

令和 3 年 5 月 17 日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01960

研究課題名(和文)有機ケイ素曲面 共役化合物の合成、構造、性質

研究課題名(英文) Synthesis, Structures, and Properties of Organosilicon Curved sigma-Conjugated Compounds

研究代表者

久新 莊一郎 (KYUSHIN, Soichiro)

群馬大学・大学院理工学府・教授

研究者番号：40195392

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,830,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では次のような結果が得られた。

1) オリゴシラン dendrimer と電子受容体の電荷移動錯体を生成し、その紫外可視吸収スペクトルを測定した。電荷移動錯体の生成定数を上げるために、大きな空孔をもつシクロ[4.4.4]テトラデカシランの合成を検討した。

2) リン原子を1個含むオリゴシランを合成した。リン原子がオリゴシランの共役系とどのような相互作用をするかを調べるために、紫外吸収スペクトルと理論計算によってリン原子の電子的効果を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

共役はp軌道同士が平面上で相互作用することによって発現する現象で、有機化学における基本概念の一つである。最近のかご形化合物やおわん形化合物の研究によって、共役が平面上だけではなく、曲面上でも発現することが明らかになっている。ところでケイ素化合物ではケイ素-ケイ素結合が相互作用する共役が知られているが、曲面上で共役化合物がどのような性質を示すかについてはほとんど明らかにされていない。本研究では有機ケイ素曲面共役化合物や関連化合物を合成して、その性質を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The following results were obtained in this research.

1) The charge-transfer complexes of oligosilane dendrimers and an electron acceptor were formed, and their UV/Vis spectra were measured. In order to raise the formation constant, synthesis of bicyclo [4.4.4]tetradecasilane having a large cavity was carried out.

2) Oligosilanes containing a phosphorus atom were synthesized. To clarify how the phosphorus atom affects the conjugation systems, their electronic properties were studied by UV spectra and theoretical calculations.

研究分野：有機ケイ素化学

キーワード：有機ケイ素化合物 曲面 共役 かご形オリゴシラン おわん形オリゴシラン

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

共役には従来の平面共役の他に曲面共役が存在することが最近の研究から明らかにされている。我々はケイ素-ケイ素結合が曲面を形成することによって、従来の共役とは異なる曲面共役が存在することを報告した。本研究では曲面共役オリゴシランがどのような性質を示すかを明らかにするために、以下のような研究を行った。

2. 研究の目的

- (1) かご形オリゴシランや関連化合物を合成し、電荷受容体との電荷移動錯体の生成を行う。
- (2) おわん形オリゴシランや関連化合物にリン原子を1個導入したn型半導体のモデル化合物の電子的性質をケイ素原子のみから成る類縁体と比較し、オリゴシラン中のリン原子の電子的効果を明らかにする。

3. 研究の方法

- (1) かご形オリゴシランや関連するオリゴシラン dendrimer を合成し、テトラシアノエチレン(TCNE)との電荷移動錯体を生成する。また、その紫外可視吸収スペクトルを測定する。
- (2) おわん形オリゴシランや関連化合物にリン原子を1個導入したn型半導体のモデル化合物を合成し、紫外吸収スペクトルを測定し、吸収帯を理論計算によって解析する。また、ケイ素原子のみから成る類縁体の紫外吸収スペクトルを測定し、理論計算によって解析する。両者を比較し、リン原子の電子的効果を明らかにする。

4. 研究成果

- (1) かご形オリゴシランや関連するオリゴシラン dendrimer の合成と電荷移動錯体の生成

オリゴシラン dendrimer 1~4 (0.25 M) と TCNE (0.015 M) をジクロロメタン中で混合し、電荷移動錯体の生成を検討した。その結果、溶液は薄い黄色から橙色に着色し、390 nm から 460 nm 付近の領域に電荷移動吸収帯が現れた(図1)。この吸収帯の吸光度はケイ素原子の数によって増加することがわかった。これは dendrimer のネットワークが拡大するにつれて、包接能が上がり、電荷移動錯体の生成定数が増加するためと考えられる。しかし、電荷移動錯体を単離できるような大幅な生成定数の増加は見られなかった。そこで大きな空孔をもつかご形オリゴシランの合成を検討した。

