

令和 6 年 6 月 5 日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01914

研究課題名(和文) ケイ素-ケイ素 単結合の結合長変化を利用した 結合の構造、性質の解明

研究課題名(英文) Studies on Structures and Properties of pi Bonds Controlled by the Change of Silicon-Silicon pi Single Bond Lengths

研究代表者

久新 荘一郎 (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) 13,300,000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) 単結合をもつビシクロ[1.1.0]テトラゲルマンやテトラシランと末端アルキンの反応を行い、反応性に違いが見られることおよびその理由について明らかにした。
- 2) 単結合をもつビシクロ[1.1.0]テトラゲルマンを二電子還元して生成するジアニオンの構造を解析し、還元によって構造がどのように変化するかを調べた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

我々はケイ素-ケイ素 単結合をもつ化合物を合成し、その構造や性質について報告した。このケイ素-ケイ素 単結合には 結合が伴わず、結合のみが存在している点で従来の二重結合や三重結合とは異なる。単結合を利用すると、結合の束縛を受けない 結合の本来の姿を明らかにすることが可能になる。結合が存在しないとき、結合はどのような構造的、電子的、磁気的特徴を示すのであろうか、というのが本研究の中心課題である。単結合の結合長を変えることによって、従来、見えなかった 結合の性質を明らかにできると期待され、学術的意義は大きいと考えられる。

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

- 1) The reactions of bicyclo[1.1.0]tetragermane and -silane containing a pi single bond with terminal alkynes were examined. We found that the reactivity is different between the germane and silicon compounds. We clarified the reason.
- 2) The dianion of the bicyclo[1.1.0]tetragermane was formed by two-electron reduction. We studied how the structure is changed by the reduction.

研究分野：有機ケイ素化学

キーワード：ゲルマニウム-ゲルマニウム 単結合 ケイ素-ケイ素 単結合 ジアニオン

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

我々はケイ素 - ケイ素 単結合をもつ化合物を合成し、その構造や性質について報告した。 $\pi$  単結合は通常の二重結合や三重結合とは異なり、結合の束縛を受けないという特徴がある。結合が存在せず、結合長を変えられる状況では、結合はどのような構造的、電子的、磁気的特徴を示すのであろうかというのが本研究を行った背景である。

### 2. 研究の目的

本研究では、ビシクロ[1.1.0]テトラゲルマンおよびシランの 単結合長の違いによって、どのような構造、電子状態、反応性の違いが見られるかを明らかにする。また、これらの化合物を二電子還元して生成するジアニオンが中性分子のときに比べてどのような構造や性質に関する違いが見られるかを調べる。

### 3. 研究の方法

ビシクロ[1.1.0]テトラゲルマンおよびシランと末端アルキンの反応性の違いを X 線結晶構造解析と理論計算によって調べる。また、これらの化合物をカリウムで二電子還元して生成するジアニオンを単離し、X 線結晶構造解析によって構造を解析し、中性分子と構造を比較する。

### 4. 研究成果

#### (1) ゲルマニウム - ゲルマニウムおよびケイ素 - ケイ素 $\pi$ 単結合の反応性、電子状態の比較

ビシクロ[1.1.0]テトラゲルマン **1** と末端アルキンの反応を検討した(図 1)。この反応ではゲルマニウム - ゲルマニウム $\pi$ 単結合が開裂してアルキニル基と水素原子が付加する。生成物の構造は X 線結晶構造解析によってシス付加体であることがわかった。理論計算によると、トランス付加体よりシス付加体の方が安定であるため、エネルギーの低いシス付加体が優先的に生成したことになる。

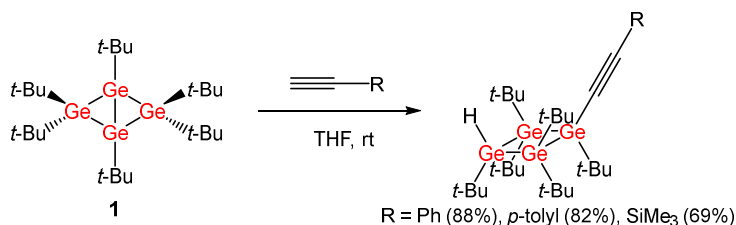


図 1. 化合物 **1** と末端アルキンの反応.

