

令和 3 年 5 月 27 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03015

研究課題名(和文) 特異な立体配置を持つ高周期14族元素不飽和クラスターの化学

研究課題名(英文) Development of Heavy Group-14 Element Unsaturated Clusters That Contain 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) 14,100,000円

研究成果の概要(和文)：本課題ではこれまで安定化合物として合成例のなかった反転した立体配置の二重結合を持つ分子状不飽和ケイ素クラスターを創製し、これらの化合物の詳細な分子構造と電子状態、および反応性を明らかにしました。特にこの分子状不飽和ケイ素クラスターとハロアルカンとの反応で得られる1,3-ジハロピシクロ[1.1.0]テトラシランは結晶中で結合のみで構成される単結合を持つ化合物であることを見出しました。これらの化合物はいずれも炭素を含む二重結合では達成されていないものです。

研究成果の学術的意義や社会的意義

化学結合は分子の構造、物性と反応性を支配しており、従来見られない化学結合を持つ化合物の創製は化学結合の理解のみならず新しい物質変換法の開発や物質機能の発見に貢献します。本課題では反転した立体配置の二重結合や結合のみからなる単結合など、新しい化学結合を持つ化合物を創製し、高周期14族元素化合物の新たな可能性を切り開きました。今後これらの新しい結合を持つ化合物を機軸にした新規物質機能の登場が期待されます。

研究成果の概要(英文)：In this project, we synthesized unsaturated molecular silicon clusters that contain an unconventional double bond with an inverted (hemispheroidal) geometry and disclosed their electronic property and reactivity. Notably, 1,3-dihalobicyclo[1.1.0]tetrasilanes obtained from the reaction of the synthesized unsaturated molecular silicon clusters and a haloalkane exhibit an unsupported single pi-bond between the bridgehead silicon atoms in the crystalline state. The corresponding all carbon compounds have not yet been synthesized so far. The unconventional bondings observed in the compounds developed in this study are expected to be key structures of novel functional materials.

研究分野：有機典型元素化学

キーワード：不飽和ケイ素クラスター ケイ素 結合 反転した立体配置

1. 研究開始当初の背景

有限個のケイ素原子からなる骨格と置換基から構成される分子状ケイ素クラスターは、ケイ素骨格の構造に依存した物性と反応性を示す化合物である。最近、この化合物の中でクラスター骨格を構成するケイ素原子周りの構造が通常の四配位ケイ素にみられる四面体構造 (図 1a 左) とは大きく異なるものが合成され注目されている。例えば、ペンタシラ[1.1.1]プロペラン **A** (図 1a 右) の橋頭位ケイ素原子 (黄色の背景を付けた原子) 周りの構造は、すべての結合が半球内に収容される構造 (反転した四面体構造と呼ばれる)。最近では幾何構造をそのまま表現した hemispheroidal (半球) 構造とも呼ばれる) (図 1a 中央) を持っており、橋頭位ケイ素は通常の Si-Si 結合には見られない高い反応性を示す。このような特異な幾何構造のケイ素原子を持つ分子状ケイ素クラスターは、ケイ素単体の活性表面に類似した構造をもつ分子としても注目され、その構造や反応性が研究されている。本研究開始当初、合成されていた特異な構造のケイ素原子を持つ分子状ケイ素クラスターの殆どは、ケイ素原子間に単結合を持つもののみであり、特異な構造の二重結合ケイ素原子を持つものについては、研究代表者が報告した **1** (*Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5353) と **2a** (図 1b) のみであり、その反応性についての知見は限られていた。

