

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2009

課題番号：18064004

研究課題名（和文） ケイ素-ケイ素三重結合を機軸とするケイ素多重結合の化学

研究課題名（英文） Studies on Multiply Bonded Silicon Compounds Based on Silicon-Silicon Triple Bond

研究代表者

一戸 雅聡 (ICHINOHE MASAOKI)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・准教授

研究者番号：90271858

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：有機元素化学・構造有機化学

1. 研究計画の概要

典型元素では最外殻電子がその原子の特性を特徴づけるという周期表の理解に基づいて、主として第2周期元素で骨格が構成されている有機化合物の構成元素を同族の第3周期以降の高周期元素に置き換えた化合物の化学が展開され、類似性と共に著しい差異の存在も明らかにされてきた。第2周期元素では多重結合化合物は単離可能な安定性を有し、その構築も容易であるが、高周期典型元素間の多重結合化合物は一般に反応活性であり、その合成さえ容易ではなかった。特にアセチレンの sp 炭素を高周期14族元素で置き換えた三重結合化合物（あるいはその等価体）を安定な化合物として単離できるようになったのはごく最近であり、周期表で炭素の直下に位置するケイ素の三重結合化合物「ジシリル」を研究代表者らが世界に先駆けて合成、単離することに成功した。

本研究では、ケイ素-ケイ素をはじめとする高周期14族元素同核三重結合のみならず、炭素-ケイ素三重結合などの異核三重結合、さらには炭素-窒素三重結合を有するニトリル化合物の sp 炭素、 sp 窒素をそれぞれ高周期14、15族元素で置換した高周期ヘテロ三重結合などの高周期典型元素の相乗系多重結合の化学を展開すべく、それらの合成法の開拓、特異な構造、反応性の解明を行うことを目的としている。

2. 研究の進捗状況

(1) 単離可能なジシリルの反応性に関する研究

①有機小分子の付加反応

研究代表者らが合成に成功した嵩高いト

リアルキルシリル基を置換基とする単離可能なジシリルは、立体的に小さいアルケン、アルキン、アルコール、1級及び2級アミン、カルボニル化合物、有機ニトリル、有機イソシアニドなど多種多様な有機小分子と容易に反応し、種々の付加体を与えることが分かった。いくつかの反応では、従来法では得難いケイ素-ケイ素二重結合を含む化合物が得られることを見出し、それらの分子構造も決定した。

②熱異性化反応

室温で単離可能なジシリルが、加熱条件下でジシリル sp ケイ素2個、 sp ケイ素に結合した置換基ケイ素1個を骨格元素とするケイ素不飽和3員環化合物、及びジシリル sp ケイ素が置換基内のC-H結合に挿入した化合物に異性化することを明らかにした。

③還元反応

単離可能なジシリルにアルカリ金属を作用させることで、1電子還元体であるアニオンラジカル種や2電子還元体であるアルカリ金属置換ケイ素-ケイ素二重結合化合物を与えることを見出し、それらの分子構造も決定した。

(2) 新規なケイ素-ケイ素三重結合化合物の合成と構造に関する研究

新規な立体保護基を設計・合成し、それらを置換基とする対称置換ジシリル、及び2種の置換基を併せ持つ非対称置換ジシリルの合成・構造解析にも成功し、ケイ素-ケイ素三重結合部位の構造に対する置換基の立体的、電子的影響を検証した。

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)

単離可能なケイ素-ケイ素三重結合化合物の新規合成やそれらの反応性に関する研究は大きく進展している。一方、現在着手中のケイ素-炭素、ケイ素-ゲルマニウム三重結合などの高周期典型元素を含むヘテロ三重結合化合物の合成に向けた立体保護基の設計指針や合成ルートに関する知見も集積出来た。

4. 今後の研究の推進方策

(1) 種々の官能基を置換基とするジシリンの合成に関する研究

これまでのトリアルキルシリル基で合成に成功しているジシリンの反応性などに関する知見を基に、十分な立体保護能、ケイ素-ケイ素三重結合に対する安定性を考慮した電気的性質の異なる他の置換基（アルキル基、アリール基の炭素置換基、アミノ基、アルコキシ基などのヘテロ元素置換基など）を設計し、それを導入したトリハロシラン類の還元的縮合法、テトラハロジシラン類の還元的脱ハロゲン化による官能基置換ジシリンの合成を検討する。

