

令和元年6月12日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05682

研究課題名(和文) ケイ素-ケイ素三重結合化合物を基盤とする新規なケイ素不飽和結合化合物の創製

研究課題名(英文) Creation of Novel Unsaturated Silicon Compounds Based on a Silicon-Silicon Triply Bonded Compound

研究代表者

関口 章 (SEKIGUCHI, AKIRA)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・招聘研究員

研究者番号：90143164

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：アセチレンの高周期元素類縁体である三重結合ケイ素化学種ジシリンはトランス折れ曲がり構造を持ち、アセチレンとは構造化学的にも反応化学的にも大きく異なっている。本研究では、アルカリ金属ハロゲン化物、擬ハロゲン化物及びカルボニル化合物との反応性を詳細に検討した。ジシリんとアルカリ金属ハロゲン化物、擬ハロゲン化物との反応ではアニオン性ケイ素-ケイ素二重結合構造を持つジシリニド型化合物を溶媒分離イオン対として合成することができた。また、ジシリんとテトラフェニルシクロペンタジエノンやベンジルとの反応で酸素置換ケイ素-ケイ素二重結合を骨格内に有する二環式化合物や転移反応を経た環状化合物が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来は不安定で合成困難と考えられてきた種々の低配位及び多重結合高周期元素化合物について、立体保護のために独自に開発した置換基を用い、合成手法に関しても従来法にとらわれない自由な分子設計が可能な新しい方法論を提案、実践し、研究成果の有機元素化学における学術的意義は極めて高く、独創性も十分に高い。本研究から生み出された新規物質における新しい結合の概念や新規物質そのものが新材料開発などにも寄与するものと考えており、本研究は基礎研究としての典型元素化学及び応用指向の物質科学へと大きな波及効果を持つ先駆的な研究である。

研究成果の概要(英文)：The bond formed between silicon atoms has a high energy level HOMO and a low energy level LUMO, resulting unusual chemical properties. Among them, disilyne 1 (R-Si-Si-R, R = SiⁱPr[CH(SiMe₃)₂]₂) has a trans-bent structure, different from a linear acetylene. Here, we investigated the reactivity of the disilyne 1 toward alkali metal halides and carbonyl compounds. The reaction of 1 with KF in THF underwent smoothly, producing a disilenide derivative with a solvent separated ion-pair, which was isolated by the addition of 2.2.2-cryptand. KCl, KBr, KI were also reacted with 1, giving the corresponding disilenides. The reaction with pseudohalides such as KSCN gave isothiocyanate disilenide. Reaction of the disilyne 1 with tetraphenylcyclopentadienone produced unexpected 4-oxa-2,3-disilabicyclo[3.3.0]octa-2,5,7-triene derivative with an oxygen-substituted 5-membered ring with a Si=Si bond. Unexpected product was also formed in the reaction of 1 with benzyl.

研究分野：有機元素化学

キーワード：ケイ素-ケイ素三重結合化合物 高周期元素化学 多重結合 付加反応 電子化合物 有機ケイ素化合物 溶媒分離イオン対

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

炭素、窒素、酸素などの第2周期元素に立脚した有機化合物に対して、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ており、1970年代までは安定な化合物として合成できないとされていた高周期典型元素多重結合化合物の化学は、1981年のケイ素-炭素二重結合化合物、ケイ素-ケイ素二重結合化合物、リン-リン二重結合化合物の合成・単離を皮切りに発展してきた。研究代表者らは、炭素-炭素三重結合化合物「アセチレン」のsp炭素をケイ素に置き換えたケイ素-ケイ素三重結合化合物「ジシリン」を安定な化合物として得ることに2004年に世界で初めて成功した。炭素-炭素三重結合が直線構造を持つのは対照的にケイ素-ケイ素三重結合はトランス折れ曲がり構造を有し、その後、いくつかの新規な安定ジシリンの合成、構造解析、物性解析なども行い、置換基の立体的、電子的差異によるトランス折れ曲がり角の変化、それに起因する物性の変化などを明らかにしてきたが、その反応性等に関しては十分に理解されていない。