一方、この反応をビシクロ[1.1.0]テトラシラン **2** を用いて行ったところ、末端アルキンとしてフェニルアセチレンや *p*-トリルアセチレンを用いた場合はシス付加が起こるが、トリメチルシリルアセチレンを用いると、トランス付加が起こる(図 2)。これらの反応は化合物 **1** のときより遅く、特にトリメチルシリルアセチレンを用いた場合は非常に時間がかかることがわかった。

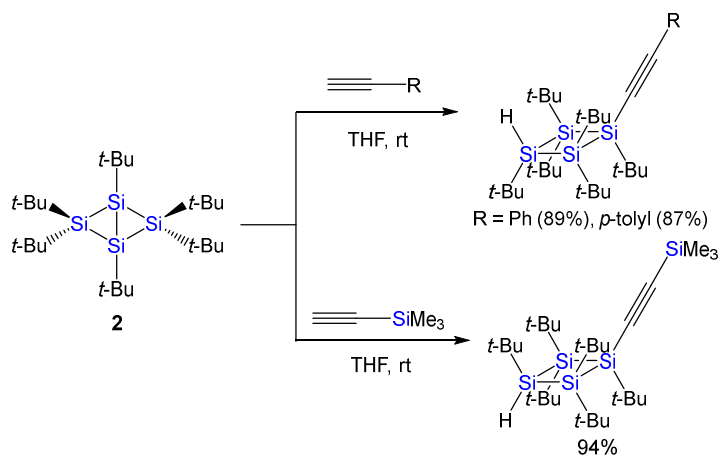


図 2. 化合物 **2** と末端アルキンの反応.

なぜ化合物 **2** とトリメチルシリルアセチレンの反応だけトランス付加が起こるのかを明らかにするために、化合物 **1** と **2** の電子状態について理論計算を行った。結果を図 3 に示す。化合物 **1** では閉殻一重項状態の場合より、これに開殻一重項状態の寄与を含める方がエネルギーが低下し、最安定になる。一方、化合物 **2** の場合は、開殻一重項状態の寄与の効果はほとんどなく、閉

殻一重項状態が最安定になることがわかった。

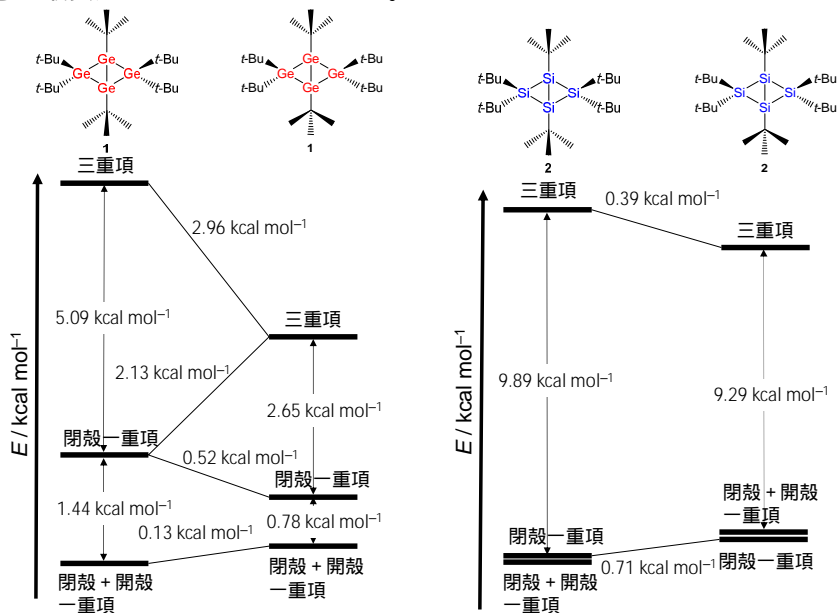


図 3. 化合物 1 と 2 の電子状態 ( B3PW91/6-31+G(d,p)レベル ).

