

博士論文

Synthesis and Properties of 1,3-Disilabicyclo[1.1.0]butane
Derivatives Bearing Strained Si–Si σ Bond

(歪んだケイ素–ケイ素 σ 結合を有する
1,3-ジシラビシクロ[1.1.0]ブタン誘導体の合成と性質)

本松 大喜

平成 26 年

Contents

	Page
General Introduction	1
Chapter 1.	8
Synthesis, Structure, and Properties of Isolable 2,3-Disila-1,3-butadiene	
Chapter 2.	90
Synthesis, Structures, and Properties of 1,3-Disilabicyclo[1.1.0]butane-palladium Complexes	
Chapter 3.	158
Synthesis, Structure, and Properties of 1,3-Disilabicyclo[1.1.0]butane Dimer	

General Introduction

σ 結合は基本的な化学結合の一つであり、通常は結合を形成する原子の軌道の大きいローブ同士の重なりによって形成されている。しかしながら、分子の構造により混成軌道の小さいローブ同士の重なりで σ 結合を形成する場合があります、その結合は反転 σ 結合とも呼ばれている(チャート 1)。これまでに著者らのグループでは1,3-ジシラビシクロ[1.1.0]ブタン**1**の橋頭位ケイ素-ケイ素 σ 結合が反転した σ 結合であり、**1**はそれに由来した特異な電子的性質や反応性を示すことを見出している(チャート 2)。本論文では反転 σ 結合をもつ1,3-ジシラビシクロ[1.1.0]ブタン**1**を特異な σ 電子系化合物と位置付け、この骨格からなる化合物の誘導体および関連化合物に関する以下の研究を行なった。第一章では、1,3-ジシラビシクロ[1.1.0]ブタン**1**の原子価異性体である2,3-ジシラ-1,3-ブタジエン**2**の単離に初めて成功し、**2**の構造、電子状態、反応性を明らかにした。第二章では2,3-ジシラ-1,3-ブタジエン**2**とパラジウム錯体との反応で、1,3-ジシラビシクロ[1.1.0]ブタンパラジウム錯体**3-5**を初めて合成し、橋頭位ケイ素-ケイ素 σ 結合とパラジウム間の結合特性を明らかにした。第三章では、1,3-ジシラビシクロ[1.1.0]ブタンを連結した1,3-ジシラビシクロ[1.1.0]ブタン二量体**6**を合成し、二つの橋頭位ケイ素-ケイ素反転 σ 結合間の特異な σ 共役を明らかにした。

チャート 1

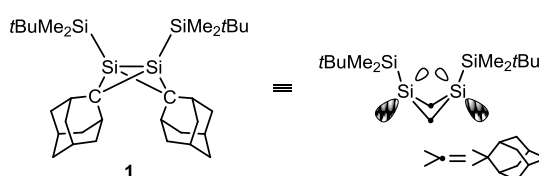


σ 結合



反転 σ 結合

チャート 2



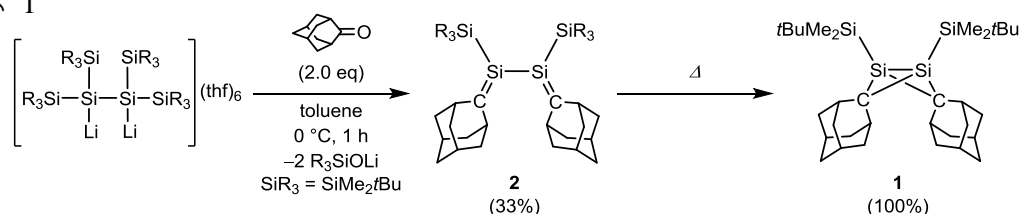
1

Chapter 1. Synthesis, Structures, and Properties of Isolable 2,3-Disila-1,3-butadiene

ケイ素－炭素二重結合化合物であるシレンは、高い反応性を示す分極した二重結合化学種である。1981 年に Brook らによって初めてシレンが安定化合物として単離構造決定されて以来、様々なシレンの誘導体が合成されている。しかしながら、二つのケイ素－炭素二重結合が直接連結した 2,3-ジシラ-1,3-ブタジエン誘導体で電子的摂動が小さいものの例はなく、二つのケイ素－炭素二重結合間の共役など未解明な部分が多かった。本研究では、**1** の合成反応を精査した結果、2,3-ジシラ-1,3-ブタジエン **2** が中間体として生成していることを見出し、これを単離して二つの Si=C 二重結合間の共役を明らかにした。

これまでに著者らのグループではシリル置換ビスシリルリチウムに対して2当量のアダマンタノンをベンゼン中室温で一晩反応させることで、2,3-ジシラ-1,3-ブタジエン **2** の合成を検討したが、その異性体である 1,3-ジシラビシクロ[1.1.0]ブタン **1** が得られることを報告している。2,3-ジシラ-1,3-ブタジエンは前述の反応をトルエン中 0 度で 1 時間反応させ、低温条件下で素早く精製操作を行なうことで得られた(スキーム 1)。得られた化合物 **2** の X 線結晶構造解析の結果、二つのケイ素－炭素二重結合を直接連結することによる大きな分子構造の変化は観測されなかったが、紫外可視吸収スペクトルでは **2** の最も長波長側の吸収極大波長(371 nm)は類似構造であるモノシレン誘導体 (*t*BuMe₂Si)(Me₃Si)Si=CR^{Ad}₂ (CR^{Ad}₂ = 2-adamantylidene)のもの(322 nm)に比べて約 50 nm ほど顕著に長波長シフトしていた。モデル化合物の理論計算を行なった結果、二つの分裂した $\pi(\text{Si}=\text{C})$ 軌道および $\pi^*(\text{Si}=\text{C})$ が確認され、二つのケイ素－炭素二重結合間に共役があることが示唆され、紫外可視吸収スペクトルで観測された長波長側の吸収帯が HOMO→LUMO 遷移に由来すると帰属された。この結果から、**2** で観測された長波長シフトした帯は二つのケイ素－炭素二重結合間の π 共役を示していることが推定された。また、**2** から **1** への原子価異性化反応の活性化パラメーターを求め、この反応が電子環状反応で異性化が進行することを明らかにし、付加反応では二つの Si=C 二重結合がそれぞれ独立して反応することを明らかにした。

