

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月23日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21350023

研究課題名（和文） 高周期典型元素をスピン中心とする常磁性化学種に関する研究

研究課題名（英文） Studies on Paramagnetic Species of Heavier Main Group Elements

研究代表者

一戸 雅聡（ICHINOHE MASAOKI）

筑波大学・数理物質系・准教授

研究者番号：90271858

研究成果の概要（和文）：ベンゼンの1,3位および1,3,5位に2つまたは3つのケイ素ラジカル中心を集積した分子の合成、単離に成功し、単結晶X線結晶構造解析により分子構造を決定すると共に、それぞれ基底3重項、基底4重項分子であることを明らかにした。また、環状ジアミノカルベン配位ケイ素2価化学種の1電子酸化により対応するカチオンラジカル種の合成、単離、構造解析にも成功した。

研究成果の概要（英文）：We succeeded synthesizing and isolating of stable multiplet oligo(silyl radical)s which have two and three silyl radical moieties on 1,3-positions and 1,3,5-positions of benzene ring, respectively. The molecular structures of oligo(silyl radical)s were determined by X-ray crystallography. Furthermore, we also synthesized the silylene cation radicals stabilized by cyclic diaminocarbene coordination, and their molecular structures were determined by X-ray crystallography.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合 計
2009 年度	10,100,000	3,030,000	13,130,000
2010 年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2011 年度	2,700,000	810,000	3,510,000
年度			
年度			
総 計	15,300,000	4,590,000	19,890,000

研究分野：有機化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：有機典型元素化学・構造有機化学・常磁性化学種・多重項化学種

## 1. 研究開始当初の背景

不対電子を持つ常磁性化学種は、スピンを持つ化学種としての特異な物性や反応性を示すことから基礎的観点においてはその構造や化学的性質に興味を持たれ研究されている化学種である。また、複数のスピン中心を持つ化学種に関しては、スピン間相互作用や分子のスピン多重度などに興味を持たれ、炭素、酸素、窒素などの第2周期元素をスピン中心とする安定ラジカルを集積した分子も数多く合成されており、高スピン化を目的

とした分子設計指針なども概ね確立されている。

一方、本研究で研究対象とした高周期典型元素をスピン中心とする常磁性化学種に関しても古くから反応性中間体としての存在が認識され、常磁性共鳴スペクトルなどの分光学的観測も行われてきたが、安定な化学種として単離することを目的とした研究が行われるようになったのはごく最近である。研究代表者らは2001年に単離可能な高周期14族元素であるケイ素をスピン中心とする常

磁性分子「シクロテトラシレニルラジカル」の合成に成功した。その後、種々の中性、イオン性ケイ素ラジカル種の合成にも成功し、その構造や物性、反応性に関する研究を進めてきたが、スピン中心を一つだけ有するモノラジカル種に限られていた。

## 2. 研究の目的

高周期典型元素は、化学結合やスピンを担う最外殻 s 軌道、p 軌道のサイズが炭素、窒素、酸素などの第 2 周期典型元素のそれより大きい。例えば同じ連結子に第 2 周期典型元素ラジカルを導入した場合と第 3 周期以降の高周期典型元素ラジカルを導入した場合では、スピン間相互作用の大きさや分子のスピン多重度が異なることも予想される。

本研究では、研究代表者らの研究グループで合成法を確立しつつあるケイ素ラジカル（シリルラジカル）を複数個導入した分子の合成、構造、スピン間相互作用と分子のスピン多重度の解明を目的とした。

また、関連するシリルラジカル種の新規合成も検討し、構造、化学的性質の解明にも取り組んだ。

## 3. 研究の方法

これまでのモノ（シリルラジカル）種に関する研究を踏まえ、シリルラジカル同士のカップリングを抑制するための嵩高い置換基を導入したシリルラジカル部位を、炭素ラジカル集積分子の連結子として古くから研究されているベンゼン環を用いて集積した分子を設計した（図 1）。対応するヨードシリル誘導体の還元的脱ヨウ素化反応による合成を試み、得られるオリゴ（シリルラジカル）の分子構造を単結晶 X 線結晶構造解析により明らかにすると共に、各種分光学的測定からスピン間相互作用、スピン多重度の検討を行った。