そのため化合物 1 のπ単結合は一重項ピラジカル性を持ち、図 4 のようなラジカル機構でシス付加体が生成すると考えられる。化合物 2 の場合は、末端アルキンにフェニル基や *p*-トリル基が置換しているときはラジカル中間体を安定化するためラジカル機構で反応が進行し、シス付加体が生成するが、トリメチルシリル基のようにラジカル中間体をそれほど安定化しない場合は、反応はラジカル機構で進行せず、別な反応機構でトランス体が生成する可能性がある。

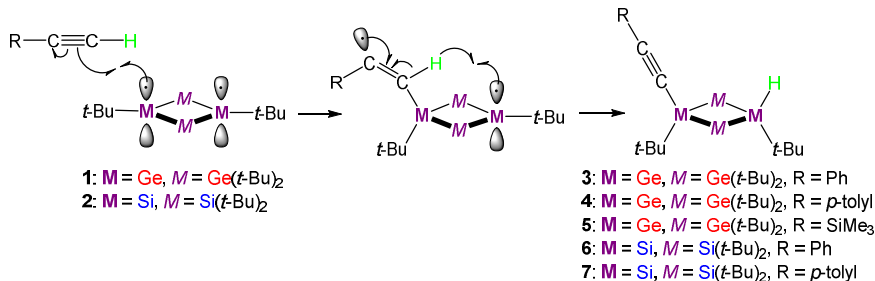


図 4. 化合物 1、2 と末端アルキンからシス付加体が生成する反応機構.

このような化合物 1 と 2 の反応性の違いはπ単結合の結合長と p 軌道の直径の兼ね合いによって決まると考えられる。π単結合の結合長は化合物 1 が 2 の 1.099 倍であるが、ゲルマニウム原子の 4p 軌道の直径はケイ素原子の 3p 軌道の 1.042 倍である。π軌道の直径の比率より結合長の比率の方が大きいため、化合物 1 では 2 に比べて一重項ピラジカル性の寄与が大きくなると考えられる。

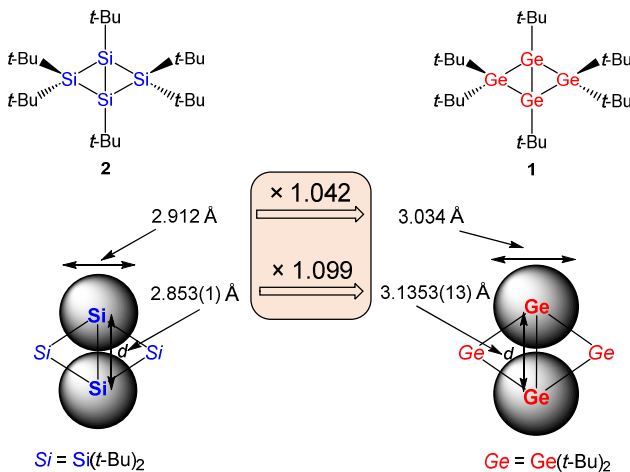


図 5. 化合物 1 と 2 のπ単結合長と p 軌道の直径の違い.

(2) ゲルマニウム - ゲルマニウムπ単結合化合物のジアニオンの構造と電子状態

化合物 1 の  $\pi$  単結合が還元によってどのように変化するかを調べた。化合物 1 を 18-クラウン-6 存在下でカリウムで二電子還元すると、ジアニオンが得られた (図 6)。X 線結晶構造解析の結果、ゲルマニウム - ゲルマニウム  $\pi$  単結合長は中性分子では 3.1353(13) ~ 3.186(3) Å であるのに対し、ジアニオンでは 3.7167(4) Å に伸長している。また、橋頭位のゲルマニウム原子の構造は中性分子では平面構造からわずかにピラミッド化しているが、ジアニオンでは 50.0° 傾いており、ピラミッド化が大きくなる。これらの結果は還元によって  $\pi^*$  軌道に電子が入るため、 $\pi$  単結合の結合次数が減少し、ゲルミルアニオンになるためと考えられる。