2. 研究の目的

ケイ素-ケイ素三重結合化合物の反応性に関する研究成果として、1)還元反応によるアニオンラジカル種の生成、2)アルケンやアルキンの付加による環状ジシレン、ジシラベンゼンの生成、3)ニトリル類、イソニトリル類の付加によるビスシラケテンイミン化合物やジアザジシラベンゼンの生成、4)1級、2級アミンやヒドロボランの付加によるアミノ置換およびボリル置換ジシレンの生成、5)メチルリチウムの付加によるジシレニルリチウム種の生成、6)アゾベンゼンとの反応によるSi₂N₂4員環ピラジカロイド種の生成などを明らかにした。研究代表者らのこれまでのジシリンおよび関連する多重結合性ケイ素化合物の研究成果に立脚し、ジシリンを含めた三重結合性ケイ素化合物の化学のさらなる展開と反応性の理解を深めることを目的とし、ケイ素と親和性の高い元素を有する化合物との反応性に関する研究を行い、さらなる多重結合ケイ素化合物、低配位ケイ素化合物の新規な合成手法の開発、構造、反応性の実験的解析を行う。

3. 研究の方法

これまでのジシリンと有機小分子の反応性に関する研究により、ジシリンとの反応では、軌道準位が低いジシリンの最低非占有軌道(LUMO)へのアルケン、アルキンの電子による求核的反応が鍵となって付加反応が進行する。本研究では、ケイ素と親和性の高い元素を有する化合物としてハロゲン化物イオンや擬ハロゲン化物イオンとの反応性について検討した。また、カルボニル化合物として新たにシクロペンタジエノン誘導体やジケトン類との反応についても検討した。

4. 研究成果

(1)ジシリンとアルカリ金属ハロゲン化物との反応に関する研究

ケイ素とフッ素は親和性が高く、その結合エネルギーも非常に大きい。この親和性を利用すればジシリンに対する付加反応が容易に進行すると考え、アルカリ金属フッ化物との反応を検討した。ジシリン1とフッ化リチウムおよびフッ化ナトリウムの反応をそれぞれ試みたが反応は進行しなかった。しかし、フッ化カリウムを重THF中、室温で反応させるとところ反応溶液の色はジシリンの緑色から赤橙色へと変化した。反応混合物の¹H NMRスペクトルにおいて、ジシリン1由来のシグナルは消失し、新たに2組のDsi⁺PrSi⁻基に由来するシグナルが観測された。²⁹Si NMRでは、骨格ケイ素由来と考えられるシグナルが、141.2 ppm (J_{Si-F} = 552.0 Hz)と16.8 ppm (J_{Si-F} = 32.1 Hz)に観測され、それぞれがフッ素とのカップリングにより二重線に分裂していた。反応混合物に2.2.2-クリプタンド加え、トルエン、ヘキサン混合溶媒から再結晶することで、ジシレニド2a⁻·K⁺(2.2.2-cryptand)を単離した(図1)。

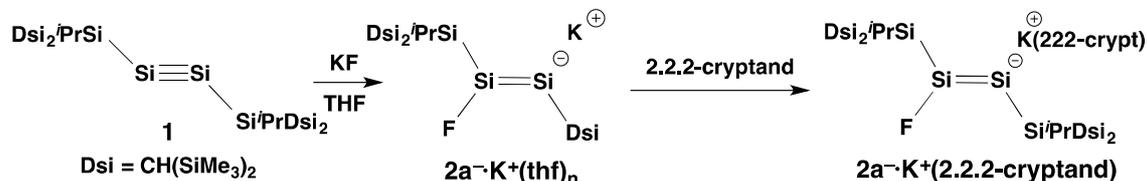


図1. ジシリン1とフッ化カリウムとの反応

カリウムイオンは2.2.2-クリプタンドに完全に包接され、ジシレニド部位とは接触を持たない溶媒分離イオン対であることを明らかにした(図2)。格子エネルギーの大きなフッ化リチウム、フッ化ナトリウムはジシリン1と反応せず、格子エネルギーが比較的小さなフッ化カリウムのみが強力なケイ素-フッ素結合形成した。塩化リチウムや臭化リチウムとの反応でも対応するジシレニド誘導体が得られた。また、クリプタンドを加えることによって、対応するジシレニドを溶媒分離イオン対として単離できた。これらのジシレニドは安定で、ハロゲンイオンの脱離反応が起こらず、ジシリン1を再生しなかった。

