

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 20 日現在

機関番号：12102
 研究種目：挑戦的萌芽研究
 研究期間：2011～2012
 課題番号：23655027
 研究課題名（和文）酸化還元機能を有する安定な有機高周期典型元素ポリラジカルの合成とその応用
 研究課題名（英文）Stable Polyradicals of the Heavy Group 14 Elements with Oxidation-Reduction System and Its Application
 研究代表者
 関口 章 (SEKIGUCHI AKIRA)
 筑波大学・数理物質系・教授
 研究者番号：90143164

研究成果の概要（和文）：中心元素が高周期 14 族元素からなるラジカルを安定に合成し、その酸化・還元特性を明らかにした。また、単一分子内に複数のスピン中心を持つポリラジカルとしてフェニレン架橋ビス（シリル）ラジカルの合成に成功した。パラ体が基底一重項のキノイド構造を持つものに対し、メタ体が高スピン基底三重項状態を持つことを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：The stable free radicals on the heavier group 14 elements (Si, Ge, Sn) were studied by UV-photoelectron spectroscopy and cyclic voltammetry, in order to determine their redox properties. Isomeric *para*- and *meta*-disilaquinodimethanes were synthesized and characterized; the *para*-isomer was shown to possess a singlet ground state with a closed-shell quinoid form, whereas the *meta*-isomer was shown to manifest a robust triplet ground state.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

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：安定ラジカル、EPR スペクトル、高スピン分子、酸化還元機能、電子状態、有機高周期典型元素、X線結晶構造解析

1. 研究開始当初の背景

金属や無機化合物が持つ伝導性や磁性を、加工性や操作性の点で優れた有機分子で実現しようとする研究が精力的に行われており、伝導性有機高分子材料や有機 EL デバイスのように電気伝導性材料は実用化にも至っている。また、鉄、コバルト、ニッケルに代表される磁性材料を有機化合物で達成しようとする試みも行われており、安定有機常磁性分子の合成や分子配列制御に関する検討が行われ、純有機強磁性体の合成が達成されている。有機強磁性体材料におけるスピン中心として、炭素、窒素、酸素などの第二周期元素がよく用いられるが、研究代表者はスピン中心として、ケイ素、ゲルマニウム、ス

ズなどの有機高周期典型元素ラジカルを用いることで有機磁性材料開発の幅を格段に広げることができると考えた。すなわち、従来の第二周期元素の組み合わせだけでは不対電子が収容される軌道のサイズや準位は似通ったものに限定されてしまい、機能性磁性材料への応用に制限がある。一方で、有機高周期典型元素からなるラジカルは軌道の準位やサイズ等が第二周期元素とは本質的に異なるため、その構造、性質を系統的に理解する事で、新規磁性材料設計の指針が得られると考えられる。研究代表者は、有機高周期典型元素をスピン中心に持つ常磁性分子として「シクロテトラシレニルラジカル」や「単核のゲルマニウムラジカルやスズラジ

なケイ素、ゲルマニウム、スズラジカルは光電子スペクトルの測定から 6.15 eV (**1a**), 6.0 eV (**1b**), 5.8 eV (**1c**) と極めて低いイオン化ポテンシャルを有することを明らかにした。シララジカル **1a** のサイクリックボルタンメトリーの測定から還元電位は -1.56 V と容易に還元されやすく、また、可逆性があることを明らかにした。しかし、酸化側はこの条件下での測定で非可逆的であった。また、ケイ素ラジカル、ゲルマニウムラジカルやスズラジカルが化学的な化学反応によってカチオン、中性ラジカル、アニオン間の相互変換を自由に行うことができる可逆的な酸化・還元機能を持つことを明らかにした。

