

平成 30 年 5 月 25 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25248010

研究課題名(和文) 特異な立体配置を有する高活性結合を基軸とした高周期14族元素化合物の創製

研究課題名(英文) Development of heavier group-14 element compounds with reactive bonds that have an unusual geometry

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) 35,200,000円

研究成果の概要(和文)：特異な立体配置を有する高活性結合を持つ化合物としてビシクロ[1.1.0]ブト-1(2)-エンのケイ素類縁体を塩基配位による安定化で合成単離することに成功した。Lewis酸との反応や量子化学計算により、この分子がホモシクロプロペニリウムとアニオンを伴った双性イオンの寄与の大きい構造であることを突き止め、ビシクロ[1.1.0]ブト-1(2)-エン骨格の構造の詳細を明らかにした。関連して、反転した立体配置の単結合を持つケイ素化合物である1,3-ジシラビシクロ[1.1.0]ブタンの詳細な生成機構やカルボニル化合物の反応を明らかにした。また、新規かご状シロキサンの簡便な合成法と官能基化を開発した。

研究成果の概要(英文)：We succeeded in synthesis of a silicon analog of the smallest zero-bridge bridgehead alkene, bicyclo[1.1.0]but-1(2)-ene which are stabilized by coordination of a base (N,N-dimethylaminopyridine(DMAP)). The reaction of this molecule with a Lewis and theoretical calculations suggest that a zwitterionic structure with a homocyclopropenylium cation and an anion should contribute mainly to its structural characteristics. In addition, mechanisms for formation of a 1,3-disilabicyclo[1.1.0]butane that has an inverted geometry around the bridgehead silicon atoms as well as its reactivity toward some carbonyl compounds were disclosed. We also developed an efficient route to a polycyclic polysiloxane and its facile functionalization at the bridgehead silicon atoms.

研究分野：有機典型元素化学

キーワード：高活性結合 結合 ケイ素 クラスタ

1. 研究開始当初の背景

分子に物性と機能を発現させる基盤になるのは化学結合であり、特異な立体配置や電子状態の化学結合をもつ化合物には新しい物性や機能の発現が期待できる。[1.1.1]プロペラン **1** (図1) はそのような特異な立体配置と電子状態を持つ代表的化合物である。その橋頭位炭素(化合物 **1** の太字にした C)は、通常の四面体配置の一つの結合が反転した立体配置をしており、橋頭位間の結合は反転 σ 結合とも呼ばれている。この結合は通常の炭素-炭素単結合と比較して高活性な結合で、種々の小分子と多様な分子間反応を示す。この **1** にみられる高活性な結合の電子状態については、現在でも実験理論の両面から研究が続けられている。

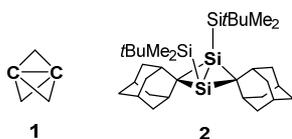


図1. 反転した立体配置の高活性結合を持つ化合物の例

一方、これまでにシリコン、シロール、ポリシランなどケイ素を基軸とする機能物質の研究は行われてきたが、いずれも高周期元素であるケイ素を含む単結合の特性が生かされたものである。近年、折れ曲がり構造を持つ形式的 sp 混成のケイ素を持つ化合物、非等価な 2 つの π 結合をもつ含ケイ素三重結合化合物、五配位ケイ素間結合をもつ化合物など、新しい結合様式と高い反応性を持つ高活性なケイ素化合物が合成されるようになり、これらは新しい電子状態と物性を持つ分子群として、国内外の関心と評価が高まっている。しかし[1.1.1]プロペランのような特異な立体配置を持つケイ素分子は、研究代表者が最初の例として合成した **2** (図1) など含め数例しかなかった。

2. 研究の目的

本研究では、特異な立体配置と電子状態、高い反応性を持つ高周期 14 族元素間結合に着目し、これらを構成要素とする化合物の合成と基礎的物性の解明を目的とし、高周期 14 族元素に潜在する構造と機能の開拓を目指した。

3. 研究の方法

本研究では特に通常の単結合および二重結合とは異なる立体配置を有する高活性結合を新たな電子系として位置づけ、(i)特異な立体配置を有する結合を持つ高周期 14 族化合物の創出、(ii)特異な立体配置を有する結合や骨格を単位とする新しい分子系の創出、(iii)特異な立体配置を持つ高活性結合を利用した分子活性化などを重点的に検討した。