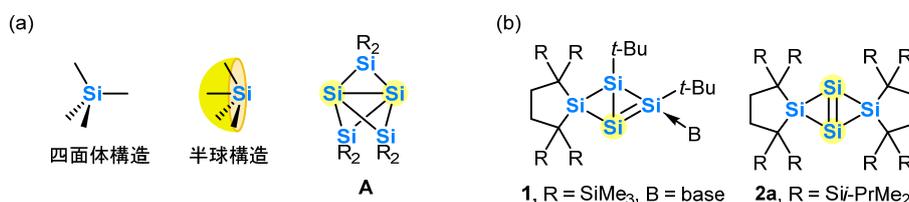


図 1. 特異な幾何構造のケイ素原子を頂点を持つ分子状ケイ素クラスターの例。

2. 研究の目的

本課題では、二重結合周りの構造が通常とは異なる不飽和分子状ケイ素クラスターを創出し、高周期 14 族元素化合物の新たな構造と性質を明らかにすることを目的として研究を行った。特に通常の平面三配位の原子から構成される二重結合 (図 2a) とは異なる構造を持つ結合として、二重結合原子周りの立体配置が反転している二重結合 (反転二重結合、図 2b) とそれから誘導される π 結合のみから構成される単結合 (図 2c) に着目した。

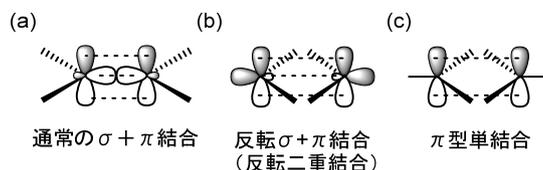


図 2. 通常の二重結合と本研究で着目した結合。

3. 研究の方法

図 2b や 2c に示した特異な構造の結合を持つ化合物を合成するには、構造を固定しながら活性の高いこれらの結合を効果的に立体保護する必要がある。本課題では、これまでに研究代表者が報告している剛直な環構造と高い立体保護能を持つ **2a** の分子設計を参考に、新たな不飽和分子状ケイ素クラスターを合成し、詳細な構造を、X 線結晶構造解析、核磁気共鳴 (NMR) スペクトル、紫外可視 (UV-vis) 吸収スペクトル、及び理論計算を用いた詳細な構造解析で明らかにした。また、種々の試剤との反応を通してその反応性を明らかにした。

4. 研究成果

(1) 新規テトラシラビシクロ[1.1.0]ブト-1(3)-エンの合成と反応

これまでに合成したテトラシラビシクロ[1.1.0]ブト-1(3)-エン **2a** は 8 つの *i*-PrMe₂Si 基でケイ素骨格が高度に立体保護されているために反応性が低く十分な反応の検討ができなかった。そのため *i*-PrMe₂Si 基よりも立体的に小さい Me₃Si 基を持つ新たな誘導体 **2b** を合成した (図 3)。X 線単結晶構造解析の結果、**2b** の中心のケイ素骨格は結晶学な対称心上にあり、4 つのケイ素原子は同一平面上にあった。橋頭位ケイ素間距離は 2.4873(10) Å であった。理論計算の結果、この化合物の橋頭位間には反転した立体配置の σ 結合と π 結合からなる二重結合があることが示唆された。これらのケイ素骨格の構造上の特徴は、**2a** のものと類似していた。



図3. 化合物 **2b** の合成と分子構造.

