

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 5 日現在

機関番号：32675

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05026

研究課題名(和文) 官能性オリゴシラニルアニオンを用いたオリゴシランの合成とその構造修飾

研究課題名(英文) Synthesis of Oligosilanes using Functionalized Oligosilyl Anions and Their Structural Modification

研究代表者

河内 敦 (Kawachi, Atsushi)

法政大学・生命科学部・教授

研究者番号：70260619

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：末端にブトキシ基を有するジシラニルリチウムおよびトリシラニルリチウムの開発に成功した。これらに対応するクロロジシランおよびクロロトリシランのリチウムナフタレニドによる還元反応またはジシラニルスタンナンおよびトリシラニルスタンナンとブチルリチウムとのスズーリチウム交換反応により合成できた。これらのジシラニルリチウムおよびトリシラニルリチウムはクロロシラン、ジクロロシラン、ジクロロジシラン類と反応し、末端にブトキシ基を有するオリゴシランを与えた。これらオリゴシランの紫外-可視吸収スペクトルを測定した。DFTおよびTD-DFT計算を用いてオリゴシランの電子状態および遷移を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ケイ素は地球の地殻中に、酸素について2番目に豊富に存在する元素である。このようなケイ素の特性を理解しそれを活かす研究は、資源の有効利用の観点から重要である。ケイ素原子同士の結合を主鎖にもつポリシラン・オリゴシランは、ケイ素-ケイ素結合のシグマ共役由来する特異な電子構造および光物性が発現する。本研究で開発したオリゴシラニルリチウムを用いることで、末端に変換可能な官能基を有するオリゴシランを効率よく合成することが可能となった。このようにして合成された構造が明確なオリゴシランの物性研究は、ポリシラン・オリゴシランの化学を飛躍的に進歩させてくれることが期待される。

研究成果の概要(英文)：We have developed disilanyllithium and trisilanyllithium bearing a butoxy group at the terminal. These disilanyllithium and trisilanyllithium could be synthesized by the reduction of the corresponding chlorodisilanes and chlorotrisilanes with lithium naphthalenide, or by the tin-lithium exchange reaction of disilylstannanes and trisilylstannanes with butyllithium. These disilanyllithium and trisilanyllithium reacted with chlorosilane, dichlorosilane, and dichlorodisilanes to afford oligosilanes bearing butoxy groups at the terminals. The UV-vis absorption spectra of these oligosilanes were measured. The electronic states and transitions of the oligosilanes were clarified using DFT and TD-DFT calculations.

研究分野：有機典型元素化学

キーワード：ポリシラン オリゴシラン シリルリチウム オリゴシラニルリチウム シグマ共役 紫外-可視吸収スペクトル DFT計算 TD-DFT計算

1. 研究開始当初の背景

(1) 研究の学術的背景

オリゴシラン・ポリシランは、次世代の機能性材料として注目されてきた。しかしケイ素原子上への官能基の導入法や重合度を制御する手法が未発達であるため、オリゴシラン・ポリシランの物性を評価する研究は、機能性材料の代表格とされる共役系有機高分子のそれらに比べて大きく立ち遅れている。この分野が進展するためには、構造が明確なオリゴシランを効率よく合成する手法の開発が急務である。古典的なオリゴシラン化学を超えて次世代のオリゴシラン化学へと展開することができるかが本研究の課題である。ケイ素原子数 10 程度までの、構造が明確なオリゴシランを効率的・選択的に合成する手法を開発し、オリゴシランの物性を評価する。

(2) 関連する国内外の研究動向と本研究の位置づけ

オリゴシラン類の合成例はこれまでに数多く報告されている。その多くは、ジクロロジアルキルシランをアルカリ金属で縮合することで得られる直鎖状アルキル置換オリゴシランである。

国内の研究動向：関口ら(筑波大)は、水銀-リチウム交換反応により発生させた分枝状オリゴシラニルリチウムを用いて、シリコンデンドリマーの合成に成功している(*JACS* **1995**, *117*, 4195)。菅野・久新ら(群馬大)は、メチル置換オリゴシランの合成と置換基導入反応を報告している(*Inorganics* **2018**, *6*, 99)。