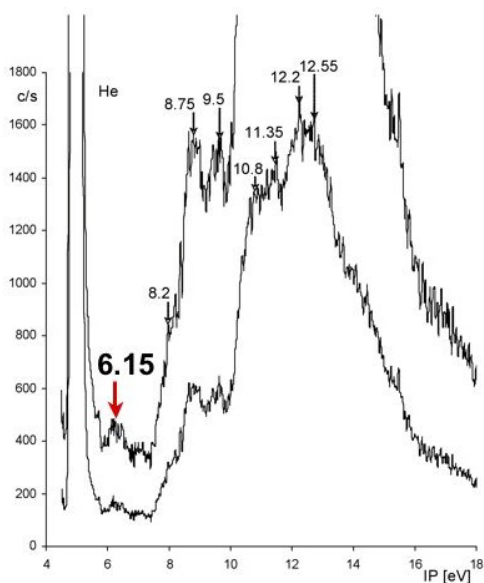


図2 シララジカル **1a** の光電子スペクトル

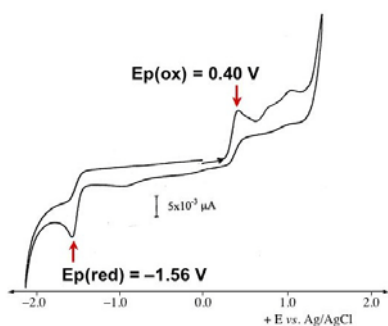


図3 シララジカル **1a** の還元ポテンシャル

高周期類縁体であるシララジカルについては、ピラジカル種の合成例だけでなく観測例すら報告されていなかった。しかし、ベンゼン環のパラ位で二つのシララジカル中心を連結したパラジシラキノジメタン**2**の合成と構造解析を達成することができた。パラ体**2**は紫色の結晶でベンゼン環のπ系とケ

イ素上の 3p 軌道とが共役可能な平面構造をしており、環外 Si-C 結合長に二重結合性が見られ、さらに炭素六員間には結合交替が見られた。このように、パラ体**2**はビス(シララジカル)ではなくジシラキノジメタンとしての構造的特徴を持つことから、炭素の系と同様に基底一重項状態を持つことが分かった。

一方、メタフェニレン架橋体**3**は黄色の結晶でパラ体のようなケクレ構造を描くことができないために基底三重項状態を持つことが予想される。これまでに、高周期 14 族元素をラジカル中心を持つ基底三重項ピラジカル種の合成例はなく、メタ体は含高周期元素ラジカルを化学を発展させる上で非常に重要な化学種である。

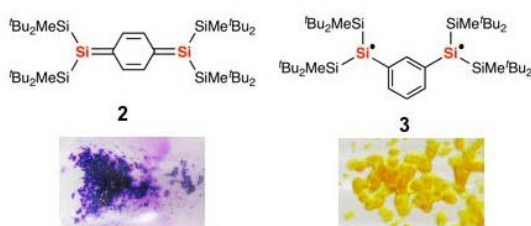


図4 パラジシラキノジメタン **2** とフェニレン架橋体 **3** の構造と結晶

メタ体**3**は二つの平面三配位ケイ素を持っている。また、ベンゼンのπ系とラジカル中心の収容されたケイ素 3p 軌道が直交し、共役をとり得ない構造をしていた。一方、パラ体も二つの平面三配位ケイ素を持つものの、ベンゼンπ系とケイ素 3p 軌道が共役可能な平面構造をしておりねじれ角はわずか 12° と、

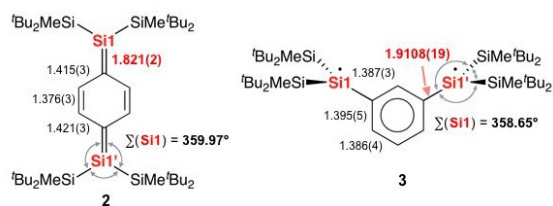


図5 パラジシラキノジメタン **2** とフェニレン架橋体 **3** の分子構造の比較

両者の構造は明らかに異なっていた。メタ体**3**のラジカル中心ケイ素周りの結合角の和は 358.65° であり、中心ケイ素周りの結合長に着目すると、**3**の Si-C(Ar) 結合長 $1.9108(19) \text{ \AA}$ は一般的な Si-C(Ar) 結合長 1.89 \AA より長い。以上の構造的特徴から、ラジカル中心の生成により中心ケイ素原子の混成が sp^3 から sp^2 に変化しており、不対電子は p 性の高い軌道に収容されていることが分かる。また、六員環内の C-C 結合に結合交替は見られず、完全なベンゼン環構造が保持さ

