

平成 30 年 4 月 21 日現在

機関番号：12301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13944

研究課題名(和文)イコサシラドデカヘドランおよび関連化合物の合成、構造、性質

研究課題名(英文) Synthesis, Structures, and Properties of Icosasiladodecahedrane and Related Compounds

研究代表者

久新 荘一郎 (KYUSHIN, Soichiro)

群馬大学・大学院理工学府・教授

研究者番号：40195392

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：初めての曲面 共役オリゴシランとしてデカシラヘキサヒドロトリキナセン(1)およびデカシライソツイスタン(2)を合成し、その構造と電子的性質を調べた。化合物1と2はトリス(1,3-ジブromo-2-トリシラニル)メチルシランを6.3当量のカリウムグラファイトで還元して合成した。化合物1の構造はNMRスペクトルと理論計算から決定した。また、化合物2の構造はX線結晶構造解析により決定した。化合物1と2の紫外吸収スペクトルを測定したところ、1の最長波長吸収帯の方が2よりも長波長シフトしていることがわかった。その理由を1と2の理論計算から明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Decasilahexahydrotriquinacene (1) and decasilaisotwistane (2) were synthesized, and their structures and electronic properties were studied. Compounds 1 and 2 were synthesized by the reduction of tris(1,3-dibromo-2-trisilyl)methylsilane with 6.3 equiv of potassium graphite. The structure of 1 was determined by NMR spectra and theoretical calculations. The structure of 2 was determined by X-ray crystallography. The UV spectra of 1 and 2 show that the lowest energy absorption band of 1 is bathochromically shifted compared with that of 2. This result was analyzed by theoretical calculations of 1 and 2.

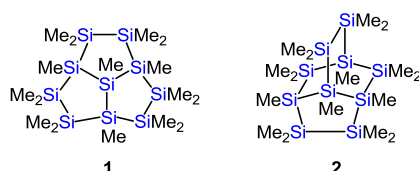
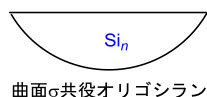
研究分野：有機ケイ素化学

キーワード：曲面 共役 ボウル形オリゴシラン デカシラヘキサヒドロトリキナセン デカシライソツイスタン

1. 研究開始当初の背景

炭素の化学における最近の顕著な成果として、フラーレン、カーボンナノチューブ、コランニユレン、スマネンなどの曲面 π 共役化合物の研究が知られている。従来の平面型 π 共役化合物と対照的に、曲面 π 共役化合物では曲面の内側と外側で電子状態が異なるなどの結果が明らかになっている。

一方、ケイ素-ケイ素結合の σ 共役については、鎖状オリゴシラン、ポリシランについて詳細な研究が行われてきたが、曲面 σ 共役化合物については研究が行われていない。曲面 σ 共役化合物はどのような電子状態や性質を示すのか、曲面 π 共役とはどのような違いがあるのか、興味あるテーマである。本研究ではこのような点を明らかにするために、曲面 σ 共役化合物であるデカシラヘキサヒドロトリキナセン **1** とデカシライソツイスタン **2** について以下のような研究を行った。



2. 研究の目的

本研究の目的はこれまで報告例がなかった曲面 σ 共役化合物を初めて合成し、その構造的特徴を調べ、電子的性質を明らかにすることである。また、曲面 π 共役化合物とどのように電子状態が異なるのかを実験および理論の両面から明らかにする。

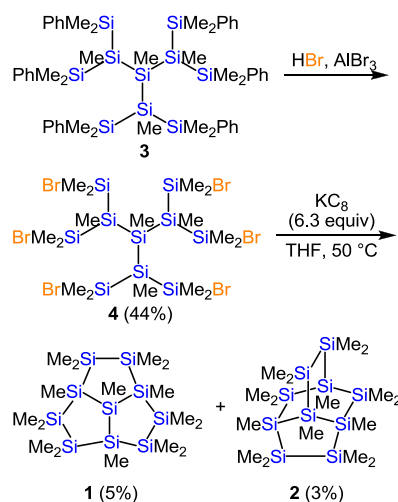
3. 研究の方法

曲面 σ 共役化合物 **1**、**2** はオリゴシラン dendrimer を前駆体として、これに臭素原子を導入し、Wurtz 型カップリングをして合成した。構造的な特徴は X 線結晶構造解析、NMR スペクトル、理論計算によって明らかにした。また、これらの化合物のフロンティア軌道を計算し、紫外吸収スペクトルの吸収帯がどのような電子遷移によるものかを解析した。