国外の研究動向：Marschner ら(Austria)は、トリス(トリメチルシリル)シリル基を基本単位としたオリゴシラニルポタシウムの合成と反応について、精力的に研究をおこなっている(*Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 2380)。Klausen(USA)らは、Marschner のシリルポタシウム発生法を用いたフェニル置換オリゴシラニルポタシウムの合成・構造解析を報告している(*Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 15633)。

本研究の位置付け：[(アルコキシ)シリル]リチウムの自己縮合による[β -(アルコキシ)ジシラニル]リチウムの発生は、本研究者が独自に開発した方法であり他に類を見ない。このジシラニルリチウムとクロロシラン類との反応により得られるオリゴシラン類は、末端にヘテロ原子官能基であるアルコキシ基を有するという点で、従来のオリゴシランとは大きく異なる。また、ケイ素原子上の置換基としてアリール基を有するオリゴシランの合成例も限られている。さらにそのアリール基上へ官能基導入をおこなう研究もほとんど例がない。このように本研究は、オリゴシラン・ポリシランの化学の中でも、今まで研究対象とされてこなかった領域を研究対象としており、新たな知見を供することができる。

(3) 本研究に至った経緯

本研究者は、以前、官能性シリルアニオンの系統的研究をおこなう中で、(アルコキシ)クロロシラン **1** とリチウムとから生成したアルコキシ置換シリルリチウム **2** が自己縮合を起こして β -[(アルコキシ)ジシラニル]リチウム **3** を生成することを見出している(Scheme 1)。生成したジシラニルリチウム **3** は、トリメチルクロロシランと反応しトリシランを与えた。近年、オリゴシラニルアニオンを用いたオリゴシラン合成の報告例が増加しているが、ケイ素原子上にヘテロ原子官能基を有するオリゴシランの合成例は限られている。そこで本応募者は、 β -[(アルコキシ)ジシラニル]リチウム **3** が官能性オリゴシラン合成の優れたビルディングブロックになると着想した。

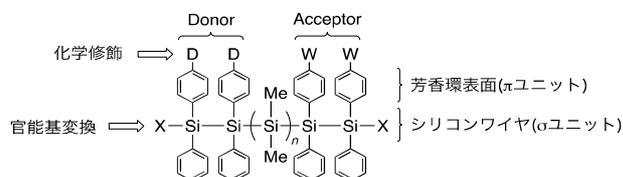
研究の当初は、目的とする(アルコキシ)オリゴシランの収率は低く、単離・精製も容易ではなかった。研究室の学生の粘り強い取り組みにより(1)ジシラニルリチウムに MgCl_2 を共存させる

とオリゴシランが収率よく合成できること，(2)再結晶により純度の高いオリゴシランが得られること，(3)生成したジシラニルリチウム 3 をジシラニルスタンナン 4 へと誘導し，スズ-リチウム交換反応をおこなうと高収率でジシラニルリチウム 3 を発生させることができること，などを見出した(Scheme 1)。反応条件・単離条件を最適化することによって，両末端に *tert*-ブトキシ基を有するペンタシラン 5 およびヘキサシラン 6 を良好な収率で合成することができた(Scheme 2)。さらに X 線結晶構造解析により，ペンタシラン 5 の分子構造を明らかにした。その結果，フェニル置換オリゴシランが，複数の芳香環を有する分子としても潜在的な可能性を秘めていることに気づいた。末端の *tert*-ブトキシ基は，DIBAL-H を用いた還元反応によって水素原子へと変換することができた。水素原子からはさらなる変換反応が可能である。

2. 研究の目的

本研究の主な目的は，末端ケイ素原子に官能基を有するフェニル置換オリゴシランを選択的に合成する手法を確立すること，合成したオリゴシランの表面(=芳香環)を化学修飾する方法を探り，オリゴシランにさらなる機能を付与すること，合成したオリゴシランの構造と物性を精密に評価し，構造-物性相関を明らかにすること，である。