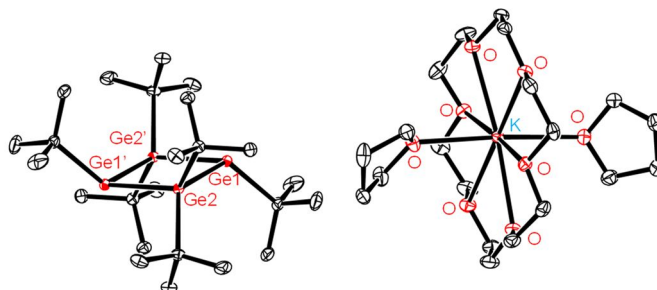


図 6. 化合物 1 のジアニオン  $1^{2-}$  の分子構造.

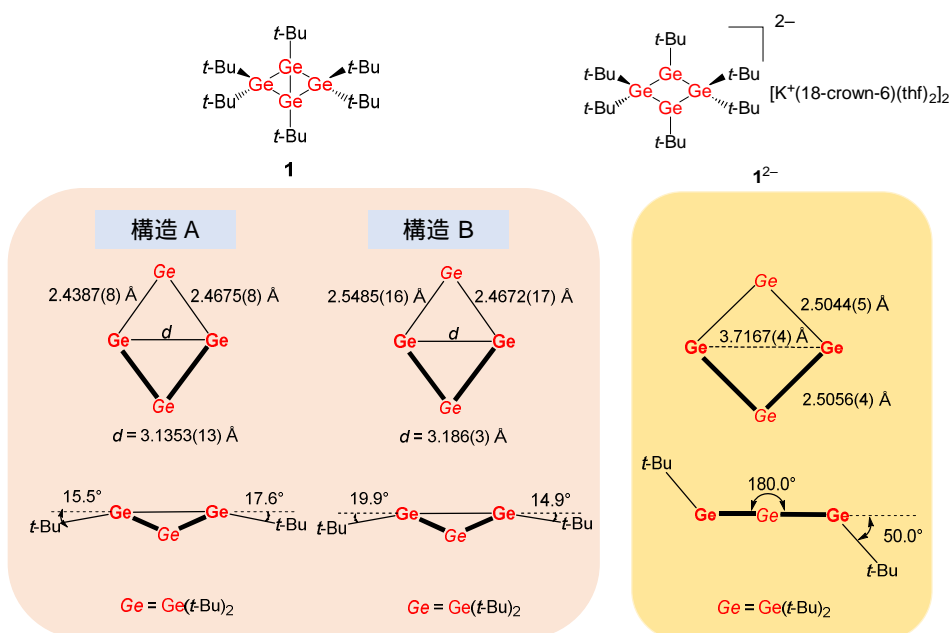


図 7. 化合物 1 とジアニオン  $1^{2-}$  の構造パラメータの比較.

我々が以前に報告した 1,3-ジボタシオシクロテトラシラン (図 8) は 1,3-ジプロモシクロテトラシランとカリウムの反応によって合成したものであるが、これは化合物 2 のジアニオンに相当する。カリウム原子が 1,3-位のケイ素原子に結合しているため、分離イオン対である 1 のジアニオン (図 6) とは直接、比較できないが、このジアニオンも 1,3-位のケイ素原子がピラミッド構造をしており、1 のジアニオンと類似の構造をとっている。

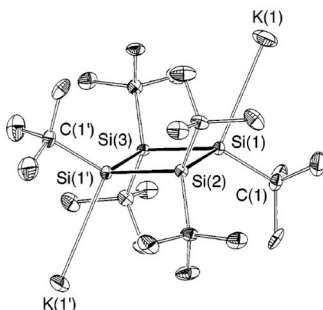


図 8. 化合物 2 のジアニオンの分子構造.

