

平成22年4月7日現在

研究種目：基盤研究 (S)

研究期間：2007～2011

課題番号：19105001

研究課題名：低配位及び多重結合高周期典型元素化合物の創製と物性に関する系統的研究

研究課題名：Research on the Low-Coordinate and Multiply-Bonded Compounds of Heavier Main Group Elements

研究代表者

関口 章 (SEKIGUCH AKIRA)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・教授

研究者番号：90143164

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：高周期典型元素，ケイ素多重結合化合物，常磁性化学種，ケイ素ラジカル，芳香族化合物，遷移金属錯体

1. 研究計画の概要

炭素を中心とし、窒素、酸素などの第2周期元素を主たる構成元素とする有機化合物の構造と反応性は有機化学として確立されている。本研究では、第2周期典型元素化合物とは構造化学的にも反応化学的にも著しい差異がある高周期典型元素の低配位及び多重結合化合物の化学を系統的・総括的に研究し、新しい物質科学を開拓する。即ち、低配位及び多重結合高周期典型元素化合物の合成法を開発し、多種多様な化合物の系統的合成、構造解析、化学的・物理的性質の解明に取り組み、高周期典型元素化合物の構造論、反応論を実験化学・計算化学の両面から展開する。

2. 研究の進捗状況

本研究では、14族元素を中心として推進してきた申請者らの化学を低配位及び多重結合高周期14族元素化合物の化学を典型元素一般に拡張し、高周期典型元素のうち13-15族を骨格元素とする多重結合化合物の研究、高周期典型元素芳香族化合物の研究、高周期典型元素常磁性化合物の新規な合成手法の開発、構造、反応性の解明に関する研究を中心に検討した。

(1) 高周期典型元素多重結合化合物に関する研究：ケイ素-ケイ素三重結合化合物ジシリレンは炭素アセチレンに見られない特異な π 空間の創出と反応場を形成し、三重結合ケイ素化合物に特有な反応性を示すことを明らかにした。ジシリレンとアルケンやアルキン、シリルシアニドとの反応でケイ素-ケイ素

二重結合やケイ素-炭素二重結合を含む化合物に変換できることを見出し、ジシリレンが従来法では得難いケイ素不飽和結合化合物の良い前駆体となることを明らかにした。アルキンとの反応はジシリレンの面内非対称 π^* 軌道における一方のspケイ素上の軌道と炭素-炭素 π 軌道と相互作用し、環拡大反応、第二のアルキン分子の環化付加、原子価異性により、1,2-ジシラベンゼン誘導体を与えた。また、トリアルキルシリル基で完全に置換されたケイ素-ケイ素二重結合化合物を鍵化合物として、アルカリ金属置換ジシリレンの合成・構造解析にも成功した。

(2) 高周期典型元素芳香族化合物に関する研究：高周期元素シクロブタジエンジアニオンを鍵反応剤として、これを用いた遷移金属への錯化を行い、(η^4 -テトラシラシクロブタジエン)トリカルボニル鉄錯体や(η^4 -テトラシラシクロブタジエン)ジカルボニルコバルトアニオン錯体カリウム塩の合成を達成した。また、対応する炭素配位子との比較を行うことで、配位子としての高周期元素の構造的・電子的性質を明らかにした。高周期元素メタロアロマティシティーの実験的及び理論的検証を行った。

(3) 高周期典型元素常磁性化合物に関する研究：安定な化学種として合成に成功したケイ素-ケイ素二重結合化合物ジシリレンを基盤とする常磁性化学種への展開としてイオンラジカル種の生成とその物性について検討した。ジシリレンのアルカリ金属による2電子還元を検討し、アルカリ金属への配位子の構造、当量の制御により、アルカリ金属置換

シリルラジカル、ケイ素二価化学種シリレンのアニオンラジカルを作り分けられることを見出した。また、高周期典型元素ヘテロ二重結合化合物としてケイ素-リン二重結合化合物のアルカリ金属を用いた1電子還元により対応するアニオンラジカルの合成に成功し、配位性溶媒中では対カチオンとの相互作用の無いフリーなアニオンラジカルとして存在することを明らかにした。