スキーム 1



Chapter 2. Synthesis, Structure, and Properties of 1,3-Disilabicyclo[1.1.0]butane-palladium Complexes

これまでにシレン誘導体は金属錯体と反応し、 η^2 -シレン金属錯体を与えることが知られている。しかし、共役ビスシレンと金属錯体との反応はこれまでに例がなかった。本章では第一章で合成した 2,3-ジシラ-1,3-ブタジエン **2** とパラジウム錯体との反応を検討した結果、シレンパラジウム錯体は生成せず、予想外の 1,3-ジシラビシクロ[1.1.0]ブタンパラジウム錯体 **3-5** が得られることを見出し、これらの錯体がいずれも σ 錯体の性質が支配的であることを見出した(チャート 3)。

2,3-ジシラ-1,3-ブタジエン **2** とパラジウム錯体との反応で、1,3-ジシラビシクロ[1.1.0]ブタンパラジウム錯体 **3-5** が得られた。化合物 **2** が異性化して生成する 1,3-ジシラビシクロ[1.1.0]ブタン **1** と $\text{Pd}(\text{PMe}_3)_4$ の反応では、シリレンパラジウム二核錯体 **7** が得られた(チャート 4)。錯体 **3-5** は、ビスシリルパラジウム錯体とジシラン-パラジウム σ 錯体の両方の共鳴構造の寄与があると考えられる(チャート 5)。NBO 解析によるドナーアクセプター相互作用による二次の摂動エネルギーの値(ΔE^2)を見積もった結果、ケイ素-ケイ素 σ 結合から空の Pd の 5s 軌道への供与による値は、Pd の 4d_{zx} 軌道から空のケイ素-ケイ素 σ^* 軌道への逆供与の値に比べて非常に大きかった。このことから、錯体 **3-5** は σ 錯体の性質が支配的である特異な錯体であることが示された。

チャート 3

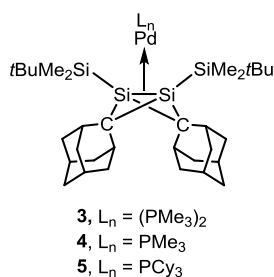


チャート 4

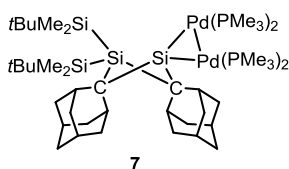
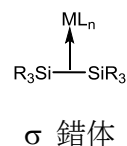


チャート 5



Chapter 3. Synthesis, Structure, and Properties of 1,3-Disilabicyclo[1.1.0]butane Dimer

1,3-ジシラビシクロ[1.1.0]ブタン **1** は、橋頭位の反転 σ 結合に由来して、環外に大きな軌道係数をもつ。そのため、このユニットが橋頭位で連結された 1,3-ジシラビシクロ[1.1.0]ブタン二量体 **6** では、反転 σ 結合間の相互作用が期待されるが、このような反転 σ 結合間の相互作用に着目した研究例はこれまでになかった(Chart 3)。本章では橋頭位で連結された 1,3-ジシラビシクロ[1.1.0]ブタンの二量体 **6** を合成し、反転 σ 結合間の相互作用が起きることを初めて明らかにした(チャート 6)。

1,1,3-トリプロモ-1,3-ジシラシクロブタンの還元的脱ハロゲン化により、二量体 **6** を空気、水に不安定な赤褐色結晶として単離に成功した(eq 2)。二量体は非常に溶解性が低いため、構造決定は ^1H NMR、固体炭素 13 核、固体ケイ素 29 核 NMR スペクトルおよび高分解能質量分析によって決定した。二量体 **6** に対してメタノールを作用させると、メトキシ基が付加した付加体を与え、DMAP を作用させると、DMAP が付加した付加体を与えた。紫外可視吸収スペクトルの結果、二量体 **6** は 539 nm に極大吸収を示し、**1** のもの(420 nm)に比べて顕著に長波長シフトしていた。また二量体 **6** の温度可変紫外可視吸収スペクトルを測定すると 3 つの等吸収点が観測され 4 つの吸収帯が観測されたため、二量体 **6** は温度による構造変化が起きていることが示唆された。理論計算を用いて二量体 **6** の構造最適化を行った結果、二つのビシクロブタン骨格の二面角 δ が異なる 2 つのコンホマー **6'** ($\delta = 119.57^\circ$) および **6''** ($\delta = 131.10^\circ$) が安定構造として求められた。共に橋頭位のケイ素原子は反転した 4 配位構造であり、**6''** は **6'** より 1.8 kJ/mol 安定であった。より安定な **6''** は二つに分裂したジシラビシクロブタンの σ 軌道が求められ、二つの反転 σ 結合間が共役していることが示唆された。また吸収スペクトルで観測された長波長側の吸収帯は HOMO-LUMO 遷移によると帰属され、この吸収帯は二つの反転 σ 結合を持つビシクロブタン骨格の共役によるものであることが明らかになった。本研究で反転 σ 結合が σ 共役することを初めて実証した。

チャート 6