4. 研究成果

(1)最小の橋頭位アルケンのケイ素類縁体の生成と反応

ビシクロ[1.1.0]プト-1(2)-エン **3** (図2) は 2 つの三員環が縮環した構造の橋頭位に二重結合をあわせもつ、最小の環構造を持つ橋頭位アルケンの一つである。これまでに **3** は反応中間体として、計算化学的にはシクロブタジエンやテトラヘドランの異性体として、存在や構造が推定されてきたが、分光学的に観測された例や安定化合物として単離された例はなく、また詳細な電子状態も解明されていなかった。本研究では **3** の骨格を形成する炭素をすべてケイ素に置き換えたテトラシラビシクロ[1.1.0]プト-1(2)-エン **4** の生成を塩基による配位安定化および捕捉反応により見出し、その構造を明らかにした。

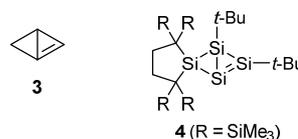
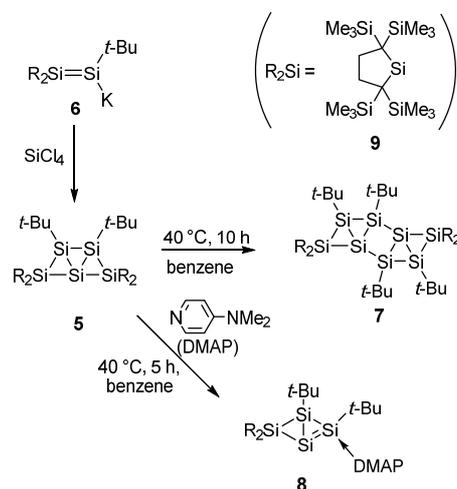


図2. ビシクロ[1.1.0]プト-1(2)-エン **3** とテトラシラビシクロ[1.1.0]プト-1(2)-エン **4**

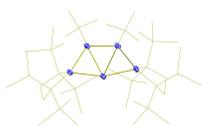
化合物 **4** の前駆体として、三つの三員環が縮環した構造を持つトリシクロペンタシラン **5** を化合物 **6** と SiCl_4 から合成し、橙色結晶として得た(スキーム1)。合成した **5** をベンゼン中 40°C で加熱すると、8 個のケイ素原子を持つクラスター **7** が得られた。クラスター **7** には分子内に三員環 4 つと四員環一つがあり、**4** のケイ素-ケイ素二重結合が形式的に[2+2]環化した構造を持つ。一方、4-(*N,N*-ジメチルアミノ)ピリジン(DMAP)共存下で同様に **5** の熱反応を行うと、**4** の二重結合ケイ素上に DMAP が配位した **8** が得られた。これらの反応では **7** や **8** のほかに、 R_2Si ユニット **9** (スキーム1の括弧内) が熱異性化あるいは DMAP と反応した生成物得られており、**5** から一分子の **9** が脱離して中間体として **4** が生成していると推定された。



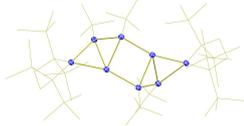
スキーム1. 化合物 **4** の生成と捕捉

化合物 6-8 の分子構造は X 線単結晶構造解析で明らかにした(図 1、構造の詳細は後述)

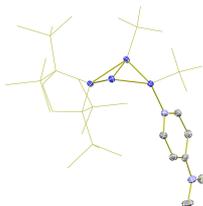
(a)化合物 6



(b)化合物 7



(c)化合物 8



(d)化合物 11

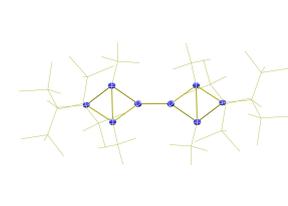
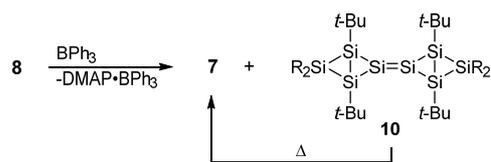


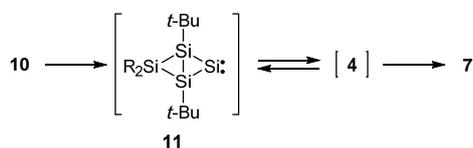
図 1 . X 線構造解析で得られた化合物 6-8 および 11 の分子構造(骨格ケイ素および DMAP 以外は原子の熱楕円を省略)

生成した 8 の DMAP をトリフェニルボランを用いて低温で脱離させ 4 の生成とその直接観測を試みたところ、4 そのものは観測されず 4 の二量体である 7 とピシクロ[1.1.0]テトラシランユニットを 2 つもつケイ素 - ケイ素二重結合化合物 10 が生成することを見出した(スキーム 2)。生成した 10 は 7 の構造異性体であり、X 線単結晶構造解析(詳細は後述、図 1 (d)) が可能な程度に安定ではあるが、溶液中徐々に 7 に異性化することを見出した。