合成した **2b** は様々な試剤に対して高い反応性を示した (図4)。化合物 **2b** は過剰量の四塩化炭素と速やかに反応し、橋頭位ケイ素上にそれぞれ塩素原子が付加した **4** を収率よく与えた。メタノール共存下での四塩化炭素との反応では橋頭位ケイ素上に塩素原子とヒドリド基、塩素原子とメトキシ基が付加した **5** が得られた。この結果から、**2b** の橋頭位間ケイ素-ケイ素二重結合に塩素が1,2-付加した **6** が中間体として生成していることが推定された。また過剰量の四塩化炭素との反応では副生成物としてヘキサクロロエタンが生成していることから、**2b** の橋頭位ケイ素原子がラジカル的に四塩化炭素から塩素を引き抜いているものと推定された。また、**2b** に対してジヨードメタンあるいはジブロモメタンを作用させたときには橋頭位ケイ素上にハロゲンが置換し、橋頭位ケイ素同士がメチレンで架橋されたビスクロ[1.1.1]ペンタン型化合物 **7** が得られることを見出した。**2b** はメチルリチウムと反応し橋頭位にメチル基とリチウムが置換した **8** が生成した。一方、**2b** に対して LiAlH_4 を作用させたときには、橋頭位にヒドリドとリチウムが置換した化合物 **9** ではなく、ビスクロ環の一方が開環したシクロプロペニルアニオンのケイ素類縁体 (シクロトリシレンイド) **10** が生成することを見出した。ケイ素-ケイ素二重結合を伴ったシリルアニオン (ジシレンイド) はこれまでに多数報告例があるが、シクロプロペニル構造を持つジシレンイドの例はない。**10** は三員環構造を持つジシレンの優れた前駆体になるものと期待される。

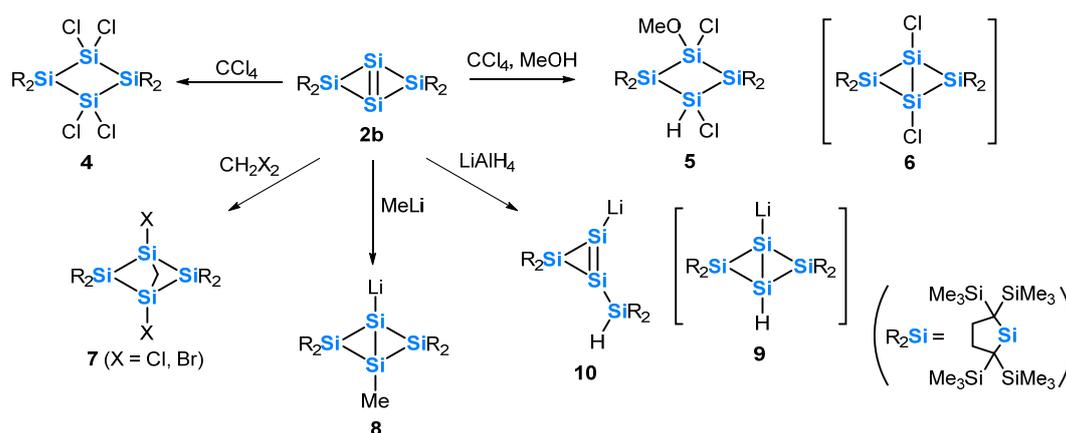


図4. 化合物 **2b** の合成および主な反応生成物.

また、反転した立体配置の二重結合を持つ不飽和分子状ケイ素クラスターをより高度に安定化させるユニットとなる二価ケイ素化学種 **11** (図5) を新たに創出し、X線結晶構造でその構造解析を明らかにした。この **11** と SiBr_4 との反応で得られる **12** を KC_8 で還元することにより、新規テトラシラビシクロ[1.1.0]ブト-1(3)-エン **13** を合成した。*N*-ヘテロ環状カルベン *ItBu* 共存下で

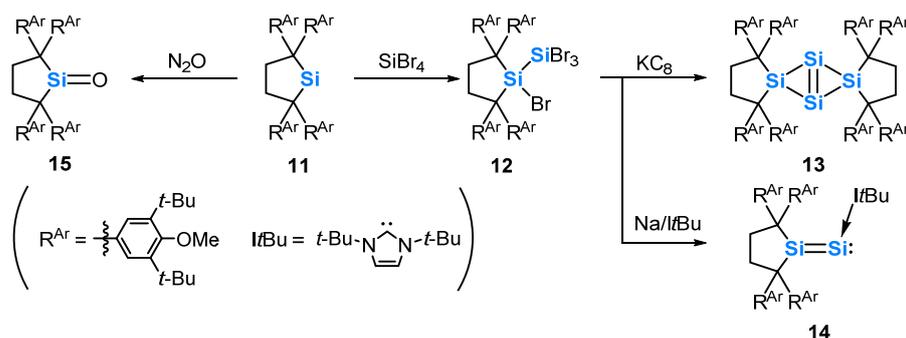


図5. 本研究で合成した新規立体保護基を持つ不飽和ケイ素化合物.

