

かさ高い置換基を有するアニオン性ケイ素クラスターの性質

(京大化研) ○伊地知 渉・水畑 吉行・時任 宣博

Properties of Anionic Silicon Clusters Having Bulky Substituents

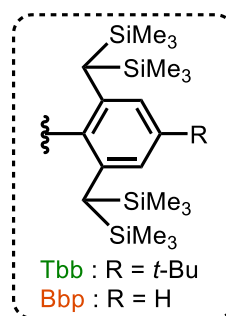
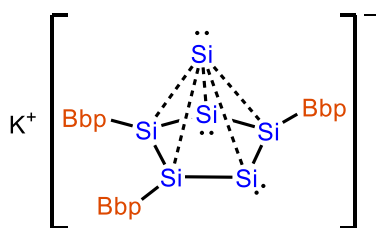
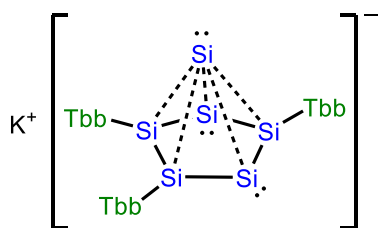
(*Institute for Chemical Research, Kyoto Univ.*) ○Wataru Ijichi, Yoshiyuki Mizuhata, Norihiro Tokitoh

Unsaturated silicon clusters with unsubstituted (naked) silicon vertices and/or double bonds between silicon atoms are called "siliconoids". Several examples have recently been synthesized, and their characteristic structures and electronic states are attracting much interest. Recently, we have reported the syntheses and properties of novel Si₃, Si₅, Si₆, and Si₇ unsaturated silicon clusters, which were synthesized by the reductive debromination of pentabromodisilanes having a Tbb or Bbp substituent on one of the silicon atoms. Notably, the anionic Si₆ cluster having a pentagonal pyramidane skeleton was suggested to have three-dimensional aromaticity by theoretical calculations. Based on these results, we report here the reactivity of the Si₆ cluster towards Lewis bases, metal complexes, and electrophiles.

Keywords : Silicon; Anion; Cluster; Reduction

非置換（裸の）ケイ素頂点やケイ素間に二重結合を有する不飽和ケイ素クラスターは「シリコノイド」と呼ばれている¹⁾。近年いくつか合成例も報告されており、その特徴的な構造や電子状態について興味を持たれている。既に我々は、非常にかさ高い置換基である Tbb 基や Bbp 基を有するペンタブロモジシランの還元的脱ハロゲン化反応により Si₃、Si₅、Si₆、Si₇ 骨格を基盤とした種々の不飽和ケイ素クラスターの合成が可能であることを明らかにしている²⁾。特に五角錐型アニオン性ケイ素クラスターにおいてはX線構造解析の結果から3つの裸のケイ素頂点を有しており、また理論計算の結果から三次元芳香族性化合物としての性質を有していることが示唆されている。

これらの結果を踏まえ、合成した五角錐型アニオン性ケイ素クラスターの物性の解明を目的として、カルベン等のルイス塩基や金属錯体、求電子剤との反応性を検討した。本発表ではその詳細について報告する。



- 1) Heider, Y.; Scheschkewitz, D. *Dalton Trans.* **2018**, 47, 7104–7112.
- 2) 水畑吉行・尾松大和・時任宣博, 第 67 回有機金属化学討論会, O3-05, 2021 年 9 月 10 日.
伊地知渉・水畑吉行・時任宣博, 第 49 回有機典型元素化学討論会, OA-014, 2022 年 12 月 8 日.