スキーム 2 . 化合物 8 と BPh₃ との反応

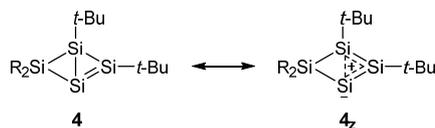
化合物 10 から 7 の異性化反応は、10 のケイ素 - ケイ素二重結合の解離によりシリレン 11 が生成し(スキーム 3)、これがケイ素骨格の転位を伴って 4 に異性化し、その二量化により 7 を与えていることが推定された。量子化学計算では 11 は 4 よりも 11.8 kJ/mol 安定であり(M06-2X/6-31G(d)レベル) で、11 から 4 への活性化障壁は 69.6 kJ/mol と見積もられた。また、11 の生成は 10 と SiCl₄ との反応により、11 の捕捉生成物が得られていることから確かめられた。これまでに 11 と 4 の母体化合物(すべて水素で置換された化合物) については Si₄H₄ 異性体の中で、最安定およびその次に安定な異性体であることが理論的に推定されており、本研究の結果はその傾向と一致する。



スキーム 3 . 化合物 10 から 7 への異性化の推定機構

(2) テトラシラピシクロ[1.1.0]プト-1(2)-エン 8 の電子状態

本研究で合成した 8 および DMAP 配位のない 4 について量子化学計算を行った。その結果、化合物 4 の最適化構造(M06-2X/6-31G(d) レベル) では 2 つある周辺の不飽和ケイ素結合の原子間距離(2.2865 Å、2.2441 Å) がほぼケイ素 - ケイ素二重結合の距離の範囲内にあるのに対して、中央の架橋しているケイ素間距離(2.849 Å) がケイ素 - ケイ素単結合よりも顕著に伸長していた。Kohn-Sham 軌道等の解析から、化合物 4 はピシクロ[1.1.0]プタン骨格に二重結合を伴った構造(4) の寄与よりも、ホモシクロプロペニリウムとアニオンからなる双性イオン型の構造(4_z) が支配的であることが推定された(スキーム 4)。



スキーム 4 . 化合物 4 の共鳴構造

さらに X 線結晶構造解析で得られた 8 の構造の特徴(図 1 (c)) は、橋頭位ケイ素間距離(2.6215(6) Å) が 4 のものよりも短縮しているのに対して、不飽和ケイ素間距離(2.2906(6) Å と 2.2556(6) Å) が 4 のものよりも伸長していたことである。化合物 4 の LUMO(図 2) では、中央の橋頭位ケイ素(図 2 の左端と右端) の間は同位相の組み合わせ、橋頭位ケイ素と周辺不飽和ケイ素(中央手前) との間は逆位相の組み合わせになっており、DMAP からこの軌道への電子供与で、8 の構造上の特徴が説明できることを突き止めた。

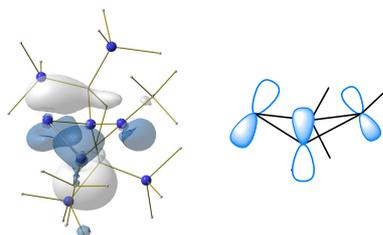


図 2 . 化合物 4 の最低非被占軌道(LUMO) とその模式図

(3) ピシクロ[1.1.0]テトラシランの架橋結合と相互作用したケイ素 - ケイ素二重結合を持つジシレン 10 の構造と電子状態

スキーム 2 で示した化合物 10 は特徴的な

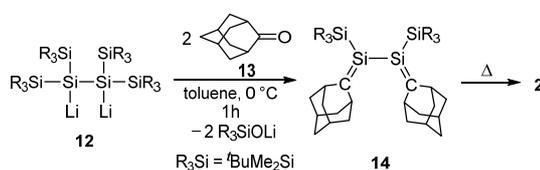
構造と電子状態を有していた。ケイ素-ケイ素二重結合距離は 2.248(2) Å で二重結合距離としては比較的長めであるが、注目すべきは置換基の大きなトランス折れ曲がり角で、その角度は 54° とこれまで報告されているケイ素-ケイ素二重結合のトランス折れ曲がり角の中では最大の部類に入る。また、紫外可視吸収スペクトルでは 640 nm に $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移に由来する吸収帯を示し、通常のシリル置換ジシレンよりも 200 nm 近く長波長シフトしていた。理論計算の結果、**10** の顕著なトランス折れ曲がり角と吸収帯の長波長シフトは、ピシクロ[1.1.0]テトラシランの架橋ケイ素-ケイ素結合と二重結合ケイ素上の 3p 軌道の顕著な相互作用によることを明らかにした。