オリゴシラン合成のビルディングブロックとして，本研究者が以前に開発した β -[(アルコキシ)ジシラニル]リチウム 3 を用いる。末端にヘテロ原子官能基を有するケイ素求核剤は他に類を見ない。さら



研究の概要図：構造修飾されたオリゴシラン

さらに，構造が明確なオリゴシランをプラットフォームとして，オリゴシランの表面(=芳香環)を化学修飾する手法を確立する。パーメチルオリゴシランに比べてフェニル置換オリゴシランの合成例は限られており，その化学修飾についてはほとんど先行研究がない。

3. 研究の方法

α,ω -(ジクロロ)オリゴシランとの反応によりケイ素原子数 10 個程度までのオリゴシランを合成する。さらに合成したオリゴシラン類をプラットフォームとして，末端官能基の変換，芳香族置換基の導入，フェニル基の化学修飾をおこなう。

(1) ジシラニルリチウム 3 の反応

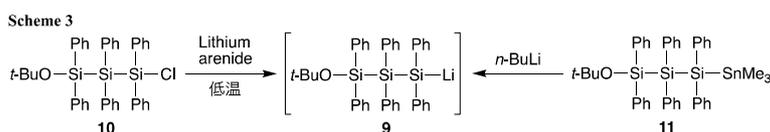
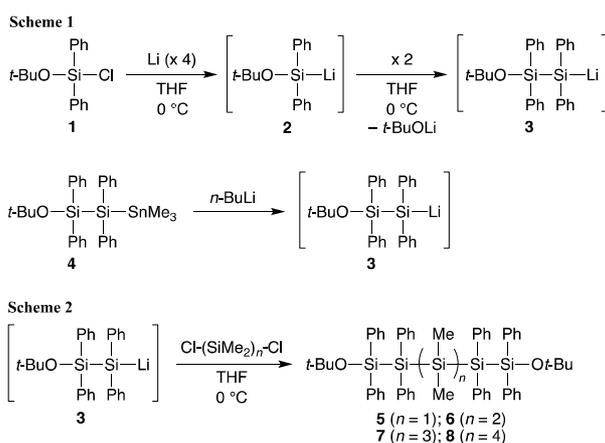
β -[(*tert*-ブトキシ)ジシラニル]リチウム 3 と既知の α,ω -ジクロロオリゴシランとの反応によりヘプタシラン 7 およびオクタシラン 8 を合成する(Scheme 2)。

(2) γ -[(*tert*-ブトキシ)トリシラニル]リチウム 9 の開発

(2-1) 1-クロロトリシラン

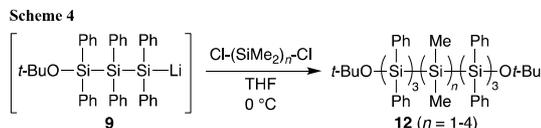
10 をリチウムアレーニドを用いて還元し 9 を発生させる(Scheme 3)。

(2-2) 1-クロロ-3-(*tert*-ブトキシ)トリシラン 10 とスタンニルリチウムとの反応により，スタンニルトリシラン 11 を合成する。これとブチルリチウムとのスズ-リチウム交換反応によりトリ



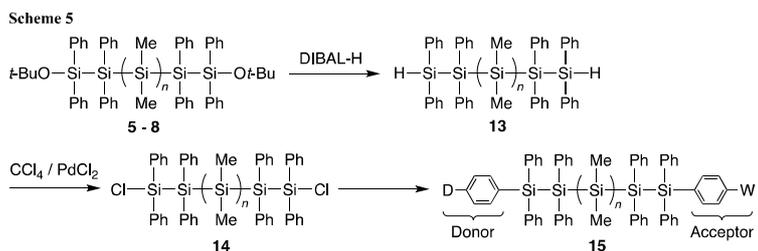
シラニルリチウム **9** を発生させる (Scheme 3)。

9 と α,ω -ジクロロオリゴシラン ($n = 1 - 4$) との反応により、ケイ素原子数 10 個程度までのオリゴシラン **12** を合成する (Scheme 4)。