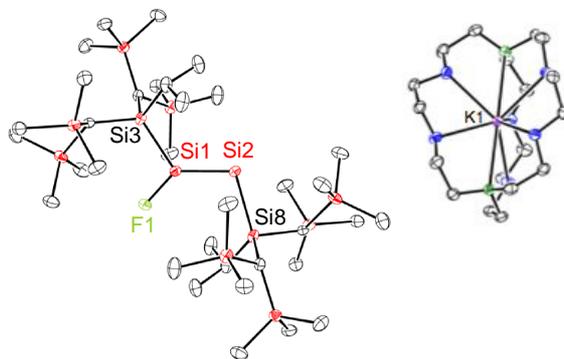


図 2. ジシレニド 2a·K (2.2.2-cryptand)の分子構造

(2)ジシリンとアルカリ金属擬ハロゲン化物との反応に関する研究

ジシリンとアルカリ金属擬ハロゲン化物としてチオシアン酸カリウムやシアン化カリウムとの反応も検討した。ジシリン 1 とチオシアン酸カリウムを THF 中で作用させたところ、ジシリン由来のシグナルが消失し、溶液は赤色となった。 ^{29}Si NMR では骨格ケイ素由来のシグナルが 123.3, 70.4 ppm に観測され、非対称なケイ素二重結合種の生成が示された。18-クラウン-6 を加え、トルエンから再結晶することで赤色結晶が得られ (図 3) X 線構造解析より生成物はチオシアン酸イオンの窒素がジシリンの不飽和ケイ素の一方に結合したイソチオシアナト置換ジシレニド $2b\cdot\text{K}^+$ (18-crown-6) であることがわかった (図 4)。イオウよりも求核性が高く、ケイ素との結合エネルギーの大きな窒素側で反応した結果による。シアンイオンとの反応でもイソシシアニド構造を有するジシレニドが生成した。

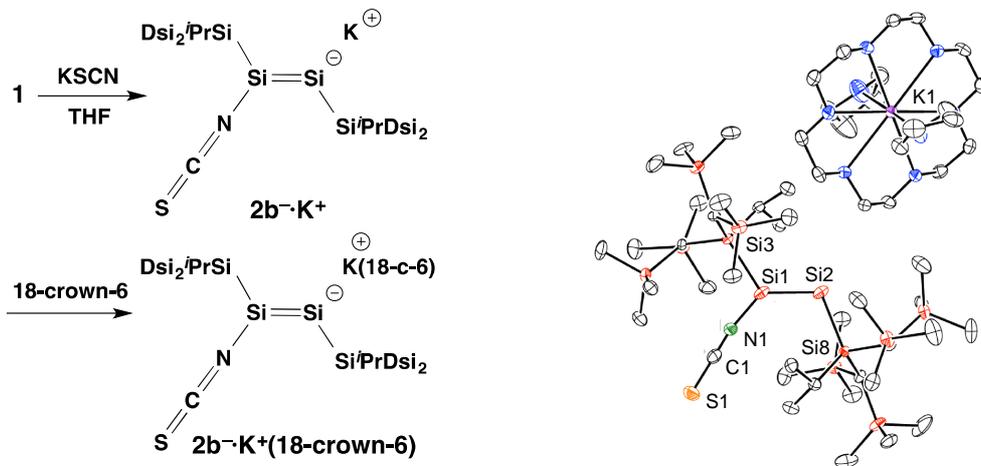


図 3. ジシリン 1 とチオシアン酸カリウムとの反応 図 4. ジシレニド $2b\cdot\text{K}^+$ (18-crown-6)の分子構造

(2)ジシリンとカルボニル化合物との反応に関する研究

ジシリン 1 とケトンとの反応性に関して、置換基がアルキル基の場合では、段階的な[2+2]環化付加が進行すること、置換基がアリール基の場合では、酸素置換 4 員環ジシレンを形成後、多段階の異性化を経てシレピン縮環環状シレンが生成することを明らかにしてきた。ジシリンのケトンに対する反応性の理解を深めるために、シクロペンタジエノンやジケトンであるベンジルとの反応を検討した。

