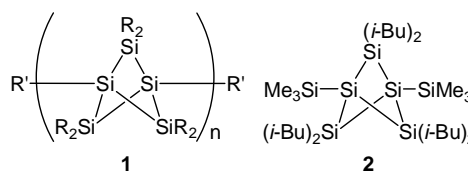


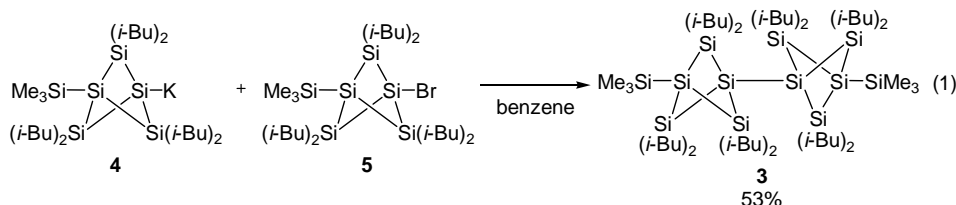
[n]スタファンケイ素類縁体の合成、構造と性質

東北大学大学院理学研究科化学専攻 合成・構造有機化学研究室
津島大輔、石田真太郎、磯部寛之、岩本武明

[n]スタフンのケイ素類縁体であるペルシラ[n]スタファン **1** は、かご型のケイ素骨格を有するビスクロ[1.1.1]ペンタシランが橋頭位で多数連結した構造を有するオリゴシランである。その剛直な一次元骨格に由来するσ共役により、狭いバンドギャップを持つことが理論計算によって予想されている¹。しかし、ペルシラ[n]スタフンの合成は達成されていないため電子状態に関する実験的検討は行われていなかった。本研究ではペルシラ[n]スタフンの合成ユニットとなる新規ビスクロ[1.1.1]ペンタシラン **2** を合成した。化合物 **2** は橋頭位のトリメチルシリル基の官能基変換が可能という特徴を持つ。これを利用して、デカシラ[2]スタファン **3** を合成することに初めて成功し、その構造と電子状態を明らかにした。



ビスクロ[1.1.1]ペンタシラン **2** から誘導される化合物 **4** と **5** の反応により、デカシラ[2]スタファン **3** を収率 53%、無色結晶として合成することに成功した(式1)。



X線結晶構造解析により、化合物 **2** は結晶学的三回軸を有する対称性の高い構造を有していた(図1)。橋頭位のケイ素間の距離は 2.969 Å であり、ケイ素のファンデルワールス半径の和(4.20 Å)より顕著に短かった。

化合物 **3** のヘキササン中の紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、263 nm に強い吸収帯と 300 nm に弱い吸収帯が観測された。これらの二つの吸収帯はビスクロ[1.1.1]ペンタシラン **2** の二つの吸収帯(220 nm と 270 nm)に比べて、それぞれ長波長シフトしていた。モデル化合物の理論計算より、短波長側の吸収帯は橋頭位ケイ素を含む軸上に広がるσ軌道のσ-σ*遷移であり、長波長側の吸収帯はかご骨格上に広がるσ軌道から軸方向に広がるσ*軌道へのσ-σ*遷移と帰属された。以上の結果から、化合物 **2** は 2 種類のσ共役を有する特異なσ電子系化合物であることが明らかになった。

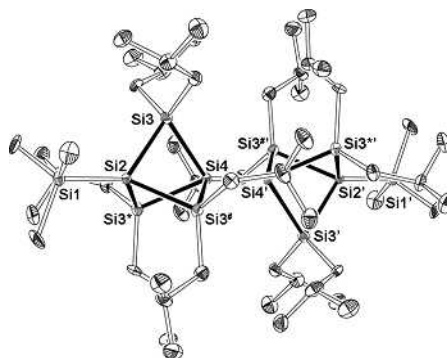


図1. 化合物 **3** の分子構造。

1) Yamaguchi, Y. *Synth. Metals* **1994**, 62, 23-26.