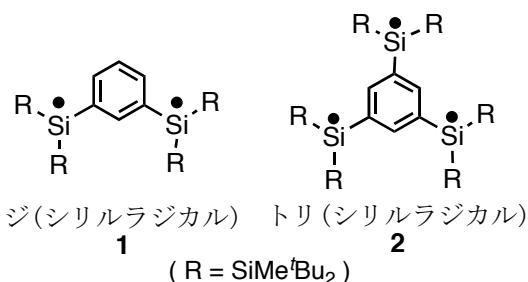


図 1. 本研究における目的分子

## 4. 研究成果

(1) ベンゼン環の 1,3 位、1,3,5 位にシリルラジカルを連結したオリゴ（シリルラジカル）種に関する研究

対応するオリゴ（ヨードシリル）ベンゼン（3, 4）を THF 溶媒中、2 または 3 当量の KC<sub>8</sub> と反応させ、副生する無機塩を濾別後、炭

化水素溶媒からの再結晶によりジ（シリルラジカル）1、トリ（シリルラジカル）2 を橙色結晶として単離することに成功し（図 2）、単結晶 X 線結晶構造解析によりそれらの分子構造を決定した（図 3, 4）。

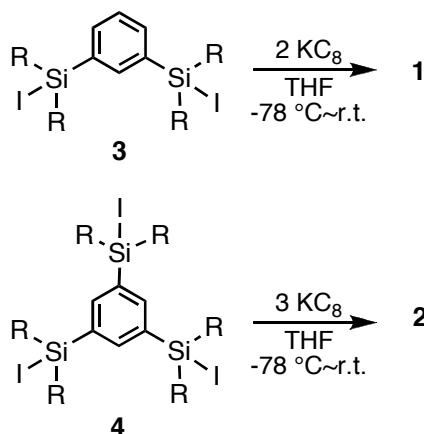


図 2. オリゴ(シリルラジカル) 1, 2 の合成

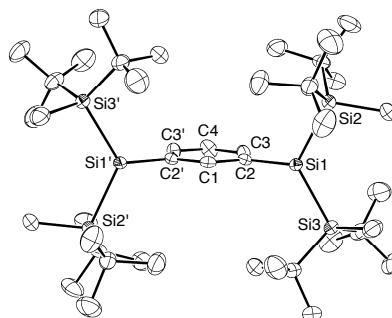


図 3. 1,3-ジ（シリルラジカル）1 の分子構造

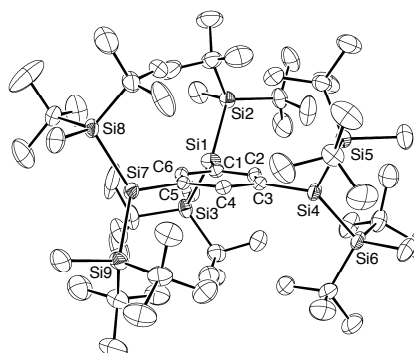


図 4. 1,3,5-トリ(シリルラジカル) 2 の分子構造

1,3-ジ（シリルラジカル）1、1,3,5-トリ（シリルラジカル）2 共にシリルラジカル中心となる 3 配位ケイ素（1 においては Si1, Si1'、2 においては Si1, Si4, Si7）は平面 3 配位構造をとり、この平面が連結子である中央のベンゼン環に対して大きく捻れた配座で結合している（1 においては 88 度、2 においては

62-70 度)。即ち、ラジカルケイ素上の p 軌道とベンゼン環  $\pi$  軌道が捻れた配座となっており、ケイ素ラジカルとベンゼン環との  $\pi$  共役は発現しない構造であり、ベンゼン環炭素-炭素結合に結合交替は発現していない。以上の構造的特徴から、オリゴ（シリルラジカル）**1**, **2** は複数のシリルラジカルがベンゼン環で連結された分子であることが分かった。

5~80 K における常磁性共鳴スペクトルにおいて、1,3-ジ（シリルラジカル）**1**、1,3,5-トリ（シリルラジカル）**2** 共に多重項種特有のシグナルが観測され、その強度の温度依存性から **1** は基底 3 重項種、**2** は基底 4 重項種であることが分かった。

(2) 環状ジアミノカルベン配位ケイ素 2 価化学種カチオンラジカルに関する研究

最近、研究代表者らは環状ジアミノカルベン（以下 NHC）の配位安定化を利用してシリル置換シリレン（シリル置換ケイ素 2 価化学種）**5** の合成に成功した。**5** は中心の 3 配位ケイ素上に非共有電子対を有し、フリーな 3 配位シリルアニオン種と等電子構造を持つ（図 6）。既に、研究代表者らはシリルアニオン種の 1 電子酸化によるシリルラジカル種の合成法を確立しており、**5** の 1 電子酸化による NHC で配位安定化されたシリレンカチオンラジカルの合成を検討した。