(4) 反転した立体配置のケイ素原子を持つ 1,3-ジシラピシクロ[1.1.0]ブタンとアルデヒド類との反応

研究代表者らが合成した、橋頭位に反転した立体配置のケイ素原子を持つピシクロ[1.1.0]ブタン誘導体 **2** (図 1) とアルデヒド類との反応を検討した。その結果、二つの橋頭位ケイ素にアルデヒドの二重結合炭素および酸素がそれぞれ付加した生成物が得られた。シクロプロピルをもつアルデヒドとの反応では、シクロプロピル基が開環した付加体得られた。これらの結果から、付加反応は競争的ではなく、イオンあるいはラジカル中間体を経由する段階的な機構で進行していると推定された。

(5) 反転した立体配置のケイ素原子を持つ 1,3-ジシラピシクロ[1.1.0]ブタンの詳細な生成機構の解明

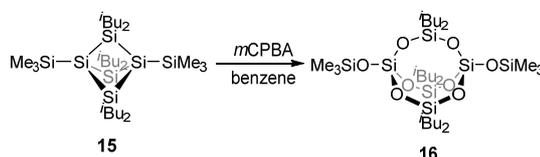
研究代表者らが合成した **2** (図 1) の合成反応における詳細な **2** の生成機構を明らかにした。化合物 **2** の合成ではジリチオジシラン **12** と 2-アダマンタン **13** との反応で合成していた。この反応を低温かつ短時間でいったところ、**2** ではなく、ケイ素-炭素二重結合を 2 つ持つ 2,3-ジシラ-1,3-ブタジエン **14** が生成していることを見出した (スキーム 5)。化合物 **14** の 2 つのケイ素-炭素二重結合は結晶中ではほぼ直交していたが、紫外可視吸収スペクトルでは類似の置換基で置換されたケイ素-炭素二重結合化合物のものに比べて顕著に長波長していた。理論計算の結果、ジシラブタジエンでは、二つのケイ素-炭素二重結合の軌道間の相互作用はその二面角に大きく依存しないことが推定された。これはすべて炭素からなるジエンである 1,3-ブタジエンとは大きく異なる点であり、ケイ素-炭素二重結合の非平面性に由来すると推定された。また、単離した **14** は徐々に **2** に熱異性化し、その活性パラメータを実験的に明らかにすることができた。



スキーム 5 . 化合物 **2** の詳細な生成機構

(6) ピシクロ[1.1.1]ペンタシランを基盤にした多環式シロキサンの合成

本研究に関連して、[1.1.1]プロペランの鍵骨格であるピシクロ[1.1.1]ペンタン骨格を持つケイ素化合物ピシクロ[1.1.1]ペンタシラン **15** の反応性に着目した。化合物 **15** と *m*-クロロ過安息香酸 (*m*CPBA) との反応でピシクロ[3.3.3]ペンタシロキサン **16** を収率よく得ることに成功した (スキーム 6)。近年、かご状シロキサンの精密合成が注目を集めているが、ピシクロ[3.3.3]ペンタシロキサン骨格をもつ化合物の例ははまだ限られており、この方法はピシクロ[3.3.3]ペンタシロキサン骨格を収率よく合成する方法として重要である。



スキーム 6 . ピシクロ[3.3.3]ペンタシロキサン **16** の合成

化合物 **16** に一当量の *t*-BuOK を作用させると選択的に橋頭位の OSiMe₃ 基の脱シリル化が進行し、シロキシド **17** (R = O⁻K⁺) を与えた (図 3)。これにヨウ化メチルを作用させるとメトキシシラン **18** (R = OMe)、ビニルジメチルクロロシランを作用させるとシリル化された **19** (R = OSiMe₂(CH=CH₂)) を収率よく得ることができた。また、化合物 **16** に二当量の *t*-BuOK を作用させたときには、両方の橋頭位の脱シリル化が進行し、続いて求電子剤を作用させることで、両方の橋頭位が官能基化された **20-23** (図 3、4) を収率よく与えることを見出した。これらの反応では橋頭位を求核性 (O⁻K⁺) にも求電子性 (OMe) にも変換でき、**16** に橋頭位に様々な官能基を導入可能であることを示している。