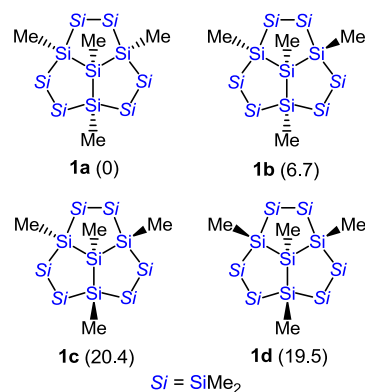
4. 研究成果

曲面 σ 共役化合物 **1**、**2** は次のような方法で合成した。化合物 **3** の 6 個のフェニル基を臭化アルミニウム存在下で臭化水素を用いて脱フェニル臭素化し、化合物 **4** を合成した。これをカリウムグラファイトで還元すると、6 個のプロモシラン部位が分子内 Wurtz 型カップリングをして生成した **1** とケイ素骨格の転位をして生成した **2** が得られた。

化合物 **1** の ^1H NMR スペクトルでは 3 種類のシグナルが 36:9:3 の比で観測され、 ^{13}C NMR スペクトルでは 4 種類のメチルシグナ



ルが観測され、 ^{29}Si NMR スペクトルでは 3 種類のシグナルが観測された。この結果は **1** が 3 回軸をもっていることを示している。化合物 **1** の構造には次のような 4 種類の立体異性体の可能性があるが、NMR スペクトルの結果から **1b** と **1c** は除外される。また、この中で **1a** が最も安定な立体構造であることがわかった。



化合物 **1a** と **1d** の ^{29}Si NMR シグナルを GIAO 法で計算し、実測値と比較した。その結果、**1** の立体構造は **1a** であることが確認された。このケイ素骨格はボウル形構造になっており、ボウルの深さは 2.407 Å になっている (図 1)。



図 1. 化合物 **1a** の最適化構造 (B3LYP/6-31G (d)レベル).

化合物 **2** の構造は X 線結晶構造解析によって決定した (図 2)。この化合物のビシクロ [3.2.1]オクタシラン部分はボウル形構造になっていて、テトラメチルジシラニレン鎖によ

ってボウル形構造が保持されている。また、シクロペンタシラン環は封筒形配座をとっていることがわかった。

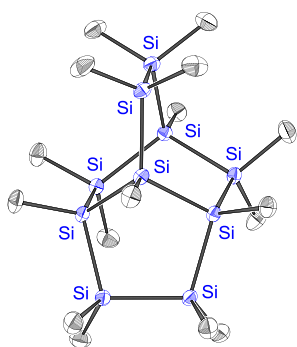


図 2. 化合物 **2** の分子構造.

化合物 **1**、**2** の紫外吸収スペクトルを測定した (図 3)。波形解析の結果、**1** の最長波長吸収帯は 318 nm にあり、**2** の 292 nm より長波長シフトしていることがわかった。

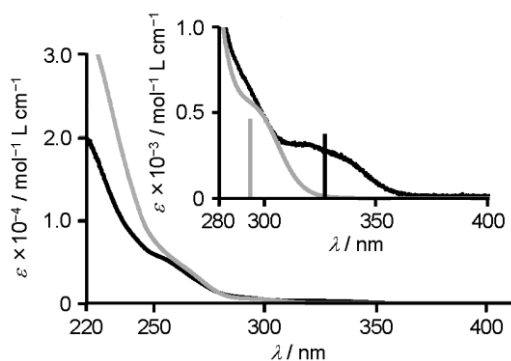


図 3. 化合物 **1** (黒色) と **2** (灰色) の紫外吸収スペクトル (ヘキサン中, 室温).