ベンゼン中、NHC で配位安定化されたシリレン**5** とトリフェニルメチリウム塩を反応させると反応溶液は速やかに 2 層に分離し、イオン種が含まれる下層を取り出しトルエンで洗浄後、ヘキサフルオロベンゼンから再結晶することにより NHC で配位安定化されたシリレンカチオンラジカル**5<sup>+</sup>**を  $\text{Ar}_4\text{B}^-$  塩 ( $\text{Ar} = \text{C}_6\text{F}_4\text{-}p\text{-SiMe}_2\text{tBu}$ ) として得ることに成功し（図 5）、単結晶 X 線構造解析で分子構造を決定した（図 7）。

NHC で配位安定化されたシリレンカチオンラジカル**5<sup>+</sup>**の 3 配位ケイ素  $\text{Si1}$  は平面 3 配位構造である。前駆体である中性の**5**の 3 配位ケイ素が非平面化していたのとは対照的な構造である。

NHC で配位安定化されたシリレンカチオ

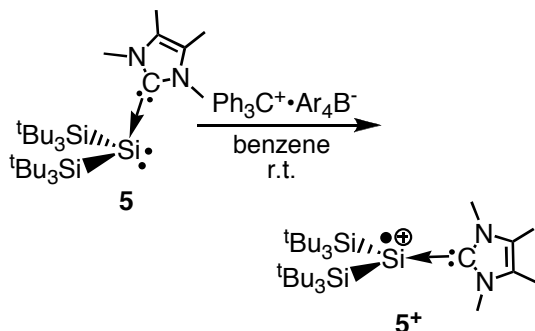


図 5. NHC で配位安定化されたシリレンカチオンラジカル**5<sup>+</sup>**の合成

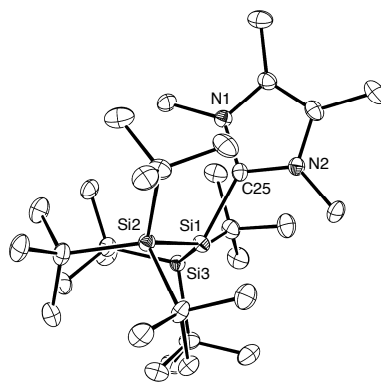


図 6. NHC で配位安定化されたシリレン**5**の分子構造

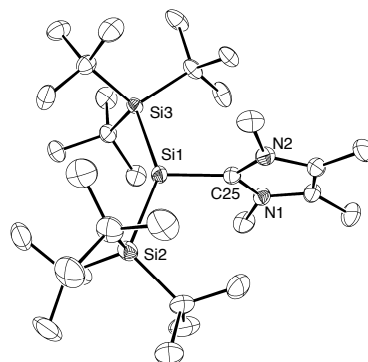


図 7. NHC で配位安定化されたシリレンカチオンラジカル**5<sup>+</sup>**の分子構造（対アニオンは省略）

ンラジカル**5<sup>+</sup>**の電子構造を理解するため、前駆体**5**と共に理論計算を行った。その結果、NHC で配位安定化されたシリレン**5**は双性イオン型のイミダゾリウム置換シリルアニオン、NHC で配位安定化されたシリレンカチオンラジカル**5<sup>+</sup>**はイミダゾリウム置換シリルラジカルの寄与が大きいことが示唆された（図 8）。

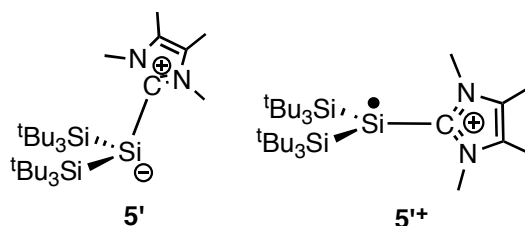


図 8. NHC で配位安定化されたシリレン**5**およびそのカチオンラジカル**5<sup>+</sup>**の電子構造

(3)  $\text{Si}_2\text{N}_2$  4 員環ピラジカロイドに関する研究  
研究代表者らは、本研究課題とは独立にケイ素-ケイ素三重結合化合物ジシリンの反応性に関する研究を行っているが、その中でジシリン**6**とアゾアレーンの反応で得られる  $\text{Si}_2\text{N}_2$  4 員環化合物が対角に位置するケイ素

