

自己評価報告書

平成 23 年 4 月 18 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 -Bond 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

研究分野：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・ σ 電子系・高周期 14 族元素・合成・物性

1. 研究計画の概要

本研究では高周期 14 族元素間「反転 σ 結合」を持つビシクロブタンや [1.1.1]プロペラン、およびこれらを構成単位とする化合物群を新しい σ 電子系として位置づけ、これらの合成と基礎的物性の解明を行う。これらの「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、以下の研究項目を重点的に行う。

- (1) ケイ素やゲルマニウムなどの反転 σ 結合もつ新分子系の創出と基礎的物性の解明
- (2) 剛直な構造をもつペルシラ[n]スタファン(ペルシラ[1.1.1]プロペラン重合体)の合成と物性の解明
- (3) 反転 σ 結合を骨格にもつ新しい鎖状および環状 σ 共役電子系の創出
- (4) 反転 σ 結合の高い反応性を利用した新しい有機分子変換反応の開拓

2. 研究の進捗状況

(1) 3,7 位にブロモ基が導入されたテトラブロモビシクロ[3.3.1]ノナシランを選択的に収率よく合成し、これを還元的脱臭素化したところ、分子内に 3, 4, 5, 6 員環を含む特異な構造の多環式ノナシランが黄色結晶として得られた。X 線結晶構造解析の結果、得られた多環式ノナシランは骨格内に反転したケイ素-ケイ素 σ 結合を含む特異な構造を持つことを明らかにした。

(2) 橋頭位にシリル基、架橋位にアルキル基を持つ新規ビシクロ[1.1.1]ペンタシラン(ペルシラ[1]スタファン)を合成する方法を確立した。これはペルシラ[n]スタファンの基本となるユニットである。このビシクロ[1.1.1]ペンタシランの橋頭位シリル基の官能基化に成功し、橋頭位にカリウムまたはブロモ基を

もつビシクロペンタシランを合成した。この官能基化を用いることで、ビシクロペンタシランユニットが 2 つおよび 3 つ連結したペルシラ[2]および[3]スタファンの合成に成功した。これらは多環式オリゴシランが複数連結した初めての化合物である。X 線結晶構造解析の結果、これらの分子は橋頭位ケイ素を貫く 3 回軸を持つ対称性の高い分子構造を持つことを明らかにした。紫外可視吸収スペクトルでは、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 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 遷移に由来する吸収帯が観測され、これらはビシクロペンタシランユニットが増加するほど長波長シフトした。これは多環式オリゴシラン同士および一次的に配列した橋頭位ジシランユニット同士で顕著に共役していることを示している。多環式オリゴシランの多量体の共役に関して、これまで理論的に予測されていたが、これを実験的に明らかにした。

(3) 密度汎関数法を用いた理論計算により、反転ケイ素-ケイ素 σ 結合同士が直接連結した分子であるビ(ジシラビシクロ[1.1.0]ブタニル)が顕著な σ 共役を示すことを明らかにした。また、ビ(ジシラビシクロブタニル)の前駆体の合成に成功し、その還元によりビ(ジシラビシクロブタニル)の構造異性体と推定される化合物を橙色結晶として得た。

(4) ジシラビシクロブタンのケイ素-ケイ素反転 σ 結合に対するカルボメタル化など、常温無触媒の条件下、一般的なケイ素-ケイ素 σ 結合化合物では進行しない特異な反応性を明らかにした。

3. 現在までの達成度

② おおむね順調に進展している。

(理由)

(1)合成した反転 σ 結合をもつ新規化合物の種類と反応性の精査は必ずしも十分ではないが、着実にこれらの分子系の分子設計、合成法、そして分子構造に関する成果は蓄積されてきている。

(2)剛直な構造を持つペルシラ[n]スタファンの合成については、適切なアルキル基が導入されたビシクロ[1.1.1]ペンタシランの合成法の確立、ビシクロペンタシランユニットを2および3個有するオリゴマーであるペルシラ[2]および[3]スタファンの合成および構造と電子状態の解明に成功した。これにより、多環式オリゴシランのオリゴマーに関する初めての知見を得ており、当初の目的をおおむね達成しつつある。

(3)目的とする反転 σ 結合共役した化合物の合成には至っていないものの、それらの前駆体の合成や関連化合物の合成には成功しており、一定の成果を上げている。

(4)有機分子変換反応として位置づけられる反応の開拓は十分ではないが、反転したケイ素-ケイ素 σ 結合の種々の有機化合物に対する素反応の解明は進んでおり、研究は進捗している。

4. 今後の研究の推進方策

(1)合成した新規多環式ノナシランの電子状態を分光学的手法と理論計算を用いて解明する。また、項目(ii)で合成しているビシクロペンタシラン骨格に、より嵩高いアルキル基を導入し、アルキル基のみで置換されたペンタシラ[1.1.1]プロペランの合成と電子状態の解明を行う。

(2)ペルシラスタファンのさらなる鎖長伸長を検討するとともに、これらの熱および光物性など、新規ケイ素材料としての基礎的物性を明らかにする。またペルシラスタファンを構成要素とする新しい共役化合物の合成を検討する。

(3)これまでに合成したビ(ジシラビシクロ[1.1.0]ブタニル)の構造異性体の構造を確定するとともにビ(ジシラビシクロ[1.1.0]ブタニル)自体の合成を検討し、反転 σ 結合間の共役に関する基礎的知見を得る。

(4)これまでに明らかにしてきた反転したケイ素-ケイ素 σ 結合化合物の種々の反応に関して、それらの反応機構を理論計算を用いて精査し、これらの反応性の定性的理解を深化させるとともに、複数の官能基を持つ有機化合物に対する chemoselective な反応系の開拓を行う。

本研究課題は各研究項目ともに成果がまとまりつつあるので、平成 23 年度は学会発表に加えてより積極的に論文で成果を発信する予定である。

5. 代表的な研究成果

[学会発表] (計7件)

1. 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。

2. Daisuke Tsushima, Shintaro Ishida, Hiroyuki Isebe, Takeaki Iwamoto, Reactions of long bond isomers of 1,3-dimetallabicyclo[1.1.0]butanes, Pacificchem 2010, 2010年12月16日、ハワイ、米国 (依頼講演)。

3. Takeaki Iwamoto, Silicon Compounds with an Inverted Sigma Bond, G-COE Dalian University of Technology – Tohoku University Joint Symposium, 2009年12月9日、東北大学萩ホール(依頼講演)。

4. 岩本武明・津島大輔・磯部寛之、新規ビシクロ[1.1.1]ペンタシランの合成と反応、第56回有機金属化学討論会、2009年9月9日、同志社大学今出川キャンパス。

5. 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。