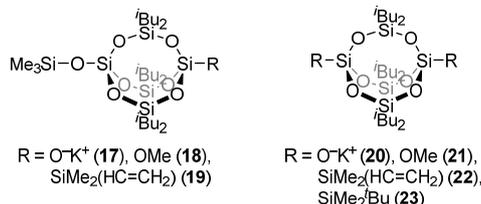


図 3 . 官能基化された種々のピシクロ[3.3.3]ペンタシロキサン

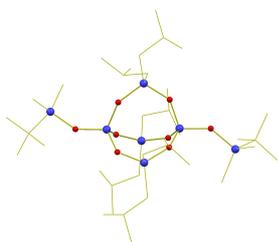


図4 . 化合物 23 の分子構造

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6件)

Y. Yokouchi, S. Ishida, T. Onodera, H. Oikawa, T. Iwamoto, Facile synthesis and bridgehead-functionalization of bicyclo[3.3.3]pentasiloxanes, *Chem. Commun.* (査読有), **2018**, 268-270. (DOI: 10.1039/C7CC08790J)

Y. Kishimoto, S. Ishida, T. Iwamoto, Ferrocenyl-substituted bicyclo[1.1.1]penta silane: Evaluation of significant interactions between ferrocenyl units and rigid silicon cages(査読有), *Chem. Lett.*, **45**, **2016**, 235-237. (DOI: 10.1246/cl.151089)

T. Iwamoto, N. Akasaka, S. Ishida, A heavy analogue of the smallest bridgehead alkene stabilised by a base, *Nature Commun.* (査読有), **5**, **2014**, 5353. (DOI: 10.1038/ncomms6353).

D. Motomatsu, S. Ishida, K. Ohno, T. Iwamoto, Isolable 2,3-disila-1,3-butadiene via double sila-Peterson reaction, *Chem. Eur. J.* (査読有), **20**, **2014**, 9424-9430 (DOI: 10.1002/chem.201402868))

T. Iwamoto, S. Ishida, Silicon compounds with inverted geometry around silicon atoms (Highlight Review), *Chem. Lett.*, **43**, **2014**, 164-170. (DOI: 10.1246/cl.130856))

[学会発表](計39件)

糠澤拓実、石田真太郎、岩本武明、高度に歪んだ構造を持つジシレンの合成と性質、日本化学会第98春季年会、2018年

横内優来、石田真太郎、岩本武明、ビシクロ[1.1.1]ペンタシラニル基を有するジシレンの合成、構造および骨格変換反応、第44回有機典型元素化学討論会、2017年

田村真実、石田真太郎、岩本武明、1,3-ジシラビシクロ[1.1.0]ブタン二電子還元反応の機構、日本化学会第97春季年会、2017年

田村真実、石田真太郎、岩本武明、2,3-ジシラ-1,3-ブタジエンと不飽和化学種との反応第63回有機金属化学討論会、2016年

N. Akasaka, S. Ishida, T. Iwamoto, Thermal transformation of Si_8R_8 Clusters, the 47th Silicon Symposium, 2016

T. Iwamoto, Structure and transformation of

strained organosilicon clusters, The 70th Fujihara Seminar, 2016

チナロッジ セイワット、石田真太郎、岩本武明、Reactions and mechanisms of 1,3-disilabicyclo[1.1.0]butane with aldehydes、日本化学会第96春季年会、2016

N. Akasaka, S. Ishida, T. Iwamoto, Silicon analog of the smallest bridgehead alkene, PACIFICHEM2015, 2015

T. Iwamoto, A silicon analog of bridgehead alkene stabilized by a base, The 11th International Conference on Heteroatom Chemistry, 2015

N. Akasaka, S. Ishida, T. Iwamoto, Synthesis of tricyclo[2.1.0.0²⁻⁵]pentasilane from cyclotrisilene, The 17th International Symposium on Silicon Chemistry 2014 Berlin & the 7th European Silicon Days, 2014

赤坂直彦、石田真太郎、岩本武明、テトラシラビシクロ[1,1,0]プト-1(2)-エンの発生と反応、第40回有機典型元素化学討論会、2013年

[その他]

解説記事

岩本武明、「特殊な構造のケイ素-ケイ素二重結合をつくる」、現代化学(東京化学同人) No. 533、2015年8月号、18-22

6 . 研究組織

(1)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

(2)連携研究者

石田 真太郎 (ISHIDA, Shintaro)
東北大学・理学研究科・准教授
研究者番号：90436080

(3)研究協力者

本松 大喜 (MOTOMATSU, Daiki)
赤坂 直彦 (AKASAKA, Naohiko)
横内 優来 (YOKOUCHI, Yuki)
小林 聖史 (KOBAYASHI, Akifumi)
岸本 友輔 (KISHIMOTO, Yusuke)
糠澤 拓実 (NUKAZAWA, Takumi)