れていることから、メタ体 **3** は非ケクレ型のビス(シリルラジカル)であり、基底三重項状態を持つと推定される。

一方、パラ体 **2** の Si-C(Ar) 結合長 1.821 Å は Si-C(Ar) 単結合長 (1.89 Å) より明らかに短縮化しており、単結合長と二重結合長 (1.70–1.78 Å) の中間の値を示した。また炭素六員間に結合交替が見られることから、閉殻のジシラキノジメタン構造を持つ。

3-メチルペンタン中 60 K において測定したメタビス(シリルラジカル) **3** の EPR スペクトルは、 $\Delta m_s = 1$ の吸収がスピン間相互作用によるゼロ磁場分裂を伴って観測された。また、167.4 mT には三重項特有の $\Delta m_s = 2$ の禁制遷移を観測した。60 K から 4 K の温度領域においてこの禁制遷移のシグナル強度を測定すると、強度が温度の逆数に比例するキュリー則にしたがったことから、メタ体 **3** が基底三重項状態を持つことを明らかにした。メタ体 **3** は、高周期 14 族元素からなる初めての三重項ビラジカル種であり、高周期元素ラジカルもメタフェニレン架橋により高スピン状態をとり得ることが示された。

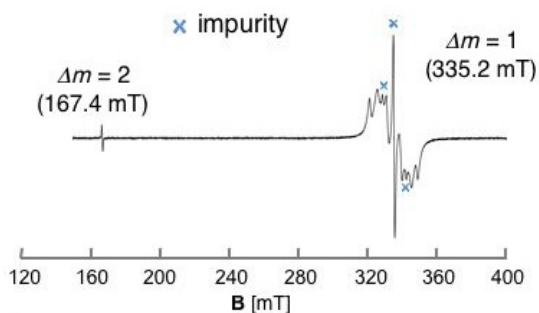


図6 シリルラジカル **3** の EPR スペクトル

分子内に複数のラジカル中心を持つオリゴシリルラジカルを初めて合成・構造解析したことは、高周期元素ラジカルの化学において重要な知見を与える研究成果を得ることができた。

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5件)

- ① M. Asay, A. Sekiguchi, Recent Developments in the Reactivity of Stable Disilynes. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **85**, 1245-1261 (2012). doi:10.1246/bcsj.20120212 (査読有)
- ② H. Tanaka, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, An Isolable NHC-stabilized Silylene Radical Cation: Synthesis and Structural

Characterization. *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 5540-5543 (2012). doi.org/10.1021/ja301180v (査読有)

- ③ T. Yamaguchi, M. Asay, A. Sekiguchi, $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{PrSi}(\text{NHC})\text{Si}=\text{Si}(\text{Me})\text{Si}^+\text{Pr}[\text{C}(\text{H}(\text{SiMe}_3)_2)_2]^\dagger$: A Molecule with Disilynyl Cation Character. *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 836-839 (2012). doi.org/10.1021/ja210669n. (査読有)
- ④ K. Takeuchi, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, Access to a Stable Si_2N_2 4-Membered Ring with Non-Kekulé Singlet Biradical Character from a Disilyne. *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 12478-12481 (2011). doi.org/10.1021/ja2059846. (査読有)
- ⑤ T. Nozawa, M. Nagata, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, Isolable *p*- and *m*- $[(\text{Bu}_2\text{MeSi})_2\text{Si}]_2\text{C}_6\text{H}_4$: Disilaquinodimethane vs. Triplet Bis(silyl radical). *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 5773-5775 (2011). doi.org/10.1021/ja2014746. (査読有)

[学会発表] (計16件)

