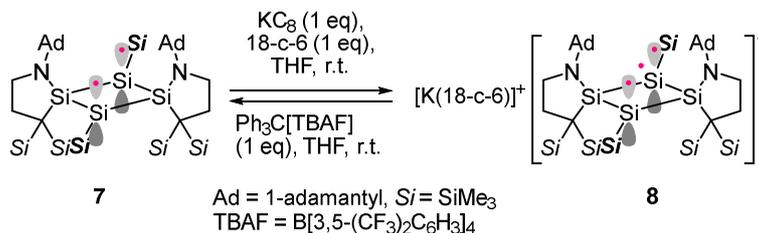
### (3) $\pi$ 型 Si-Si 単結合を持つ $\pi$ 共役系の合成

$\pi$  型 Si-Si 単結合をもつ **2** に対してフェニルエチニルリチウムまたはヘキシルエチニルリチウムを作用させると、橋頭位にそれぞれ一つずつエチニル基が導入された **6a** および **6b** がそれぞれ青色および赤紫色粉末として得られた。X 線単結晶構造解析の結果 **6a** および **6b** はそれぞれ結晶学的に平面の四員環を持っており、橋頭位ケイ素間に  $\pi$  型 Si-Si 単結合をもつことが明らかになった。紫外可視吸収スペクトルにおいて、**6a** のほうが **6b** よりも  $\pi \rightarrow \pi^*$  遷移に由来する吸収帯の吸収極大波長が長波長シフトしていた。このことは、フェニル基、C=C 結合、および  $\pi$  型 Si-Si 単結合の間で共役があることを示しており、 $\pi$  型 Si-Si 単結合が  $\pi$  共役系の単位になることを明らかにした。また、**6a** および **6b** の溶液中の紫外可視吸収スペクトルは、結晶中のものに比べて、短波長シフトしていた。理論計算から溶液中では結晶中で見られた平面構造の他に、四員環が若干折れ曲がった構造をとることが示唆された。これは  $\pi$  型 Si-Si 単結合が周囲の環境の影響を鋭敏に受ける柔らかい結合であることを示唆した。



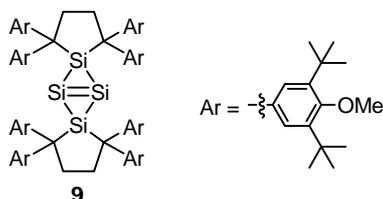
### (4) $\pi$ 型の二中心三電子結合を持つ化合物の合成

新規ビスクロー[1.1.0]テトラシラン **7** を合成し、その一電子還元により対応するラジカルアニオン **8** を合成単離した。X 線結晶構造解析および EPR スペクトル、理論計算からこのアニオンラジカルの橋頭位ケイ素間には  $\pi$  型の二中心三電子結合があることを見出した。 $\sigma$  型の二中心三電子結合に関する研究は多数あるが、 $\pi$  型の二中心三電子結合をもつ安定化合物はこれが初めての例である。



### (5) 新規ビスクロー[1.1.0]テトラシル-1(3)-エンの合成

$\pi$  型 Si-Si 単結合ユニットの新たな前駆体として、嵩高い芳香族置換基 (以下の Ar 基) を兼ね備えた置換基で立体保護された新規ビスクロー[1.1.0]テトラシル-1(3)-エン **9** の合成に成功した。