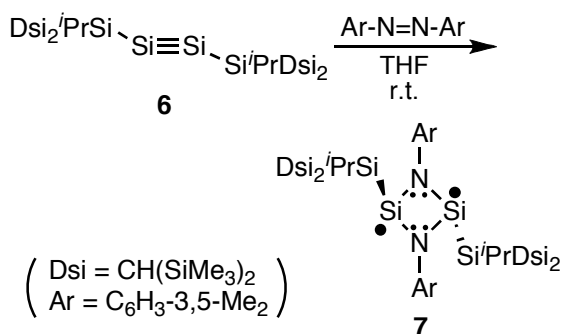


図9. Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub> 4員環ビラジカロイド7の合成

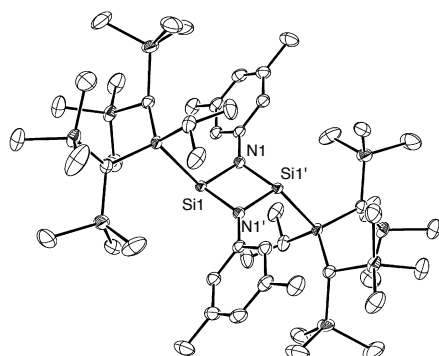


図10. Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub> 4員環ビラジカロイド7の分子構造

上に形式的に不對電子を持つ1重項ビラジカロイド化合物であることを見出した。

THF中、ジシリル6に1当量のシスまたはトランスアゾアレーンを作用させるとSi<sub>2</sub>N<sub>2</sub> 4員環化合物7が得られ(図9)、その分子構造は単結晶X線構造解析で決定した(図10)。7は折れ曲がりの無い平面4員環構造をとり、環内ケイ素(Si1, Si1')上の置換基は4員環平面から上下に配向したトランス配置であり、Si1, Si1'はピラミッド化した3配位である。一方、環内窒素(N1, N1')はシリル置換アミン特有の平面3配位である。環内Si1-N1 [1.758(3) Å]、Si1-N1' [1.756(3) Å]は一般的なSi-N単結合長の範囲内にあり、Si-N間の多重結合性は強くは認められない。また、Si1...Si1'原子間距離[2.618(2) Å]は一般的なSi-Si単結合より明らかに長い。7の電子状態を理解するために行った理論計算の結果、最高占有軌道はSi1, Si1'上に存在する擬π\*軌道でαスピン、βスピンの2電子を収容していることから、形式的に不對電子がSi1, Si1'上に存在しながらも1重項分子であるビラジカロイドであることが分かった。また、反応性に関する研究から7が閉殻分子としての性質と開殻分子としての性質を併せ持つことを示すことも明らかにした。

## 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15件)

- ① Access to a Stable Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub> 4-Membered Ring with Non-Kekulé Singlet Biradical Character from a Disilyne. K. Takeuchi, M. Ichinohe, and A. Sekiguchi, *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 5773-5775 (2011). DOI 10.1021/ja2059846 (査読有)
- ② Isolable *p*- and *m*-[(*t*Bu<sub>2</sub>MeSi)<sub>2</sub>Si]<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>: Disilaquinodimethane vs. Triplet Bis(silyl radical). T. Nozawa, M. Nagata, M. Ichinohe, and A. Sekiguchi, *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 5773- 5775 (2011). DOI 10.1021/ja2014746 (査読有)
- ③ An Isolable NHC-stabilized Silylene Radical Cation: Synthesis and Structural Characterization. H. Tanaka, M. Ichinohe, and A. Sekiguchi, *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 5540-5543 (2011). DOI 10.1021/ja301180v (査読有)
- ④ Synthesis and Striking Reactivity of an Isolable Tetrasilyl-substituted Trisilaallene. H. Tanaka, M. Ichinohe, and A. Sekiguchi, *Organometallics*, **2011**, 30, 3475- 3478. DOI 10.1021/om200405e (査読有)
- ⑤ Synthesis of a low-bandgap polymer bearing side groups containing phenoxy radicals, Y. Innami, R. H. L. Kiebooms, T. Koyano, M. Ichinohe, S. Ohkawa, K. Kawabata, M. Kawamatsu, K. Matsuishi, H. Goto, *Journal of Materials Science*, **46**, 6556-6562 (2011). DOI 10.1007/s10853-011-5602-9 (査読有)
- ⑥ Unsymmetrically Substituted Disilyne Dsi<sub>2</sub>iPrSi-Si≡Si-SiNpDsi<sub>2</sub>(Np = CH<sub>2</sub>*t*Bu): Synthesis and Characterization, Y. Murata, M. Ichinohe, and A. Sekiguchi, *Journal of the American Chemical Society*, **132**, 16768-16770 (2010). DOI 10.1021/ja1091744 (査読有)
- ⑦ A Reactivity of the Disilyne RSi≡SiR (R = SiPr[CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>) toward Bis(silylcyanide) Forming a 1,4-Diaza-2,3-disilabenzene Analogue, K. Takeuchi, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, J.-D. Guo, and S. Nagase, *Journal of Physical Organic Chemistry*, **23**, 390-394 (2010). DOI 10.1002/poc.1617 (査読有)
- ⑧ Interaction of π-Bonds of the Silicon-Silicon Triple Bond with Alkali Metals: An Isolable Anion Radical upon Reduction of a Disilyne. A. Sekiguchi, R. Kinjo, and M. Ichinohe, *Synthetic Metals (Special Issue: Super-Hierarchical Structure Synthetic Metals)*, **159**,