- ① 丸山 仁・中野 秀之・中本 真晃・関口章, "高周期 14 族元素ラジカル化合物の電気化学特性とその応用", 第 93 回春期年会, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2013 年 3 月 25 日.
- ② 関口章, "ラジカル化学のフロンティア: 安定なケイ素、ゲルマニウム、スズラジカルの創製と機能", 第 93 回春期年会, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2013 年 3 月 22 日.
- ③ 関口章, "低配位有機ケイ素化合物の創製研究と機能化", Wako 有機合成化学セミナー, 品川グランドセントラルタワー, 東京, 2012 年 11 月 1 日.
- ④ T. Nozawa, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, "Synthesis, Structure, and Properties of Si-centered Biradical Connected by Disilane Unit", 4th Asian Silicon Symposium (ASiS-4), October 22, 2012, Tsukuba, Japan.
- ⑤ 野澤 竹志・一戸 雅聡・関口章, "ケイ素鎖によって連結されたケイ素ビラジカル種の合成、構造、及び物性", 第 59 回 有機金属化学討論会, 大阪大学吹田キャンパス, 大阪, 2012 年 9 月 14 日.
- ⑥ 関口章, "安定な高周期 14 族元素ラジカル

の合成とその応用", 平成 24 年度 TIMS 研究交流会講演会, 筑波大学総合研究 B 棟, つくば, 2012 年 6 月 2 日.

- ⑦ 平加奈子・一戸雅聡・関口章, "アリール基を有する新規な安定シリルラジカル種の合成、構造、及び反応性", 2011 年 10 月第 92 回春期年会, 慶應義塾大学日吉キャンパス, 横浜, 2012 年 3 月 27 日
- ⑧ 野澤竹志・一戸雅聡・関口章, "テトラシラン-1,4-ジイル: ジシラン鎖で連結されたケイ素ピラジカル種の合成、構造、及び性質", 2011 年 10 月第 92 回春期年会, 慶應義塾大学日吉キャンパス, 横浜, 2012 年 3 月 27 日.
- ⑨ 平加奈子・一戸雅聡・関口章, "アリール基及びアミノ基置換安定シリルラジカルの合成、構造、及び反応性", 第 15 回ケイ素化学協会シンポジウム, シーパル須磨, 神戸, 2011 年 10 月 21 日.
- ⑩ 田中裕明・一戸雅聡・関口章, "NHC によって安定化されたシリレンラジカルカチオンの合成と性質", 第 15 回ケイ素化学協会シンポジウム, シーパル須磨, 神戸, 2011 年 10 月 21 日.
- ⑪ 竹内 勝彦・一戸 雅聡・関口章, "ジシリンとアゾベンゼンとの反応による Si₂N₂ 四員環ピラジカロイド化合物の合成", 第 22 回基礎有機化学討論会, つくば国際会議場, つくば, 2011 年 9 月 22 日.
- ⑫ 野澤竹志・永田美千代・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, つくば国際会議場, つくば, 2011 年 9 月 21 日.
- ⑬ 野澤竹志・一戸雅聡・関口章, "高スピンオリゴ(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, 名古屋大学東山キャンパス, 名古屋, 2011 年 9 月 9 日.
- ⑭ T. Nozawa, M. Nagata, M. Ichinohe, 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), August 16, 2011, Hamilton, Ontario, Canada.
- ⑮ K. Takeuchi, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, "Syntheses of Si₂N₂ 4-Membered Ring Biradicaloids by the Reaction of Disilyne

with Azobenzenes", The 16th International Symposium on Organosilicon Chemistry (ISOSXVI), August 16, 2011, Hamilton, Ontario, Canada

- ⑯ B. Tumanskii, D. Sheberla, D. Bravo-Zhivotovskii, G Molev, V. Molev, V. Ya. Lee, K. Tekamah, A. Sekiguchi, Y. Apeloig "Electronic Structure of Bis(silyl)carbon-, Bis(silyl)silicon- and Bis(silyl)germanium-Centered Radicals (R₃Si)₂XE. (E = C, Si, Ge; X = H, OH, Re(CO), F): EPR and DFT", The 16th International Symposium on Organosilicon Chemistry (ISOSXVI), August 15, 2011, Hamilton, Ontario, Canada.

〔図書〕 (計 1 件)

- ① 松尾 司, 関口 章, 未来材料を創出する π 電子系の科学: 典型元素不飽和結合の π 電子化学: ケイ素不飽和結合の最新化学 (日本化学会編, 化学同人) 98-104 (2013).

〔その他〕

ホームページ等

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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

関口 章 (SEKIGUCHI AKIRA)
筑波大学・数理物質系・教授
研究者番号: 90143164