12 を Na で還元した場合には、**13** の半分のユニットを持つジシラビニリデン誘導体 **14** が *ItBu* 付加体として得られた。また、**11** に対して亜酸化窒素を作用させると、二価ケイ素上への酸素移動反応が進行し、安定なケイ素-酸素二重結合化合物 **15** が得られることを見出した。

(2) π 型の単結合を橋頭位に持つテトラシラビシクロ[1.1.0]ブタン¹の創製

項目(1)で合成した **2b** に対して 1,2-ジヨードエタンを作用させると、橋頭位にそれぞれヨード基が置換したテトラシラビシクロ[1.1.0]ブタン **16** が生成した。**16** を再結晶したところ、再結晶溶媒に依存してケイ素環骨格の構造がわずかに異なる二種類の単結晶が得られた (図 6)。X 線

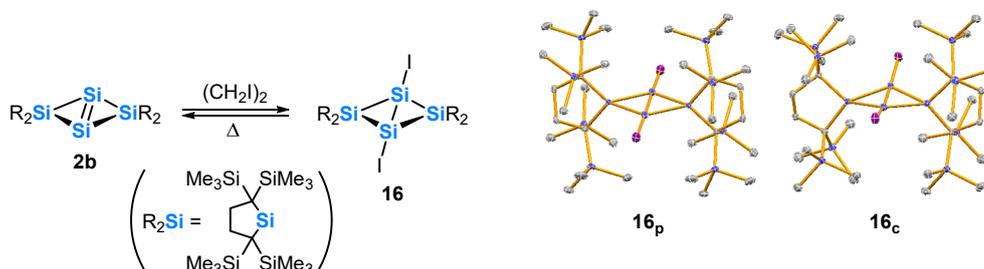


図 6. π 結合からなる単結合を持つケイ素化合物の合成と分子構造。

結晶構造解析の結果、どちらの単結晶でも **16** の中心の 4 つのケイ素原子と 2 つのヨウ素原子がほぼ同一平面上にあったが、一方 (**16p**) の四員環は結晶学的に平面であり、橋頭位ケイ素間距離は 2.5822 (11) Å であったのに対して、もう一方 (**16c**) の四員環は若干折れ曲がり (二面角 161.57(4)°)、橋頭位ケイ素間距離は 2.5251(10) Å であった。**16p** および **16c** の橋頭位間距離は通常のケイ素-ケイ素単結合 (約 2.34 Å) よりも著しく長かった。理論計算の結果、どちらの構造も平衡構造として求められ、**16c** のほうが **16p** よりも約 16 kJ/mol 安定であると求められた。また、どちらの化合物も橋頭位ケイ素原子間には π 型の結合性相互作用があること (図 7)、架橋ケイ素

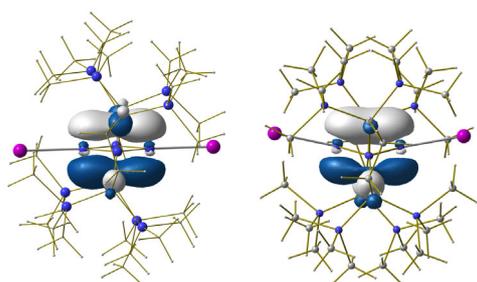


図 7. **16p** および **16c** のフロンティア軌道。

素上の嵩高い立体保護基がこの構造の安定化に重要な役割を果たしていることを突き止めた。通常 π 結合は多重結合の中に見られ、より強い σ 結合により支えられているが、**16** の π 結合はそのような σ 結合のない非古典的な π 結合であるところが注目すべき点である。また、**2b** から **16** が生成する反応は形式的に二重結合の σ 軌道にヨウ素が付加する反応である。アルケンの二重結合に対する付加反応は通常 π 結合に対して付加が起こり、 σ 結合を持つ化合物が得られるが、それとは異なり π 結合を持つ化合物が得られる点も注目に値する。