〔学会発表〕(計 60 件)

- ① 田中 裕明, 一戸 雅聡, 関口 章, N-ヘテロ環カルベンによって安定化されたシリレンラジカルカチオン:合成、構造、及び性質, 第 38 回有機典型元素化学討論会, 2011 年 12 月 9 日, 石川県立音楽堂邦楽ホール (石川県).
- ② 平 加奈子, 一戸 雅聡, 関口 章, アリール基及びアミノ基を導入した単離可能なシリルラジカルの合成、構造、及び反応性, 第 22 回基礎有機化学討論会, 2011 年 9 月 22 日, つくば国際会議場 (茨城県).
- ③ 野澤 竹志, 一戸 雅聡, 関口 章, シリルラジカル集積分子の合成、構造、及び性質, 第 22 回基礎有機化学討論会, 2011 年 9 月 21 日, つくば国際会議場 (茨城県).
- ④ 竹内 勝彦, 一戸 雅聡, 関口 章, ジシリルとアゾベンゼンとの反応による  $\text{Si}_2\text{N}_2$  四員環ビラジカロイド化合物の合成, 第 22 回基礎有機化学討論会, 2011 年 9 月 21 日, つくば国際会議場 (茨城県).
- ⑤ 野澤 竹志, 一戸 雅聡, 関口 章, 高スピロオリゴ(シリルラジカル)の合成、構造、及び物性, 第 58 回 有機金属化学討論会, 2011 年 9 月 9 日, 名古屋大学東山キャンパス (愛知県).
- ⑥ K. Takeuchi, M. Ichinohe, and A. Sekiguchi, Syntheses of  $\text{Si}_2\text{N}_2$  4-Membered Ring Biradicaloids by the Reaction of Disilyne with Azobenzenes. The 16th International Symposium on Organosilicon Chemistry (ISOSXVI), 2011 年 8 月 16 日, Hamilton (Canada).
- ⑦ T. Nozawa, M. Ichinohe, and A. Sekiguchi, Synthesis and Structure of First Isolable Oligo(silyl radical)s Bridged by a Benzene Ring. The 16th International Symposium on Organosilicon Chemistry (ISOSXVI), 2011 年 8 月 16 日, Hamilton (Canada).
- ⑧ 野澤 竹志, 一戸 雅聡, 関口 章, ベンゼン環をスペーサーとするビス及びトリス(シリルラジカル)の合成、構造、及びスピロ状態の解明, 第 37 回有機典型元素化学討論会, 2010 年 11 月 25 日, 室蘭市民会館 (北海道).
- ⑨ M. Ichinohe, T. Nozawa, M. Nagata, and A. Sekiguchi, Synthesis, Structure and Reactivity of Meta- and Para-Disilaquinodimethanes. 3rd Asian Silicon Symposium (ASiS III), 2010 年 10 月 19 日, Hangzhou (China).
- ⑩ 野澤 竹志, 永田 美千代, 一戸 雅聡, 関口 章, フェニレン基をスペーサーとするビス(シリルラジカル)種の合成、構造、及

び物性, 第 36 回有機典型元素化学討論会, 2009 年 12 月 11 日, とりぎん文化会館 (鳥取県).

- ⑪ 一戸 雅聡, 野澤 竹志, 永田 美千代, 関口 章, meta-及び para-ジシラキノジメタンの合成、構造、及び反応性, 第 56 回有機金属化学討論会, 2009 年 9 月 11 日, 同志社今出川キャンパス (京都府).

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chem.tsukuba.ac.jp/sekiguch/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

一戸 雅聡 (ICHINOHE MASAOKI)

筑波大学・数理物質系・准教授

研究者番号: 9 0 2 7 1 8 5 8

### (2) 連携研究者

関口 章 (SEKIGUCHI AKIRA)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号: 9 0 1 4 3 1 6 4