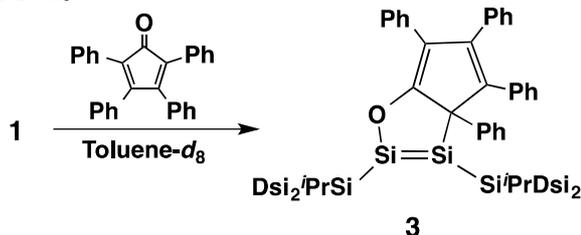


図 5. ジシリン 1 とテトラフェニルシクロペンタジエノンとの反応

ジシリン **1** とテトラフェニルシクロペンタジエノン を、重トルエン中、 -78°C から室温まで昇温させながら反応を行ったところ溶液はジシリンの緑色から濃赤色へと変化した。トルエン溶液にて再結晶化を行ったところ、酸素置換 5 員環ジシレン **3** を赤色板状晶として得られた(図 5)。 **3** は各種スペクトル及び最終的に X 線結晶構造解析によって決定し(図 6)、Si2 ケイ素が Si1 ケイ素に比べピラミッド化していること、 ^{29}Si NMR おいて Si2 ケイ素の方が Si1 ケイ素よりも高磁場シフトしていること、紫外可視吸収スペクトルにおける極大吸収が 499 nm と長波長に観測されたという結果は、酸素置換 5 員環ジシレン **3** は、酸素原子の非共有電子対とジシレンの軌道間で、共役が発現することにより、Si2 ケイ素がアニオン性の寄与を有していることを明らかにした。

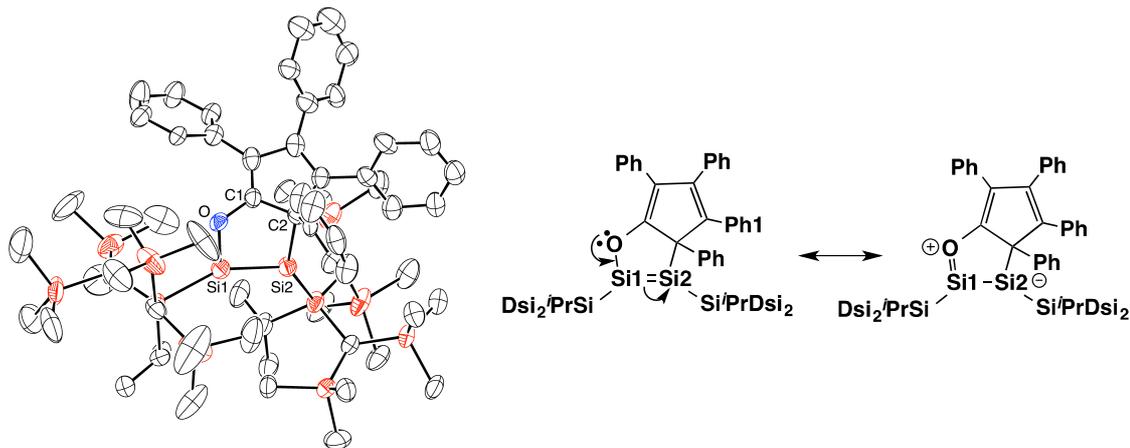


図 6. 酸素置換 5 員環ジシレン **3** の分子構造

ジシリン **1** とベンジルとの反応では二環式化合物 **4** が白色粉末として生成した(図 7)。詳細な生成機構は検討中であるが、ベンジルの酸素原子がジシリンに対し求核攻撃による双性イオン中間体を形成後、ジオキサジシレンの生成、さらに続くジシレン-シリルシリレン転位を経て生成したと考えられる。