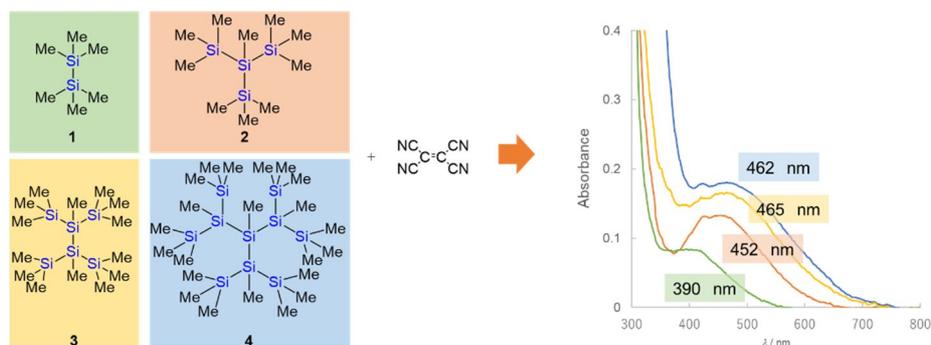


図1. 化合物1~4とTCNEの電荷移動錯体の紫外可視吸収スペクトル(ジクロロメタン中、室温).

大きな空孔をもつかご形オリゴシラン6の合成法として三つの合成ルートを検討した(図2)。クロロシラン5をWurtz型カップリングにより二量化する合成ルート1では、分子内環化により五員環を形成したため、化合物6は得られなかった。また、合成ルート2では、シリルリチウム7とクロロシラン5のカップリングにより分子内環化を抑制することを考えたが、化合物7を合成するときに、リチウムによるケイ素-ケイ素結合の切断が起こり、化合物7の生成が確認できなかった。合成ルート3では、架橋鎖を一つずつ繋げる方法を検討したが、シリルジカリウム8とジクロロテトラシラン9のカップリングでは、トリメチルシリル基の転位が起こり、シクロデカシラン10の生成は確認できなかった。

合成ルート3で合成した新規なシリルジカリウム8の ^{29}Si NMR スペクトルの測定とX線結晶構造解析を行った。 ^{29}Si NMR スペクトルでは4種類のシグナルが観測され、シリルジカリウム8の構造に対応する(図3)。X線結晶構造解析では、ケイ素-カリウム原子間の距離は3.779(4) Åで、接触イオン対になっている。シリルアニオン中心は正四面体構造よりピラミッド化しており、ケイ素骨格の二面角は180.0°と148.5°で、それぞれanti形とdeviant形になっていることがわかった(図4)。

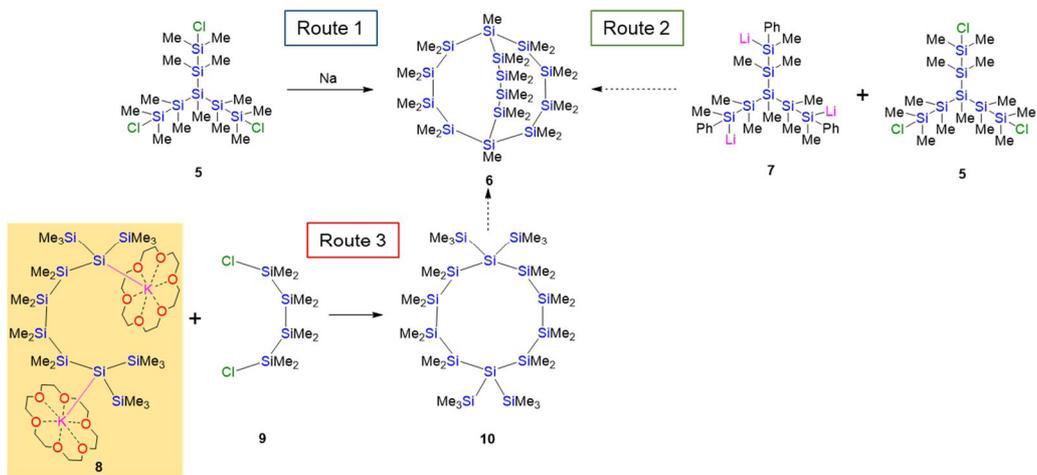


図 2. かご形オリゴシラン 6 の三つの合成ルート.