この違いを理解するために、**1** と **2** のフロンティア軌道を計算した (図 4)。化合物 **1** の HOMO は二つの軌道が縮重しており、いずれもケイ素-ケイ素結合が曲面上で σ 共役をした軌道になっている。一方、LUMO はケイ素-炭素結合の σ^* 軌道が曲面の内側と外側で

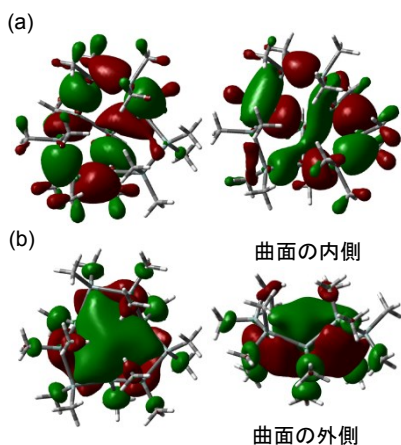
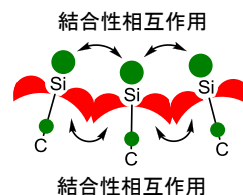


図 4. 化合物 **1** の HOMO (a) と LUMO (b) (TD-DFT B3LYP/6-31+G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d)レベル).

結合性相互作用をした擬 π^* 軌道であることがわかった。すなわち、ケイ素-炭素結合の σ^* 軌道は反結合性相互作用の結果、ケイ素原子上のフロントローブの一部とバックローブが残った軌道になる。これが曲面上に配置すると、曲面の内側でバックローブ同士が相互作用し、外側ではフロントローブが相互作用した軌道になる。従って曲面 σ 共役では、HOMO は σ 性の軌道であり、LUMO は π 性の軌道になっている。



化合物 **2** の HOMO はケイ素-ケイ素結合がケイ素骨格上で σ 共役をした軌道であり、LUMO はビシクロ[3.2.1]オクタシラン部分の擬 π^* 軌道になっているが、テトラメチルジシ

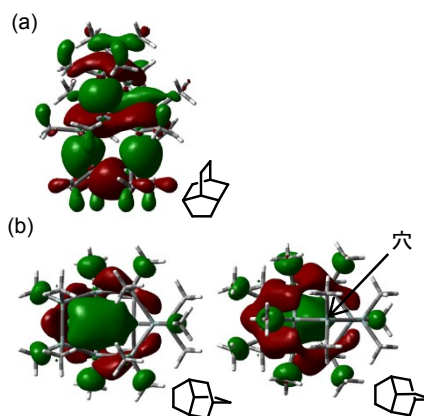


図 5. 化合物 **2** の HOMO (a) と LUMO (b) (TD-DFT B3LYP/6-31+G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d)レベル).

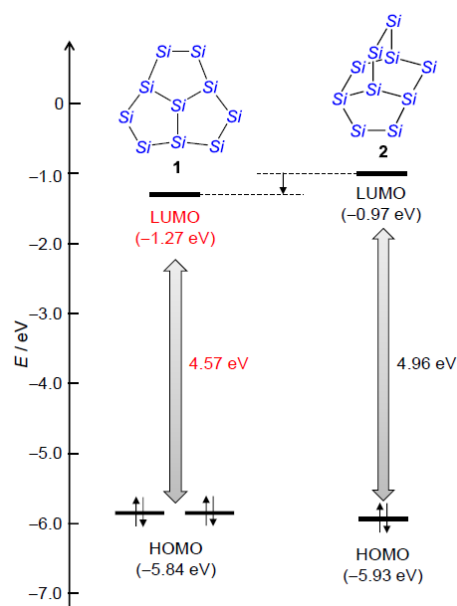


図 6. 化合物 **1** と **2** のフロンティア軌道のエネルギー準位 (TD-DFT B3LYP/6-31+G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d)レベル).