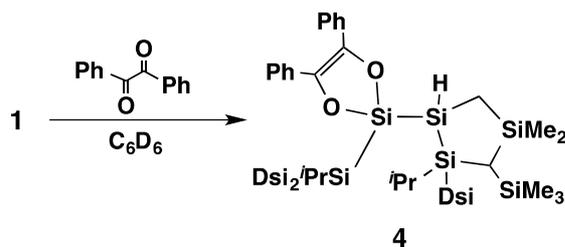


図 7. ジシリン **1** とベンジルとの反応

5. 主な発表論文等

(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 11 件)

- 1) V. Ya. Lee, S. Horiguchi, A. Sekiguchi, O. A. Gapurenko, T. N. Gribanova, V. I. Minkin, H. Gornitzka, Tuning Philicity of Dichlorosilylene: Nucleophilic Behavior of the Dichlorosilylene-NHC Complex $\text{Cl}_2\text{Si-IPr}$. *ACS Omega*, **4**, 2902-2906 (2019). DOI: 10.1021/acsomega.8b03429. (査読有)
- 2) B. M. Day, F.-S. Guo, S. R. Giblin, A. Sekiguchi, A. Mansikkamäki, R. A. Layfield, Rare-Earth Cyclobutadienyl Sandwich Complexes: Synthesis, Structure and Dynamic Magnetic Properties. *Chem. Eur. J.* **24**, 16779-16782 (2018). DOI: 10.1002/chem.201804776. (査読有)
- 3) V. Ya. Lee, M. Kawai, O. A. Gapurenko, V. I. Minkin, H. Gornitzka, A. Sekiguchi, Arsagermene, a Compound with $-\text{As}=\text{Ge}<$ Double Bond. *Chem. Commun.*, **54**, 10947-10949 (2018). DOI: 10.1039/c8cc05630g. (査読有)
- 4) V. Ya. Lee, H. Sugawara, O. A. Gapurenko, R. M. Minyaev, V. I. Minkin, H. Gornitzka, A. Sekiguchi, From Borapyramidane to Borole Dianion. *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 6053-6056 (2018). DOI: 10.1021/jacs.8b03473. (査読有)
- 5) V. Ya. Lee, K. Ota, Y. Ito, O. A. Gapurenko, A. Sekiguchi, R. M. Minyaev, V. I. Minkin, H. Gornitzka, Bis(stibahousene). *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 13897-13902 (2017). DOI: 10.1021/jacs.7b07712. (査読有)

- 6) A. Kostenko, B. Tumanskii, Y. Kobayashi, M. Nakamoto, A. Sekiguchi, Y. Apeloig, Spectroscopic Observation of the Triplet Diradical State of a Cyclobutadiene. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 10183-10187 (2017).
DOI. 10.1002/anie.201705228. (査読有)
- 7) O. A. Gapurenko, V. Ya. Lee, R. M. Minyaev, V. I. Minkin, A. Sekiguchi, Hybrid Group 15(E¹⁵)–Group 14(E¹⁴) Element Cationic Pyramidal Structures. *Tetrahedron Lett.*, **58**, 2054-2057 (2017).
DOI. org/10.1016/j.tetlet.2017.04.040. (査読有)
- 8) V. Ya. Lee, O. A. Gapurenko, V. I. Minkin, S. Horiguchi, A. Sekiguchi, [2 + 2] Cycloaddition of the Schrock Titanium Silylidene and Acetylene. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **65**, 1139–1141 (2016).
DOI. 1066-5285/16/6504-1139. (査読有)
- 9) L. A. Leites, R. R. Aysin, S. S. Bukalov, V. Ya. Lee, H. Sugasawa, A. Sekiguchi, The study of Bonding in Pyramidanes [(Me₃Si)₄C₄]E (E = Ge, Sn, Pb) by Optical (Raman, UV-vis) Spectroscopy and Quantum-chemical Methods. *Mol. Struct.*, **1130**, 775-780 (2017).
DOI. 10.1016/j.molstruc.2016.11.001. (査読有)
- 10) V. Ya. Lee, H. Sugasawa, O. A. Gapurenko, R. M. Minyaev, V. I. Minkin, H. Gornitzka, A. Sekiguchi, Group 14 Element Cationic Pentagonal-Pyramidal Complexes Ea[η⁵-E^b₅(SiMe₃)₅]⁺ (E^a = Si–Pb, E^b = Si, Ge): A Quantum-Chemical Study. *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **191**, 609-612 (2016).
DOI.org/10.1080/10426507.2015.1128917. (査読有)
- 11) O. A. Gapurenko, R. M. Minyaev, V. I. Minkin, V. Ya. Lee, A. Sekiguchi, A Cationic Phosphapyramiddane. *Chem. Eur. J.*, **22**, 17585–17589 (2016).
DOI: 10.1002/chem.201604480. (査読有)