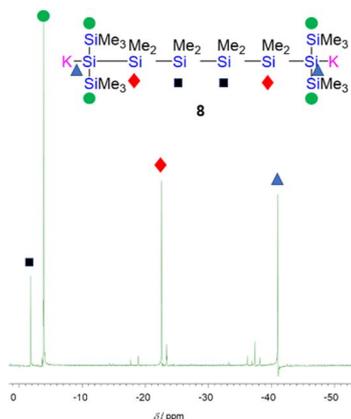


図 3. シリルジカリウム 8 の ^{29}Si NMR スペクトル (トルエン中, 室温).

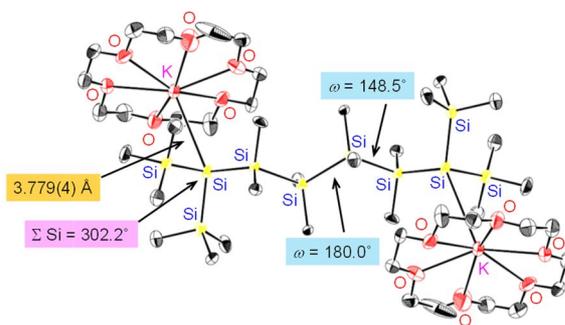


図 4. シリルジカリウム 8 の分子構造.

(2) リン原子を 1 個導入したオリゴシランにおけるリン原子の電子的効果の解明

トリシリルホスフィン 11~13 の紫外吸収スペクトルを測定したところ、11~13 の順に最長波長吸収帯が長波長シフトすることがわかった (図 5)。TD-DFT 計算からこの吸収帯は 11~13 の HOMO から LUMO への遷移によることがわかった (図 6)。HOMO はいずれもリン原子の孤立電子対の n 軌道とケイ素-炭素およびケイ素-ケイ素結合の σ 軌道が相互作用した軌道である。一方、LUMO はケイ素-リン結合とケイ素-炭素結合の σ^* 軌道が相互作用してできた擬 π^* 軌道である。リン原子に結合しているシリル基が SiMe_3 、 $\text{SiMe}_2\text{SiMe}_3$ 、 $\text{SiMe}(\text{SiMe}_3)_2$ と大きくなるにつれて、HOMO のエネルギー準位は上昇し、LUMO のエネルギー準位は低下する。そのため、HOMO-LUMO 間のエネルギー差が小さくなり、紫外吸収スペクトルの最長波長吸収帯は長波長にシフトする。リン原子上のシリル基をさらに大きくすると、HOMO-LUMO 間のエネルギー差はさらに減少し、 n 型半導体と似た状況になると予想される。従って、リン原子を 1 個含むオリゴシランは n 型半導体のモデル化合物になると考えられる。

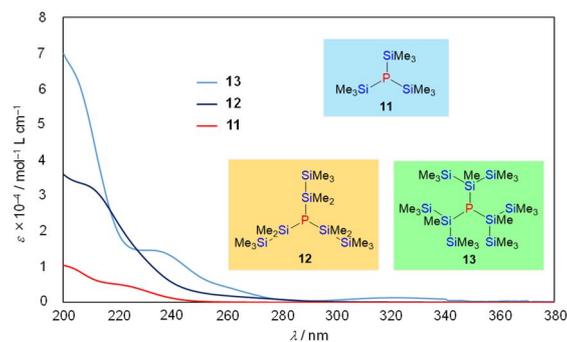


図 5. 化合物 11~13 の紫外吸収スペクトル (ヘキサン中, 室温).