以上の結果を踏まえて、項目(1)で検討した **2b** に対する四塩化炭素との反応を低温で行ったところ、化合物 **6** が橙色結晶として得られた (図 8)。X 線単結晶構造解析の結果、中心の 4 つのケイ素原子と 2 つの塩素原子が同一平面上にあり、**16p** と類似の構造をとることを明らかにした。理論計算の結果、この化合物も **16** と同様に橋頭位間に π 型の単結合を持つことを明らかにした。

ジヨード体 **16** とは対照的に、溶液中では得られた **6** とその異性体 **17** との間に平衡があることが明らかになった。化合物 **17** の構造は 4-(*N,N*-ジメチルアミノ)ピリジン (dmap) を加えることで dmap 付加体 **18** が得られることから確かめられた。また、**18** に対して BPh_3 を作用させることで **17** が得られた。理論計算の結果、化合物 **6** と **17** の間には殆どエネルギー差がないことが確かめられた。

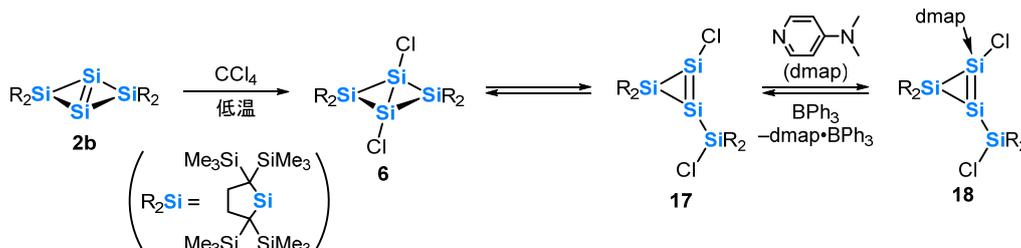


図 8. 化合物 **6** の単離と異性化。

化合物 **6** および **16** は単結合のみで構成される分子状ケイ素クラスターであるが π 型単結合の $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移に由来する吸収帯が可視領域に観測された。**6** や **16** は π 共役系の新たなユニットになることが期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 7件）

| | |
|---|-----------------------------|
| 1. 著者名 Nukazawa Takumi, Kosai Tomoyuki, Honda Shunya, Ishida Shintaro, Iwamoto Takeaki | 4. 巻 48 |
| 2. 論文標題 Reactions of a Tetrasilabicyclo[1.1.0]but-1(3)-ene with Carbon Tetrachloride and Methanol | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Dalton Transactions | 6. 最初と最後の頁 10874 ~ 10880 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9DT01627A | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Kobayashi Ryo, Ishida Shintaro, Iwamoto Takeaki | 4. 巻 58 |
| 2. 論文標題 An Isolable Silicon Analogue of a Ketone that Contains an Unperturbed Si=O Double Bond | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition | 6. 最初と最後の頁 9425 ~ 9428 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201905198 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Nukazawa Takumi, Iwamoto Takeaki | 4. 巻 142 |
| 2. 論文標題 An Isolable Tetrasilicon Analogue of a Planar Bicyclo[1.1.0]butane with -Type Single-Bonding Character | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society | 6. 最初と最後の頁 9920 ~ 9924 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c03874 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Akasaka Naohiko, Ishida Shintaro, Iwamoto Takeaki | 4. 巻 6 |
| 2. 論文標題 Transformative Si8R8 Siliconoids | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 Inorganics | 6. 最初と最後の頁 107 ~ 107 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/inorganics6040107 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |

| | |
|---|-----------------------------|
| 1. 著者名 Yokouchi Yuki, Ishida Shintaro, Iwamoto Takeaki | 4. 巻 24 |
| 2. 論文標題 Facile Skeletal Rearrangement of Polycyclic Disilenes with Bicyclo[1.1.1]pentasilanyl Groups | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal | 6. 最初と最後の頁 11393 ~ 11401 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201801517 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |

| | |
|---|---------------------------|
| 1. 著者名 Iwamoto Takeaki, Abe Takashi, Sugimoto Kunihisa, Hashizume Daisuke, Matsui Hiroshi, Kishi Ryohei, Nakano Masayoshi, Ishida Shintaro | 4. 巻 58 |
| 2. 論文標題 A Tetrasilicon Analogue of Bicyclo[1.1.0]but 1(3) ene Containing a Si=Si Double Bond with an Inverted Geometry | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition | 6. 最初と最後の頁 4371 ~ 4375 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201900824 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |

| | |
|--|-------------------------|
| 1. 著者名 Yokouchi Yuki, Ishida Shintaro, Onodera Tsunenobu, Oikawa Hidetoshi, Iwamoto Takeaki | 4. 巻 54 |
| 2. 論文標題 Facile Synthesis and Bridgehead-functionalization of Bicyclo[3.3.3]pentasiloxanes | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 Chemical Communications | 6. 最初と最後の頁 268 ~ 270 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7CC08790J | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計9件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 2件)

| |
|---|
| 1. 発表者名 Takeaki Iwamoto |
| 2. 発表標題 Isolable Two-coordinate Cyclic Alkylsilylenes |
| 3. 学会等名 The 2nd French-Russian International Conference-Workshop, Chemistry of Hypo and Hypercoordinated Compounds of the Group 14 (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Takeaki Iwamoto |
| 2. 発表標題 Synthesis and Reactions of a Cyclic Dialkylsilylene Containing a Robust Carbon-Based Substituent |
| 3. 学会等名 The 7th Asian Silicon Symposium (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Takeaki Iwamoto |
| 2. 発表標題 Reactivity of Stable Two-coordinate Silicon Analogues of Carbenes |
| 3. 学会等名 Joint Meeting of the Tohoku Area Chemistry Societies (招待講演) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 糠澤拓実、石田真太郎、岩本武明 |
| 2. 発表標題 反転二重結合を持つテトラピシクロ[1.1.0]プト-1(3)-エンの付加反応 |
| 3. 学会等名 第46回有機典型元素化学討論会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 糠澤拓実、岩本武明 |
| 2. 発表標題 平面のケイ素骨格を持つピシクロ[1.1.0]テトラシランの構造 |
| 3. 学会等名 日本化学会第100春季年会2020 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|------------------------------|
| 1. 発表者名 糠澤拓実、石田真太郎、岩本武明 |
| 2. 発表標題 歪んだ二環式ジシレンの合成と反応性 |
| 3. 学会等名 第22回ケイ素化学協会シンポジウム |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|------------------------------------|
| 1. 発表者名 岩本武明 |
| 2. 発表標題 特異な立体配置のケイ素-ケイ素結合を持つ化合物 |
| 3. 学会等名 日本化学会第99春季年会2019 (招待講演) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 糠澤拓実、石田真太郎、岩本武明 |
| 2. 発表標題 橋頭位にアリールチオ基を有するテトラシラピシクロ[1.1.0]ブタンの合成 |
| 3. 学会等名 日本化学会第99春季年会2019 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|----------------------------------|
| 1. 発表者名 糠澤拓実、石田真太郎、岩本武明 |
| 2. 発表標題 高度に歪んだ構造を持つジシレンの合成と性質 |
| 3. 学会等名 日本化学会第98春季年会2018 |
| 4. 発表年 2018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 |
|---------|---------|
|---------|---------|