[学会発表] (計 2 2 件)

- 1) A. Sekiguchi, Stable Silyl Radicals: From Phantom Species to Isolable Compounds and Their Application. 9th European Silicon Days, Saarland University, Saarbrücken, Germany, Sep. 10, 2018.
- 2) A. Sekiguchi, From Silenes and Disilenes to Disilynes and Material Science: Silicon Chemistry from 1973 to Present. Silicon Chemistry 1951-2018: Celebrating with Robert West. Institute of Organic Chemistry and Biochemistry of the Czech Academy of Sciences, Prague, Czech Republic, Sep. 6, 2018.
- 3) A. Sekiguchi, The Power of “Silyl Trick”: Chemistry of Cyclobutadiene Dianion, Cyclobutadienes, Tetrahedranes, and Pyramidanes. Technical University of Munich, Lecture within the Framework of the WACKER Silicon Institut, July 19, 2018.
- 4) A. Sekiguchi, Open-shell Silicon Compounds: From Phantom Species to Isolable Compounds and Their Application. Symposium AIST-WACKER Si Institute, WACKER Chemie, Munich, Germany, July 17 (2018).
- 5) M. Nakamoto, Y. Kobayashi, K. Okaniwa, A. Sekiguchi, Tetrahedanes and Cyclobutadienes Linked a π-system: Diradical Character of para-Phenylene-linked Cyclobutadiene. The 15th International Symposium on Inorganic Ring Systems (IRIS-15), Uji, Kyoto, June 25, 2018.
- 6) 菊池結衣, 関口章, 一戸雅聡, リチオシラシクロプロパン誘導体と Tip 置換ジクロロ (メチル)シランの反応によるシリル置換シリレンおよびジシレンの発生, 日本化学会第 98 回春期年会, 日本大学理工学部 船橋キャンパス, 船橋市, 2018 年 3 月 21 日
- 7) 菊池 結衣, 関口章, 一戸 雅聡, トリリチオシランおよびリチオシラシクロプロパン誘導体を用いた低配位および多重結合ケイ素化合物の合成検討, 第 44 回 有機典型元素化学討論会, 東京工業大学 大岡山キャンパス, 2017 年 12 月 8 日
- 8) 関口章, 低配位ケイ素化合物の合成, 構造, 並びに機能, 第 21 回ケイ素化学協会シンポジウム宮城蔵王ロイヤルホテル, 宮城県刈田郡蔵王町, 2017 年 10 月 28 日
- 9) 菊池 結衣, 関口章, 一戸 雅聡, リチオシラシクロプロパン誘導体の反応性, 第 21 回ケイ素化学協会シンポジウム宮城蔵王ロイヤルホテル, 宮城県刈田郡蔵王町, 2017 年 10 月 27 日
- 10) A. Sekiguchi, Chemistry of Stable Silyl Radicals and Polysilynes: New Anode Materials for Energy Storage. The 18th International Symposium on Silicon Chemistry in Conjunction with the 6th Asian Silicon Symposium, Shandong Univ. Ji'nan, China, Aug. 8, 2017.
- 11) 関口章, 低配位ケイ素化合物の合成, 構造, 並びに機能, 近畿化学協会有機金属部会第 1 回例会講演会, 大阪科学技術センター, 2017 年 4 月 14 日
- 12) 服部風太, 一戸雅聡, 関口章, ジシリンとアルカリ金属ハロゲン化物の反応, 日本化学会第 97 回春期年会, 慶應義塾大学 日吉キャンパス, 横浜市, 2017 年 3 月 17 日
- 13) 関口章, 低配位ケイ素化合物の合成, 構造, 並びに機能, 産業技術総合研究所 第 40 回触媒化学融合研究センター講演会, 2016 年 12 月 21 日
- 14) A. Sekiguchi, Chemistry of Stable Triply-bonded Silicon Compounds Disilynes and Stable Silyl