## 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<br>Shintaro Ishida, Yosuke Ishii, Tetsuya Fukasawa, Soichiro Kyushin  | 4. 巻<br>29               |
| 2. 論文標題<br>Partial and Complete Replacement of the Phenyl Group(s) of 1,1,3,3-Tetraphenyl-2,2,4,4-tetrakis(trimethylsilyl)cyclotetrasilane by Chlorine Atom(s) | 5. 発行年<br>2023年          |
| 3. 雑誌名<br>Chemistry - A European Journal   | 6. 最初と最後の頁<br>e202302479 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1002/chem.202302479   | 査読の有無<br>有               |
| オープンアクセス<br>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<br>-                |
| 1. 著者名<br>Soichiro Kyushin, Koichi Arai, Ken-ichiro Kanno  | 4. 巻<br>650              |
| 2. 論文標題<br>Highly Twisted Ladder Oligosilanes Bearing Phenyl and tert-Butyldimethylsilyl Groups  | 5. 発行年<br>2024年          |
| 3. 雑誌名<br>Zeitschrift fuer anorganische und allgemeine Chemie  | 6. 最初と最後の頁<br>e202400034 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1002/zaac.202400034   | 査読の有無<br>有               |
| オープンアクセス<br>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<br>-                |
| 1. 著者名<br>Soichiro Kyushin, Yoshikuni Kurosaki, Kyohei Otsuka, Haruna Imai, Shintaro Ishida, Toru Kyomen, Minoru Hanaya, Hideyuki Matsumoto                    | 4. 巻<br>12               |
| 2. 論文標題<br>Reply to: "A Double Bond with Weak - and Strong -Interactions Is Still a Double Bond  | 5. 発行年<br>2021年          |
| 3. 雑誌名<br>Nature Communications  | 6. 最初と最後の頁<br>4036/1-2   |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1038/s41467-021-24239-w   | 査読の有無<br>有               |
| オープンアクセス<br>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<br>-                |
| 1. 著者名<br>Akihiro Tsurusaki, Hiroyasu Sato, Soichiro Kyushin   | 4. 巻<br>40               |
| 2. 論文標題<br>Clusterization Effect on the <sup>29</sup> Si NMR Signal of a Spiro Silicon Atom  | 5. 発行年<br>2021年          |
| 3. 雑誌名<br>Organometallics  | 6. 最初と最後の頁<br>2852-2858  |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1021/acs.organomet.1c00318  | 査読の有無<br>有               |
| オープンアクセス<br>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<br>-                |

|  |                     |
|--|---------------------|
| 1. 著者名<br>Soichiro Kyushin, Hidetoshi Fujii, Keisuke Negishi, Hideyuki Matsumoto   | 4. 巻<br>32          |
| 2. 論文標題<br>Improvement of the Fluorescence Quantum Yield of Triphenylene by the Rotational Effect of 4-(Trimethylsilyl)phenyl Groups | 5. 発行年<br>2022年     |
| 3. 雑誌名<br>Mendeleev Communications   | 6. 最初と最後の頁<br>87-90 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1016/j.mencom.2022.01.028   | 査読の有無<br>有          |
| オープンアクセス<br>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<br>-           |

|  |                           |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名<br>Ken-ichiro Kanno, Seiya Noguchi, Yukie Ono, Saki Egawa, Naoki Otsuka, Masato Mita, Soichiro Kyushin  | 4. 巻<br>961               |
| 2. 論文標題<br>Ruthenium-Catalyzed Hydrosilylation of Alkynes with Preservation of the Si-Si Bond of Hydrooligosilanes: Regio- and Stereoselective Synthesis of (Z)-Alkenyloligosilanes and Carbonyl-Functionalized Alkenyldisilanes | 5. 発行年<br>2022年           |
| 3. 雑誌名<br>Journal of Organometallic Chemistry  | 6. 最初と最後の頁<br>122234/1-11 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1016/j.jorganchem.2021.122234   | 査読の有無<br>有                |
| オープンアクセス<br>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<br>-                 |

|   |                         |
|---|-------------------------|
| 1. 著者名<br>Soichiro Kyushin, Yuya Suzuki   | 4. 巻<br>27              |
| 2. 論文標題<br>Cooperation of - and *- * Conjugation in the UV/Vis and Fluorescence Spectra of 9,10-Disilylanthracene | 5. 発行年<br>2022年         |
| 3. 雑誌名<br>Molecules   | 6. 最初と最後の頁<br>2241/1-11 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.3390/molecules27072241   | 査読の有無<br>有              |
| オープンアクセス<br>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<br>-               |