3. 現在までの達成度

①当初の計画以上に進展している。

(理由)：当初の研究計画に従って、ケイ素を中心とした高周期典型元素三重結合化合物の構造及び反応性に関する研究に着手したところ、従来の有機化学の理論では説明できない多くの新発見があった。折れ曲がったケイ素-ケイ素三重結合では非等価な π 結合となるため、特異な反応性を示す。特にアセチレンやニトリルなどの有機小分子の活性化は重要であり、基礎理論の構築が喫緊の課題である。研究期間中に立ち上げられた特定領域研究および新学術領域研究の「元素相乗系」「分子理論」「 π 空間」に参画し、領域横断的な共同研究に取り組むことで、高周期元素 π 電子系の統合的分子理論の構築に関して先導的な役割を果たすことができた。また同時に新理論から提案された構造、物性、反応過程に関する予測に対して実験的な検証を行うための基盤が整い、今後の研究推進の方向が明確になった。

4. 今後の研究の推進方策

有機 π 電子系分子は電子構造によって様々な物性が付与できるため、有機ELや有機太陽電池などへの応用展開が期待されている。そのためには原理的に新しい有機 π 電子系分子の開発や新しい集積体の構築法の開発が求められている。高周期元素 π 電子系分子はまさに原理的に異なる電子状態の分子理論に立脚した化合物群であり、材料科学にブレイクスルーをもたらす可能性が高い。そこで今後の研究方針として「高周期典型元素 π 電子系分子の構築」をキーワードに研究を推進する。

(1) 高周期典型元素多重結合化合物に関する研究：現在までに得られている知見を基に、引き続き新規高周期元素 π 電子系分子の合成と物性解明に取り組む。今後の計画としては、ケイ素-炭素三重結合化合物などの異周期高周期1-4族元素間三重結合化合物、ケイ素-リン三重結合などの高周期ヘテロ三重結合化合物などの合成を目指す。また、代表的な π 共役ポリマーであるポリアセチレンに発見によって導電性高分子の化学が発展したように、ケイ素-ケイ素三重結合化合物「ジシリレン」の重合によりポリジシリレンが得られ

るならば、主鎖が無機元素から構成される π 共役ポリマー（無機 π 共役ポリマー）という新しい研究領域の創成となる。そこでジシリレン重合の可能性を検討する。

(2) 高周期典型元素芳香族化合物に関する研究：現在までに三-五員環の含ケイ素芳香族化合物を合成し、その電子構造を解明した。今後の研究推進方策としては、環のサイズ、構成元素、その配列、 π 電子数、電荷の違い等による芳香族性の有無・程度の評価を重点的に検証する。

(3) 高周期典型元素常磁性化合物に関する研究：スピン中心となる構成元素・配列・電荷等の差異による置換基も含めて非局在化の程度の評価、ポリラジカル種においてはスピン間の相互作用によるスピン多重度の変化などを評価する。

5. 代表的な研究成果

[雑誌論文] (計48件)

- ① K. Takanashi, V. Ya. Lee, T. Yokoyama, and A. Sekiguchi, Base-Free Molybdenum and Tungsten Bicyclic Silylene Complexes Stabilized by a Homoaromatic Contribution. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 916-917 (2009). 査読有
- ② S. Inoue, M. Ichinohe, and A. Sekiguchi, The Isolable Cation-radical of Disilene: Synthesis, Characterization, and a Reversible One-electron Redox System. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 6078-6079 (2008). 査読有
- ③ R. Kinjo, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, N. Takagi, M. Sumimoto, and S. Nagase, Reactivity of a Disilyne $\text{RSi}\equiv\text{SiR}$ ($\text{R} = \text{Si}^i\text{Pr}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]$) toward π -Bonds: Stereospecific Addition and a New Route to an Isolable 1,2-Disilabenzene. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 7766-7767 (2007). 査読有

[学会発表] (計133件)

- ① A. Sekiguchi, "Disilyne with a Silicon-Silicon Triple Bond: A New Entry to Multiple Bond Chemistry", The 15th International Symposium on Organosilicon Chemistry (ISOSXV), June 1-6, 2008, Jeju, Korea. 基調講演

[図書] (計6件)

- ① V. Ya. Lee and A. Sekiguchi, Silicon-, Germanium-, and Tin-Centered Cations, Radicals, and Anions. Reviews of Reactive Intermediate Chemistry. Eds.: M. S. Platz, R. A. Moss, M. Jones, Jr., Wiley, 2007, Chapter 2, 47-120.

[その他]

ホームページ

<http://nao.chem.tsukuba.ac.jp/sekiguch/index.htm>