- Radicals: Beginning and Development. Award Lecture at Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST), Daejeon, Republic of Korea, Nov. 2, 2016.
- 15) 服部風太, 一戸雅聡, 関口章, ジシリンとアルカリ金属ハロゲン化物の反応によるジシリノイドの合成, 第 20 回ケイ素化学協会シンポジウム, 安芸グランドホテル, 2016 年 10 月 7 日
 - 16) A. Sekiguchi, Chemistry of Stable Triply-bonded Silicon Compounds Disilynes and Stable Silyl Radicals: Beginning and Development. University of Toulouse and CNRS, Toulouse, France, Sep. 13, 2016.
 - 17) 服部風太, 一戸雅聡, 関口章, ジシリンとアルカリ金属化合物の反応; ジシリン/ハライド付加体の生成, 第 62 回有機金属化学討論会, 早稲田大学西早稲田キャンパス, 2016 年 9 月 16 日
 - 18) 服部風太, 一戸雅聡, 関口章, ジシリンとアルカリ金属ハロゲン化物および擬ハロゲン化物の反応, 第 27 回基礎有機化学討論会, 広島国際会議場, 2016 年 9 月 2 日
 - 19) 関口章, 低配位ケイ素化合物の合成, 構造, 並びに機能, 第 27 回基礎有機化学討論会, 広島国際会議場, 2016 年 9 月 1 日
 - 20) A. Sekiguchi, Chemistry of Stable Triply-bonded Silicon Compounds Disilynes and Stable Silyl Radicals: Beginning and Development. Institut für Siliciumchemie und Zentralinstitut für Katalysatorforschung, Technische Universität München, Germany, July 20, 2016.
 - 21) A. Sekiguchi, Chemistry of Stable Triply-bonded Silicon Compounds Disilynes and Stable Silyl Radicals: Beginning and Development. CBC SEMINAR, Nanyang Technological University, School of Physical and Mathematical Sciences, Division of Chemistry and Biological Chemistry, Singapore, June 15, 2016.
 - 22) 関口章, 低配位ケイ素化合物の創製と機能, 新学術領域研究「感応性化学種が拓く新物質科学」第 5 回公開シンポジウム (合同開催 新学術領域研究「元素ブロック高分子材料の創出」第 8 回公開シンポジウム), 東広島芸術文化ホール くらら, 東広島市西条, 2016 年 5 月 19 日

[図書] (計 3 件)

- 1) V. Ya. Lee, A. Sekiguchi, Silicon-Centered Cations. in Organosilicon Compounds. Theory and Experiment (Synthesis); V. Ya. Lee Eds., Chapter 5. pp. 197-230, Elsevier, Academic Press (2017).
- 2) 関口章, 中野秀之, ケイ素材料の二次電池への応用, 特集『有機材料が拓くレアメタルフリー二次電池の開発と応用』, シーエムシー出版, pp. 20-31 (2017).
- 3) V. Ya. Lee, A. Sekiguchi, Heavier Group 14 Element Redox Systems. In Organic Redox Systems; T. Nishinaga Eds., Chapter 19. pp. 545-561, John Wiley & Sons., (2016).