(2) 高周期典型元素ヘテロ三重結合化合物の合成に関する研究

研究代表者らが開拓した、一方の置換基ユニットに対し段階的に骨格原子、もう一方の置換基を導入する非対称置換ジシリンの合成ルートを参考に、ケイ素-炭素、ケイ素-ゲルマニウム三重結合などの高周期典型元素ヘテロ三重結合化合物の合成を検討する。また、鍵反応剤として一つのケイ素原子が三重の求核反応点となるトリメタル化シランの発生に成功しており、それをを用いた非対称置換型ジシリンやケイ素-異核三重結合化合物の合成を検討する。

新たに得られた種々の官能基を置換基とするジシリンや高周期典型元素ヘテロ三重結合化合物の分子構造を決定し、またそれらの熱・光反応性、酸化・還元反応、有機小分子との反応性等を検討し、構造や反応性に対する置換基の電子的、立体的影響や、三重結合を構成する元素の配列の影響を実験的に評価する。

(3) ケイ素-ケイ素多重結合を主鎖内に含むポリマーの合成研究

炭素-炭素三重結合化合物アセチレンの触媒的重合により有機 π 共役ポリマーであるポリアセチレンが得られるように、ケイ素-ケイ素三重結合化合物の重合により主鎖が無機元素であるケイ素からなる π 共役ポリマーへと誘導することが可能であると考えられる。これまでに得た単離可能なケイ素三重結合化合物の合成・物性に関する知見を基に、中間体として発生させるケイ素三重結合

化合物の単独重合等を検討する。また、単離可能なジシリンの還元反応で得ているアルカリ金属置換ジシレンと2官能性求電子剤の置換反応により、主鎖中にケイ素-ケイ素二重結合を含むポリマーなどの合成も可能であると考えており、高周期典型元素多重結合化合物の新たな展開を模索する。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 17 件)

- ① Katsuhiko Takeuchi, Masaaki Ichinohe, Akira Sekiguchi, Reactivity of the Disilyne $\text{RSi} \equiv \text{SiR}$ ($\text{R} = \text{Si}^i\text{Pr}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$) toward Silylcyanide: Two Pathways to form the Bis-Adduct $[\text{RSiSiR}(\text{CNSiMe}_3)_2]$ with Some Silaketenimine Character and a 1,4-Diaza-2,3-disilabenzene Analogue, *Journal of the American Chemical Society*, 130 巻、16848-16849、2008、査読有
- ② Rei Kinjo, Masaaki Ichinohe, Akira Sekiguchi, Nozomi Takagi, Michinori Sumimoto, Shigeru Nagase, Reactivity of a Disilyne $\text{RSi} \equiv \text{SiR}$ ($\text{R} = \text{Si}^i\text{Pr}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$) toward π -Bonds: Stereospecific Addition and a New Route to an Isolable 1,2-Disilabenzene, *Journal of the American Chemical Society*, 129 巻、7766-7767、2007、査読有
- ③ Rei Kinjo, Masaaki Ichinohe, Akira Sekiguchi, An Isolable Disilyne Anion Radical and a New Route to the Disilene Ion upon Reduction of a Disilyne, *Journal of the American Chemical Society*, 129 巻、26-27、2007、査読有
- ④ Akira Sekiguchi, Masaaki Ichinohe, Rei Kinjo, The Chemistry of Disilyne with a Genuine Si-Si Triple Bond: Synthesis, Structure, and Reactivity, *Bulletin of the Chemistry Society of Japan*, 79 巻、825-832、2006、査読有

[学会発表] (計 36 件)

- ① Masaaki Ichinohe, Synthesis, Structure, and Reactivity of Stable Disilyne, 2006 Workshop on Organometallic Chemistry, December 1-2, 2006, Uji, JAPAN