〔学会発表〕 計10件(うち招待講演 6件/うち国際学会 2件)

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>井口龍雅, 石田真太郎, 久新莊一郎                      |
| 2. 発表標題<br>ヘキサ-tert-ブチルピシクロ[1.1.0]テトラゲルマンおよびシランの反応 |
| 3. 学会等名<br>第27回ケイ素化学協会シンポジウム                       |
| 4. 発表年<br>2023年                                    |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>佐藤 涼, 高橋榛菜, 津留崎陽大, 久新莊一郎         |
| 2. 発表標題<br>テトラクロロピシクロ[2.2.2]オクタシランの合成、構造、反応 |
| 3. 学会等名<br>第85回有機合成化学協会関東支部シンポジウム           |
| 4. 発表年<br>2023年                             |

|                                  |
|----------------------------------|
| 1. 発表者名<br>久新莊一郎                 |
| 2. 発表標題<br>ケイ素クラスターとは何か          |
| 3. 学会等名<br>第39回無機・分析コロキウム (招待講演) |
| 4. 発表年<br>2022年                  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Soichiro Kyushin  |
| 2. 発表標題<br>Dynamic Behavior of Band-Shaped Organosilicon Compounds                         |
| 3. 学会等名<br>25th IUPAC International Conference on Physical Organic Chemistry (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年<br>2022年  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Soichiro Kyushin  |
| 2. 発表標題<br>Dynamic Behavior of Belt-Shaped Organosilicon Compounds |
| 3. 学会等名<br>8th Asian Silicon Symposium (招待講演) (国際学会)               |
| 4. 発表年<br>2022年  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>井口龍雅, 石田真太郎, 久新莊一郎                |
| 2. 発表標題<br>ヘキサ-tert-ブチルピシクロ[1.1.0]テトラゲルマンの反応 |
| 3. 学会等名<br>日本化学会第103春季年会                     |
| 4. 発表年<br>2023年                              |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>久新莊一郎                          |
| 2. 発表標題<br>有機ケイ素化合物の超分子化学および動的挙動に関する最近の研究 |
| 3. 学会等名<br>第55回有機反応若手の会 (招待講演)            |
| 4. 発表年<br>2021年                           |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>久新莊一郎, 市川慶介, 小山 遊, 白岩寛之, 溝口和都, 田中智大, 山延 健, 林 謙一, 市川 宏, 岡村清人, 鈴木謙爾 |
| 2. 発表標題<br>炭化ケイ素繊維の高度化のための化学からのアプローチ   |
| 3. 学会等名<br>日本金属学会2021年秋期 (第169回) 講演大会 (招待講演)                                 |
| 4. 発表年<br>2021年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>岩田和哉, 高橋雅英, 武藤仁美, 笹川拡明, 藤間佑樹, 菅野研一郎, 久新莊一郎 |
| 2. 発表標題<br>有機ケイ素ベルト形シクロファンの構造と性質                      |
| 3. 学会等名<br>第31回基礎有機化学討論会                              |
| 4. 発表年<br>2021年                                       |



|                                 |
|---------------------------------|
| 1. 発表者名<br>久新莊一郎                |
| 2. 発表標題<br>無酸素ポリ(ジメチルシリレン)の合成   |
| 3. 学会等名<br>第40回無機高分子研究討論会(招待講演) |
| 4. 発表年<br>2021年                 |

〔図書〕 計1件

|                        |                 |
|------------------------|-----------------|
| 1. 著者名<br>菅野研一郎, 久新莊一郎 | 4. 発行年<br>2023年 |
| 2. 出版社<br>朝倉書店         | 5. 総ページ数<br>548 |
| 3. 書名<br>触媒総合辞典        |                 |

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | 所属研究機関・部局・職<br>(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 |
|---------|---------|
|         |         |