(3)オリゴシランの構造修飾

オリゴシラン **12** の *tert*-ブトキシ基を水素化ジイソブチルアルミニウム (DIBAL-H) を用いて水素原子へ、 $\text{CCl}_4/\text{PdCl}_2$ を用いて塩素原子へと変換する

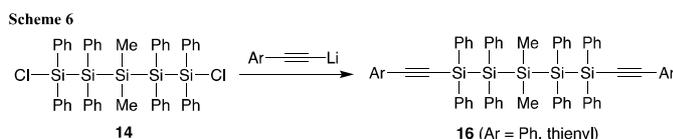


(Scheme 5)。これらケイ素鎖末端に H, Cl 原子を有するオリゴシラン **13**, **14** に対して、電子供与基(D)および電子求引基(W)を有する芳香環の導入をおこなう。これによりドナーとアクセプターをオリゴシラニル基で架橋した Donor-Acceptor 型分子 **15** を構築する。

4. 研究成果

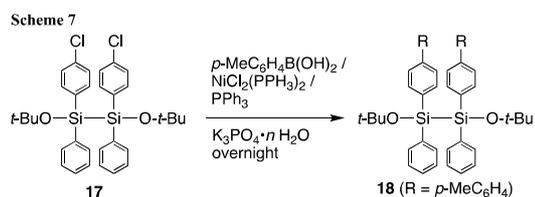
(4-1)本研究者がおこなってきた[2-(*tert*-ブトキシ)ジシラニル]リチウム **3** の生成と反応の知見をもとにケイ素鎖をさらに一つ伸ばした[3-(*tert*-ブトキシ)トリシラニル]リチウム **9** の開発をおこなった。その結果、クロロトリシラン **10** とリチウムナフタレニドとの反応、およびスタンニルトリシラン **11** と *n*-ブチルリチウムとの反応により、[3-(*tert*-ブトキシ)トリシラニル]リチウム **9** の調製に成功した (Scheme 3)。また、このトリシラニルリチウム **9** を用いてヘプタシラン **12** およびオクタシラン **12** ($n = 1, 2$) の合成に成功した (Scheme 4)。さらにオリゴシラン **5** の *tert*-ブトキシ基を DIBAL-H を用いて還元することでジヒドロオリゴシラン **13** を得た。パラジウム触媒存在下、**13** を四塩化炭素と加熱還流することで、ジクロロオリゴシラン **14** を得た。さらにオリゴシラン類の UV-vis スペクトル測定を行い、シグマ共役の拡張に伴う極大吸収波長の鎖長依存性を観測した。また、これらオリゴシラン類の DFT 計算をおこない最適化構造を得た。この最適化構造をもとに TD-DFT 計算をおこなった。その結果、実測の UV-vis スペクトルと TD-DFT 計算による計算値との間でよい一致が見られた。

(4-2)ジクロロペンタシラン **14** とリチウムアリアルアセチリドとの反応により、ジ(アリアルエチニル)ペンタシラン **16** を合成した (Scheme 6)。ア

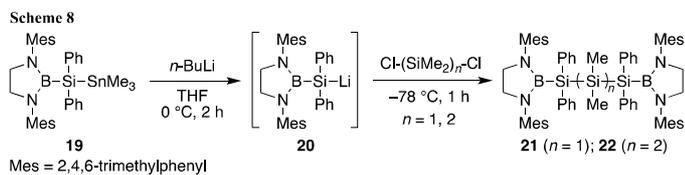


リアル部分としてはフェニル基およびチオフェンを用いた。紫外可視吸収スペクトルの結果から、オリゴシラン部分のシグマ共役とアリアルエチニル部位のパイ共役との間に新たな共役が発現していることがわかった。オリゴシランの DFT および TD-DFT 計算の結果はこれを支持した。

(4-3)フェニルオリゴシランの表面修飾のモデル反応を検討した。フェニル基上のパラ位に塩素原子を有するジシラン **17** を合成し、遷移金属触媒を用いたクロスカップリング反応を検討した (Scheme 7)。その結果、Ni 触媒を用いることで非対称ジシランとフェニルボロン酸とのカップリング反応が進行し、ビフェニル基を有するジシラン **18** を得ることに成功した。