本研究では種々の  $\pi$  型単結合を持つ単離可能な 14 族元素化合物を合成し、その分子構造を解明し、 $\pi$  型のケイ素-ケイ素単結合が  $\pi$  共役系の単位になることを明らかにした。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Koike Taichi, Osawa Raiki, Ishida Shintaro, Iwamoto Takeaki	4. 巻 61
2. 論文標題 Synthesis, Structure and Electronic Properties of a Stable Type 3 Electron 2 Center Bonded Species: A Silicon Analogue of a Bicyclo[1.1.0]butane Radical Anion	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 e202117584
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202117584	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nukazawa Takumi, Iwamoto Takeaki	4. 巻 57
2. 論文標題 -Conjugated species with an unsupported Si-Si -bond obtained from direct -extension	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 9692 ~ 9695
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CC04332C	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nukazawa Takumi, Iwamoto Takeaki	4. 巻 40
2. 論文標題 Reduction of a Bicyclo[1.1.0]tetrasil-1(3)-ene with LiAlH <sub>4</sub> Leading to an Isolable Cyclotrisilenide	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 3511 ~ 3515
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.1c00521	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Koike Taichi, Honda Shunya, Iwamoto Takeaki	4. 巻 51
2. 論文標題 An Isolable 2,4-Diaminotetrasilabicyclo[1.1.0]but-1(3)-ene: Effects of Amino Groups at the Bridge Positions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 77 ~ 80
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.210595	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nukazawa Takumi and Iwamoto Takeaki	4. 巻 49
2. 論文標題 Interconversion between a planar 1,3-dichlorobicyclo[1.1.0]tetrasilane and a (chloro)(chlorosilyl)cyclotrisilene	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 16728 ~ 16735
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0DT03408H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kobayashi Ryo, Ishida Shintaro, and Iwamoto Takeaki	4. 巻 40
2. 論文標題 Synthesis of an NHC-Coordinated Dialkyldisilavinylidene and Its Oxidation Providing a Silicon Analog of an Acetolactone	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 843 ~ 847
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.1c00130	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計15件 (うち招待講演 7件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 岩本武明
2. 発表標題 低配位有機ケイ素化学種の構造有機化学
3. 学会等名 第33回万有仙台シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takeaki Iwamoto
2. 発表標題 Stable Silicon Analogues of Bicyclo[1.1.0]but-1(3)-ene and Its Derivatives
3. 学会等名 The 25th IUPAC International Conference on Physical Organic Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takeaki Iwamoto
2. 発表標題 Stable Bicyclic Silicon Compounds with a Nonclassical Structure
3. 学会等名 International Main Group Element Chemistry Seminar 2022 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 塩島 拓朗、岩本武明
2. 発表標題 反転した立体配置の Ge=Ge 結合をもつ化合物の合成研究
3. 学会等名 第26回ケイ素化学協会シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takeaki Iwamoto
2. 発表標題 Stable Silicon Analogues of Bicyclo[1.1.0]but-1(3)-ene and Their Derivatives
3. 学会等名 Interplay of p-Block and Organometallic Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 塩島 拓朗、岩本 武明
2. 発表標題 反転した立体配置のGe=Ge結合をもつ安定化合物の合成研究
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会2023
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 岩本武明
2. 発表標題 嵩高いアルキル置換基を持つ低配位ケイ素化学種の合成、構造と反応
3. 学会等名 第53回有機金属若手の会夏の学校(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takeaki Iwamoto
2. 発表標題 Highly Strained Bicyclic Disilenes and Related Species
3. 学会等名 The 19th International Symposium on Silicon Chemistry(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 糠澤拓実、岩本武明
2. 発表標題 ケイ素-ケイ素 単結合を組み込んだ 共役系化合物の合成
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小池太智、岩本武明
2. 発表標題 2,4-ジアミノテトラシラピシクロ[1.1.0]プト-1(3)-エンの構造と電子状態
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大澤來稀、小池太智、岩本武明
2. 発表標題 3 電子2中心Si-Si結合を有する化合物の構造と電子状態
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 糠澤拓実、岩本武明
2. 発表標題 反転 Si=Si 結合を持つジシレンのヒドリドとの反応
3. 学会等名 第25回ケイ素化学協会シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岩本武明
2. 発表標題 安定性と反応性をもつ単離可能な低配位ケイ素化合物
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会2022 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 糠澤拓実、岩本武明
2. 発表標題 型単結合を持つ新規ピシクロ[1.1.0]テトラシランの合成とその異性化反応
3. 学会等名 基礎有機化学会 若手オンラインシンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 糠澤拓実、岩本武明
2. 発表標題 反転Si=Si結合を持つジシレンと求核試薬の反応
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会(2021)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------