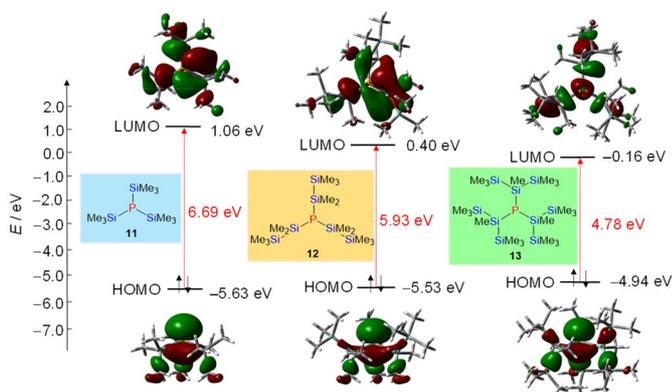


図 6. 化合物 11~13 のフロンティア軌道 (B3LYP/6-31G(d)レベル).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Soichiro Kyushin, Yoshikuni Kurosaki, Kyohei Otsuka, Haruna Imai, Shintaro Ishida, Toru Kyomen, Minoru Hanaya, Hideyuki Matsumoto	4. 巻 11
2. 論文標題 Silicon-Silicon Single Bond	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 4009/1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-020-17815-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Shintaro Ishida, Takuroh Hatakeyama, Takuya Nomura, Maiko Matsumoto, Kimio Yoshimura, Soichiro Kyushin, Takeaki Iwamoto	4. 巻 26
2. 論文標題 A Six-Coordinate Silicon Dihydride Embedded in a Porphyrin: Enhanced Hydride-Donor Properties and the Catalyst-Free Hydrosilylation of CO ₂	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 15811-15815
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202002587	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ken-ichiro Kanno, Yumi Aikawa, Soichiro Kyushin	4. 巻 61
2. 論文標題 Ruthenium-Catalyzed Hydrosilylation of Alkynes by Using Hydrooligosilanes without Si-Si Bond Cleavage	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Tetrahedron Letters	6. 最初と最後の頁 152274/1-4
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tetlet.2020.152274	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Soichiro Kyushin, Kazuto Mizoguchi, Tomohiro Tanaka, Takeshi Yamanobe, Kenichi Hayashi	4. 巻 39
2. 論文標題 Oxygen-Free Poly(dimethylsilylene)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 4651-4656
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.0c00674	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Akihiro Tsurusaki, Soichiro Kyushin	4. 巻 92
2. 論文標題 Effects of Perpendicular Aryl Groups on Electronic Properties and Complexation of 4,4-Dihydrodithienosilole	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1039-1046
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20190007	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ken-ichiro Kanno, Yumi Aikawa, Yuka Niwayama, Misaki Ino, Kento Kawamura, Soichiro Kyushin	4. 巻 6
2. 論文標題 Stepwise Introduction of Different Substituents to -Chloro- -hydrooligosilanes: Convenient Synthesis of Unsymmetrically Substituted Oligosilanes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Inorganics	6. 最初と最後の頁 99/1-14
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/inorganics6030099	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Ken-ichiro Kanno, Satoshi Hirose, Soichiro Kyushin	4. 巻 29
2. 論文標題 Synthesis, Structures, and Reactivity of 9,9-Dialkoxy-9-silafluorenes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Heteroatom Chemistry	6. 最初と最後の頁 21478/1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/hc.21478	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 高橋雅英, 久新荘一郎
2. 発表標題 大きな空孔をもつかご形オリゴシランの合成
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高橋雅英, 久新莊一郎
2. 発表標題 大きな空孔をもつかご形オリゴシランの合成
3. 学会等名 第24回ケイ素化学協会シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Soichiro Kyushin, Kenji Nanba, Kimio Yoshimura, Yue Zhao, Yasunari Maekawa
2. 発表標題 Silicon Bond: Interaction to Form Micelles in a LC Phase
3. 学会等名 The 7th Asian Silicon Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高橋雅英, 久新莊一郎
2. 発表標題 大きな空孔をもつかご形オリゴシランの合成
3. 学会等名 第23回ケイ素化学協会シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 円谷朋広, 高橋雅英, 久新莊一郎
2. 発表標題 ケイ素クラスターの電子状態に及ぼすリン原子の効果
3. 学会等名 第46回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 円谷朋広, 高橋雅英, 久新荘一郎
2. 発表標題 リン原子を含むケイ素クラスターの合成, 性質
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高橋雅英, 笠原一紘, 久新荘一郎
2. 発表標題 大きな空孔をもつかご形オリゴシランの合成
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Soichiro Kyushin
2. 発表標題 Silicon Clusters: Synthesis, Structures, and Properties
3. 学会等名 15th International Symposium on Inorganic Ring Systems (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 円谷朋広, 久新荘一郎
2. 発表標題 ケイ素クラスターの電子状態に及ぼすリン原子の効果
3. 学会等名 第8回CSJ化学フェスタ2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 円谷朋広, 久新莊一郎
2. 発表標題 ケイ素クラスターの電子状態に及ぼすリン原子の効果
3. 学会等名 第22回ケイ素化学協会シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tomohiro Tsumuraya, Soichiro Kyushin
2. 発表標題 Effects of a Phosphorus Atom on Electronic States of Silicon Clusters
3. 学会等名 5th International Symposium of Gunma University Medical Innovation and 9th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------