(4-4) 求核的ケイ素-ホウ素ユニットとして、ホウ素原子置換シリルリチウムの合成法を検討した。その結果、窒素原子上に嵩高い Mes 基を有



するポリルシリルスタナン **19** にブチルリチウムを作用させると、スズ-リチウム交換反応が進行し、ポリルシリルリチウム **20** が生成することを見出した。ポリルシリルリチウム **20** とジクロロシラン、ジクロロジシランとの反応により、それぞれ末端にホウ素原子置換基を有するトリシラン **21** ($n = 1$) およびテトラシラン **22** ($n = 2$) の合成に成功した (Scheme 8)。これらの紫外-可視吸収スペクトルを測定し、興味深いスペクトルを観測した。その由来を TD-DFT 計算により明らかにした。

以上のように本研究者は、末端に官能基を有するオリゴシランの合成法の開発、ケイ素原子上の官能基の変換反応、共役系の拡張、DFT による電子構造の解明について、新しい知見を得ることができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Junpei Shimada, Atsushi Tani, Chihiro Hanazato, Takashi Masuyama, Yohsuke Yamamoto, Atsushi Kawachi	4. 巻 7
2. 論文標題 Synthesis of B/Si Bidentate Lewis Acids, o-(Fluorosilyl)borylbenzenes and o-(Difluorosilyl)borylbenzenes, and Their Fluoride Ion Affinities	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 30939-30953
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsomega.2c02775	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 Takumi Matsuo, Tatsuya Yamaguchi, Tomoki Hirohata, Masaaki Nakamoto, Yohsuke Yamamoto, Yutaka Maeda, and Atsushi Kawachi	4. 巻 2021
2. 論文標題 Synthesis of Alkoxy-Substituted Oligosilanes using [-(Alkoxy)disilanyl]lithium	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 European Journal of Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 4096-4102
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/ejic.202100668	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13件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 田中睦月, 河内敦
2. 発表標題 ケイ素上に官能基を有するシリルジメチルボランの合成と光物性
3. 学会等名 第33回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 分目瑞希, 山口達也, 河内敦
2. 発表標題 [(アルコキシ)オリゴシラニル]リチウムを用いたオリゴシランの合成とケイ素鎖への置換基導入
3. 学会等名 第50回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 津ヶ谷真唯, 野口香織, 河内敦
2. 発表標題 バルビエ反応による1-シラ-3-シクロヘキセン骨格の構築
3. 学会等名 第50回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 分目瑞希, 河内敦
2. 発表標題 オリゴシラン末端へのアルキニル基の導入
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 角石凱, 河内敦
2. 発表標題 ベンゾジアザボロラニル基を有するシリルリチウムの合成研究
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 野口香織, 津ヶ谷真唯, 河内敦
2. 発表標題 バルビエ反応による六員環シラサイクル骨格の構築
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 小和田雄太, 河内敦
2. 発表標題 ホウ素置換シリルリチウムの合成, 反応および構造
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 小和田雄太, 河内敦
2. 発表標題 ホウ素置換シリルリチウムを用いたホウ素置換オリゴシランの合成
3. 学会等名 第33回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田中睦月, 河内敦
2. 発表標題 ケイ素原子上に官能基を有するシリルジアリールボランの合成と光物性
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小和田雄太, 河内敦
2. 発表標題 ホウ素置換シリルリチウムを用いたホウ素置換オリゴシランの合成
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山口達也, 河内敦
2. 発表標題 [3-(アルコキシ)トリシラニル]リチウムの合成とオリゴシラン合成への応用
3. 学会等名 第48回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大場明, 河内敦
2. 発表標題 キレート型アルコキシ脱離基を有するモノシランおよびジシランの反応
3. 学会等名 第48回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐野嘉彦, 細川さとみ, 河内敦
2. 発表標題 スズ-リチウム交換反応を用いたフッ素置換シリルリチウムの合成
3. 学会等名 第48回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

河内敦研究室
<https://yuten-lab.ws.hosei.ac.jp/top/>

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
---------	---------