ラニレン鎖のため、擬 π^* 軌道には穴があいている(図5)。

化合物1と2のフロンティア軌道のエネルギー準位を比較すると、LUMOのエネルギー準位は1の方が低くなっている(図6)。これは1の曲面が2よりも広がっていて、2では穴があいているため、1の方がケイ素-炭素結合の σ^* 軌道の相互作用が有効に起こるためと考えられる。その結果、1のHOMOとLUMOのエネルギー差は2よりも小さくなり、紫外吸収スペクトルの吸収帯は長波長シフトすると考えられる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計5件)

① Ken-ichiro Kanno, Yumi Aikawa, Soichiro Kyushin, Ruthenium-Catalyzed Alkoxylation of a Hydrodisilane without Si-Si Bond Cleavage, *Tetrahedron Lett.*, 査読有, 58巻, 2017, 9-12.
DOI: 10.1016/j.tetlet.2016.11.073

② Akihiro Tsurusaki, Yu Koyama, Soichiro Kyushin, Decasilahexahydrotriquinacene and Decasilaisotwistane: σ Conjugation on a Bowl Surface, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 139巻, 2017, 3982-3985. (表紙に採用された。Spotlights (*J. Am. Chem. Soc.*, 139巻, 4583)で紹介された。)
DOI: 10.1021/jacs.7b00250

③ Akihiro Tsurusaki, Atsushi Kobayashi, Soichiro Kyushin, Synthesis, Structures, and Electronic Properties of Dithienosiloles Bearing Bulky Aryl Groups: Conjugation between a π -Electron System and “Perpendicular” Aryl Groups, *Asian J. Org. Chem.*, 査読有, 6巻, 2017, 737-745. (表紙に採用された。)
DOI: 10.1002/ajoc.201700058

④ Akihiro Tsurusaki, Keisuke Yoshida, Soichiro Kyushin, Synthesis and Structures of Lithium Alkoxytris(dimethylphenylsilyl)borates, *Dalton Trans.*, 査読有, 46巻, 2017, 8705-8708. (内表紙に採用された。)
DOI: 10.1039/c7dt00395a

⑤ Yusuke Sunada, Nobuhiro Taniyama, Kento Shimamoto, Soichiro Kyushin, Hideo Nagashima, Construction of a Planar Tetrapalladium Cluster by the Reaction of Palladium(0) Bis(isocyanide) with Cyclic Tetrasilane, *Inorganics*, 査読有, 5巻, 2017, 84/1-12.
DOI: 10.3390/inorganics5040084

[学会発表] (計3件)

① 久新庄一郎, 小山 遊, 津留崎陽大, デカシラヘキサヒドロトリキナセンの合成と性質, 第43回有機典型元素化学討論会, 2016.12.10, 仙台市民会館(宮城県・仙台市)。

② Soichiro Kyushin, Yu Koyama, Akihiro Tsurusaki, First Bowl-Shaped σ -Conjugated Oligosilane, 2017 International Symposium on Silsesquioxanes-Based Functional Materials, 2017.8.13, Shandong University (Jinan, China). 招待講演

③ 久新庄一郎, 有機ケイ素クラスターに関する最近の研究, 第21回ケイ素化学協会シンポジウム, 2017.10.27, 宮城蔵王ロイヤルホテル(宮城県・蔵王町)。招待講演

[図書] (計2件)

① Soichiro Kyushin, in *Efficient Methods for Preparing Silicon Compounds*, ed. by Herbert W. Roesky, Academic Press, Amsterdam, 2016, Chap. 37.

② Soichiro Kyushin, in *Organosilicon Compounds: Theory and Experiment (Synthesis)*, ed. by Vladimir Ya. Lee, Academic Press, Amsterdam, 2017, Chap. 3.

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: 有機ポリシランの製造方法
発明者: 久新庄一郎、林 謙一
権利者: 日本曹達株式会社
種類: 特許
番号: WO 2017/179369 A1
出願年月日: 2017年3月21日
国内外の別: 海外

○取得状況 (計1件)

名称: 有機ポリシランの製造方法
発明者: 久新庄一郎、林 謙一
権利者: 日本曹達株式会社
種類: 特許
番号: WO 2017/179369 A1
取得年月日: 2017年10月19日
国内外の別: 海外

[その他]

ホームページ等

<http://kyushin.chem-bio.st.gunma-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

久新 庄一郎 (KYUSHIN, Soichiro)
群馬大学・大学院理工学府・教授
研究者番号: 40195392

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし