

数理物質科学研究科 博士論文の要約

専攻名 化学
学籍番号 201130089
学生氏名 野澤 竹志
学位名 博士 (理学)
指導教員 関口 章

博士論文題目 Studies on the Chemistry of Si-centered Biradical and Related Compounds:
Synthesis, Structure, and Properties
(ケイ素ビラジカル種及び関連化合物に関する研究：合成、構造、及び物性)

論文目次

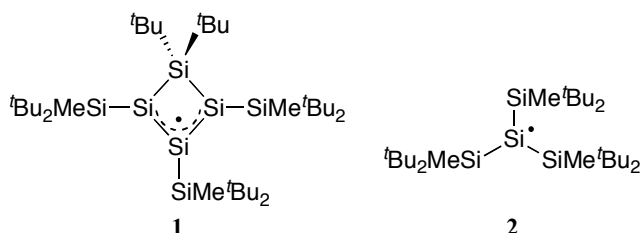
General Introduction

- Chapter 1. Synthesis, Structure, and Properties of *p*- and *m*- Disilaquinodimethane
- Chapter 2. Synthesis, Structure, and Properties of Si-Centered Triradical with a Quartet Ground State
- Chapter 3. Synthesis and Properties of Tetrasilan-1,4-Diyl: A Dissociation Equilibrium with Disilene

序論

ケイ素をはじめとする高周期 14 族元素は有機化学の中心を担う炭素と同族でありながら炭素とは異なる性質を示すことから、様々な含高周期 14 族元素化合物が合成され、その構造や反応性について炭素類縁体との比較が行われてきた。また近年では、高周期元素特有の性質を応用した材料の開発が検討される等幅広い分野で高周期 14 族元素の研究が行われている。

炭素原子上に不対電子を持つ炭素ラジカル種は有機化学における重要な反応中間体であり、古くから反応性や構造に関する研究が行われてきた。また、ラジカルは不対電子に起因するスピンを持つことから、複数のラジカル中心を単一分子上に集積させた分子の基底多重度やスピン間相互作用に関する研究も精力的に行われている。一方、炭素ラジカルの高周期類縁体であるケイ素ラジカルについても、古くから EPR スペクトル等の分光学的手法によりその構造や性質について精力的に研究されてきた。また 2001 年当研究室において初めての単離可能なシリルラジカルであるスピン非局在型のシクロテトラシラシレンニルラジカル **1** の合成に成功し、翌 2002 年にはスピン局在型のシリルラジカル **2** の合成にも成功している。それ以来、様々なモノシリルラジカル種の合成、単離が達成されており、最近 10 年でモノシリルラジカルの構造化学的性質に関する知見が蓄積されてきた。一方、単一分子に複数のケイ素ラジカル中心を組み込んだ化学種については観測例すらなく、複数のシリルラジカル間の相互作用に関する知見は皆無であった。本研究では複数のシリルラジカル中心を π 及び σ 共役系分子で連結した化合物の合成及びスピン多重度等の電子状態の解明を目的とした。



第一章 *p*-及び *m*-ジシラキノジメタンの合成、構造、及び性質

p-及び *m*-フェニレン基で二つの炭素ラジカル中心を連結した *p*-及び *m*-キノジメタンはその構造や基底多重度に興味を持たれ古くから精力的に研究がなされている化学種であり、ケクレ構造を書くことができるパラ体は一重項状態を基底に持つ一方、ケクレ構造を書くことのできないメタ体は基底三重項分子であることが分かっている。ここで、アリール置換ケイ素ラジカルはベンゼン環へのスピン非局在化の程度が炭素ラジカルよりも小さいことが知られており、二つのシララジカル中心をベンゼン環で連結した場合の基底多重度に興味を持たれる。本研究では *p*-及び *m*-フェニレン基で二つのケイ素ラジカル中心を連結した *p*-及び *m*-ジシラキノジメタン **4** の合成及び電子状態について検討した。

p-ジシラキノジメタン **para-4** は対応するブロモシラン **para-3** を THF 中、2 当量の KC_8 で還元的に脱臭素化することで、紫色結晶として合成・単離し、一方 *m*-ジシラキノジメタン **meta-4** は対応するヨードシラン **meta-3** を同様の反応条件で還元的に脱ヨウ素化することで、黄色結晶として合成・単離することに成功した (Scheme 1)。 **para-4** および **meta-4** の分子構造は X 線結晶構造解析により決定した (Figure 1, Figure 2)。

para-4 は三配位ケイ素上の 3p 軌道とベンゼン環の π 系が共役可能な平面性の高い構造をしており、(Si2–Si1–Si3)部位と中央の炭素六員環との間のねじれ角は 12° であった。 **para-4** の環外 Si–C (*ipso*) 結合長は $1.821(2) \text{ \AA}$ と、一般的な Si–C 単結合長 (1.88 \AA) よりも明らかに短く二重結合性を示した。また、六員環内 C–C 結合長には結合交替が観測された (C=C: $1.376(3) \text{ \AA}$, C–C: $1.415(3) \text{ \AA}$, 1.421 \AA)。さらに **para-4** の固体 NMR スペクトルにおいて Si=C に帰属されるシグナルが ^{13}C NMR において 156.3 ppm に、 ^{29}Si NMR では 91.1 ppm という sp^2 ケイ素に特徴的な低磁場領域に観測された。構造及び NMR における化学シフト値から **para-4** が結晶中で一重項キノジメタン構造を持つことが分かった。ただし、**para-4** の炭素六員環における結合交替の程度 (単結合長と二重結合長の差) は 0.04 \AA であり炭素類縁体であるテトラフェニルパラキノジメタンにおける炭素六員環の結合交替 0.10 \AA (C=C: $1.346(3) \text{ \AA}$, C–C: $1.449(3) \text{ \AA}$) と比べて

Scheme 1

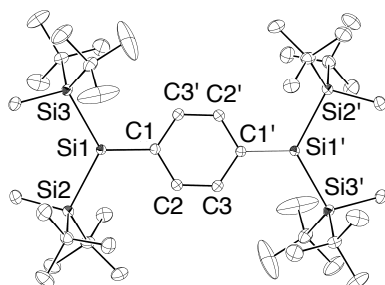
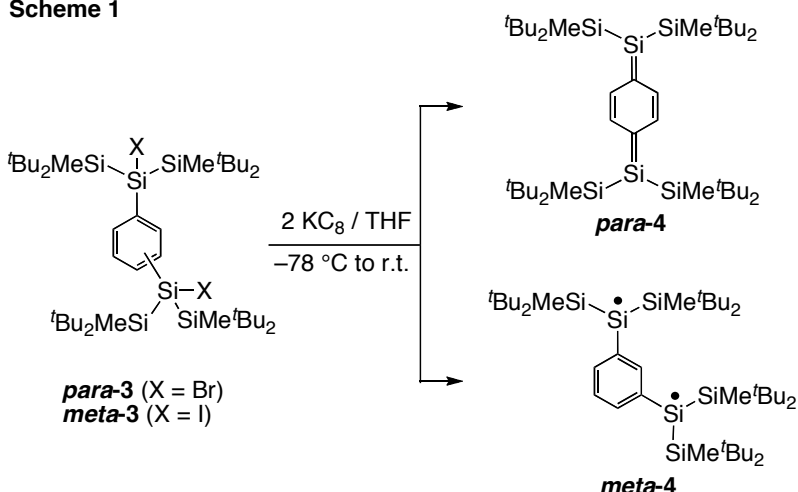


Figure 1. ORTEP drawing of **para-4**. Selected bond lengths (\AA): Si1–C1 $1.821(2)$, C1–C2 $1.421(3)$, C1–C3' $1.415(3)$, C2–C3 $1.376(3)$.

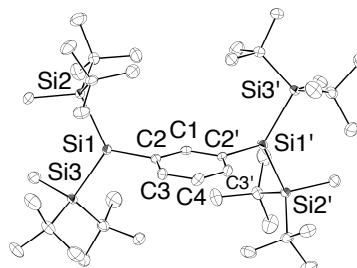
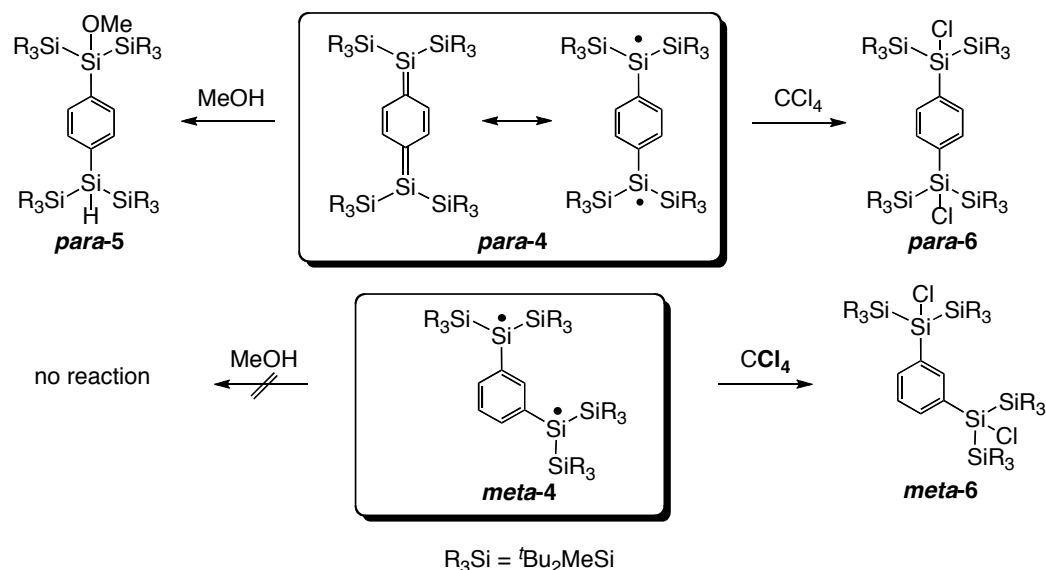


Figure 2. ORTEP drawing of **meta-4**. Selected bond lengths (\AA): Si1–C2 $1.9108(19)$, C1–C2 $1.387(3)$, C2–C3 $1.395(5)$, C3–C4 $1.386(4)$.

Scheme 2



明らかに小さいことから *para-4* は閉殻一重項分子でありながら、ビス（シリルラジカル）としての性質も強く併せ持っていると考えられる。実際、*para-4* は一般的な Si=C 二重結合物と同様にメタノールと反応し、1,6-付加体 *para-5* を与える一方、四塩化炭素との反応ではシリルラジカル特有の塩素引き抜き反応によりジクロロ体 *para-6* を与えた(Scheme2)。

一方 *meta-4* は三配位ケイ素上の 3p 軌道と炭素六員環の π 系が直交した構造を持ち、炭素六員環内に結合交替は見られず、*meta-4* はビス（シリルラジカル）としての構造的特徴を示した。*meta-4* の反応性についても検討したところ、*meta-4* は四塩化炭素から容易に塩素を引き抜き塩素付加体 *meta-6* を与えた一方、メタノールとは全く反応せず、ビス（シリルラジカル）としての性質のみを示した。さらに、*meta-4* のスピン状態に関する情報を得るために、3-メチルペンタン中 EPR スペクトルの測定を行ったところ、335.2 mT にゼロ磁場分裂パラメーター $D' = 13.8$ mT, $E' = 1.72$ mT で解析される六本線を観測するとともに、164.4 mT に三重項種特有の禁制遷移 ($\Delta m = \pm 2$) を観測した(Figure 3)。その強度が温度の逆数に比例する Curie 則に従うことから *meta-4* が基底三重項状態を持つことが分かった。

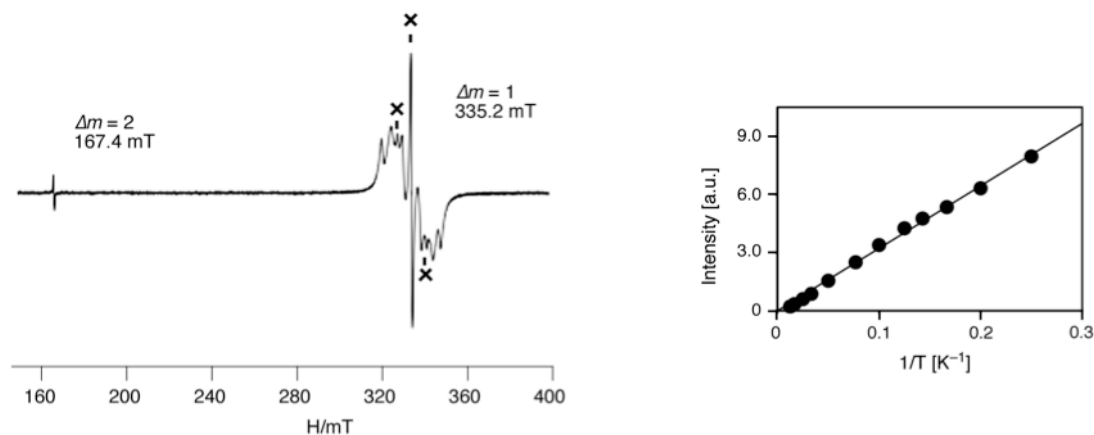


Figure 3. EPR spectra of *meta-4* and impurity (X) at 80 K in 3-methylpentane (left). Temperature-dependant measurements of the EPR signal intensity of the $\Delta m = 2$ transition at 167.4 mT (4-60 K).

第二章 基底四重項トリス (シリルラジカル) の合成、構造、及び性質

第一章ではケイ素ラジカル中心をベンゼン環の1,3-位で連結することで、炭素類縁体と同様に基底三重項状態をとることを明らかとした。続いて、更なる基底多重度の増大を目的とし、ベンゼン環の1,3,5-位で3つのケイ素ラジカル中心を連結したトリス (シリルラジカル) **8** の合成を検討した。

ベンゼン環の1,3,5-位にヨードシリル部位を導入した化合物 **7** を前駆体とし、THF 中 3 当量の KC_8 で還元的脱ヨウ素化することで、トリス (シリルラジカル) **8** を橙色結晶として合成・単離し (Scheme 3)、X線結晶構造解析によりその構造を決定した (Figure 4)。

Scheme 3

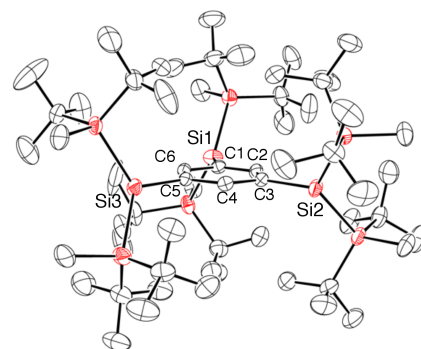
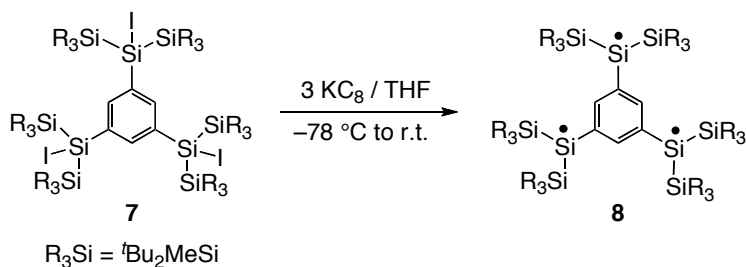


Figure 4. ORTEP drawing of **8**.

トリス (シリルラジカル) **8** のラジカル中心ケイ素周りの結合角の和は $357.8\text{--}359.9^\circ$ とほぼ平面三配位構造をとり、ケイ素 3p 軌道がラジカルを担う軌道となっており、ケイ素 3p 軌道とベンゼン環の π 共役系が $60\text{--}70^\circ$ ねじれたプロペラ型の分子構造をしていた。環外 Si-C 結合長の平均値は 1.8914 \AA であり、一般的な Si-C(aryl) 結合長と同程度で、ベンゼン環内の C-C 結合長に結合交替は見られず (C-C: $1.396\text{--}1.402 \text{ \AA}$)、**8** は3つのシリルラジカル中心がベンゼン環によって連結されたトリス (シリルラジカル) としての構造的特徴を示した。また、**8** は四塩化炭素から容易に塩素を引き抜き塩素付加体を与える一方、メタノールとは反応せず、*meta-4* 同様にシリルラジカルとしての反応性のみを示した。

トリス (シリルラジカル) **8** のスピン多重度について EPR スペクトルを用いて検討した (Figure 5)。3-メチルペンタン中、 $4\text{--}60 \text{ K}$ で測定した **8** の EPR スペクトルにおいて、 335.4 mT ($\Delta m = 1$) にゼロ磁場分裂パラメータ $D' = 8.77 \text{ mT}$, $E' \approx 0 \text{ mT}$ で解析される5本のシグナルが観測されると共に、四重項種特有の二つの禁制遷移 [167.8 mT ($\Delta m = 2$), 111.9 mT ($\Delta m = 3$)] も観測され、その強度がキュリー則に従うことから、**8** が基底四重項状態を持つことが分かった。

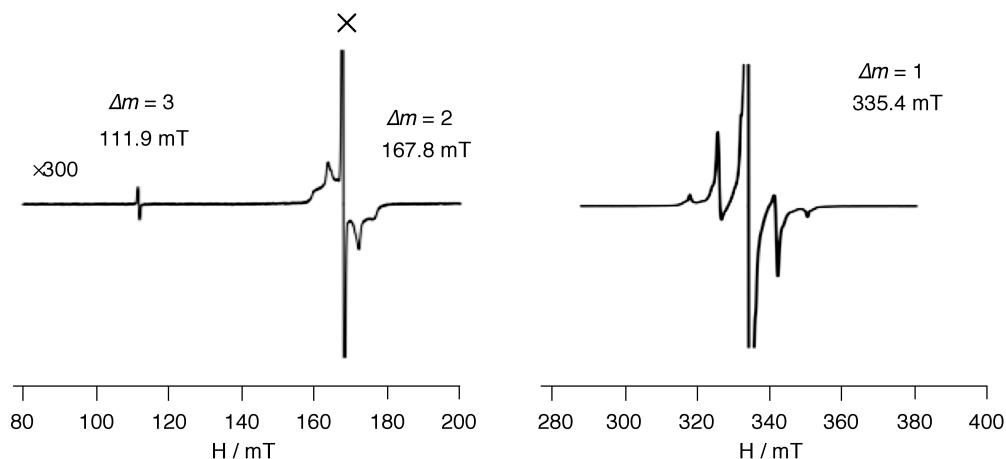


Figure 5. EPR spectrum of **8** in 3-methylpentane at 60K. The peak marked by \times is due to a bis(silyl) radical) impurity.

第三章 テトラシラン-1,4-ジイルの合成及び性質

ケイ素-ケイ素結合が連なったオリゴシラン鎖は炭素 π 共役系に類似して、 σ 結合電子が σ 結合に沿って非局在化した σ 共役を発現するという興味深い性質を持つことが知られている。このような σ 共役系で複数のラジカル中心を連結した系はこれまでに報告例がなく、その基底多重度やスピン間相互作用に興味を持たれる。本章ではジシラン鎖で2つのシリルラジカル中心を連結したビラジカル **10** の合成及び性質について検討した。

1,4-ジブromoテトラシラン **9** を THF 中、2 当量の KC_8 により還元的脱臭素化することで目的のビラジカル **10** を合成し、青緑色結晶として単離することに成功した (Scheme 4)。X 線結晶構造解析の結果、**10** は二つの平面三配位ケイ素 (Si1, Si4) を持ち、ラジカルを担うケイ素 3p 軌道と骨格のテトラシラン鎖の σ および σ^* 軌道が相互作用可能なトランス配座を持つことが分かった (Figure 6)。

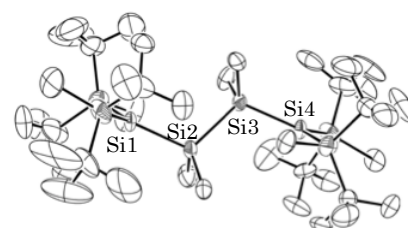
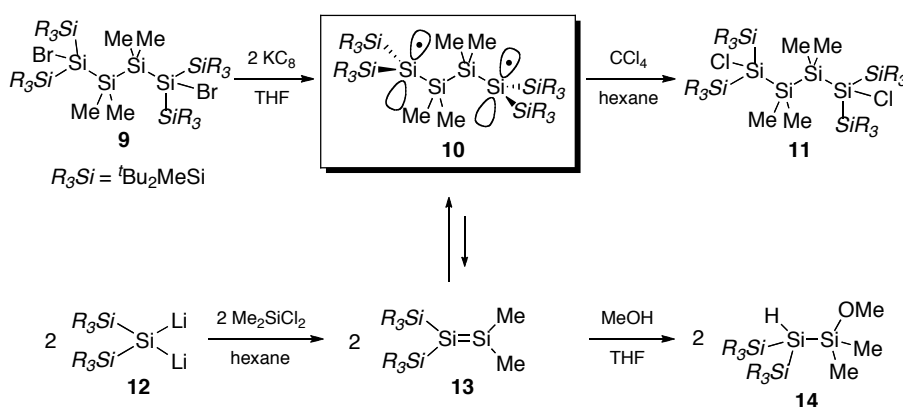


Figure 6. ORTEP drawing of

Scheme 4



3-メチルペンタン中ビラジカル **10** の EPR スペクトルにおいて、334.9 mT に観測された $\Delta m=1$ のシグナルが幅広のためゼロ磁場分裂を確認することは出来なかったが、167.8 mT に三重項種特有の $\Delta m=2$ の禁制遷移を観測した。また、禁制遷移のシグナル強度が温度の逆数に比例することから **10** が基底三重項のビラジカル種であることが分かった。

ビラジカル **10** の反応性について検討を行った (Scheme 4)。**10** は一般的なシリルラジカルと同様に四塩化炭素と容易に反応し塩素付加体 **11** を与えた。一方、メタノールとの反応では中央の Si-Si 結合解裂を伴ってメタノール付加体 $R_2(H)Si-Si(OMe)Me_2$ (**14**) を与えたことからビラジカル **10** とジシレン **13** との解離平衡の存在が示唆された。この解離平衡について明らかにするために、ジリチオシラン **12** とジメチルジクロロシランとのカップリングによりジシレン **13** の発生を検討したところ、四塩化炭素との反応ではビラジカル **10** が捕捉されたクロロシラン **11** を与える一方、メタノールとの反応ではメタノール付加体 **14** を与えることから、解離平衡について明らかにした。

発表論文リスト

- 1) Isolable *p*- and *m*- [$(tBu_2MeSi)_2Si$] $_2C_6H_4$: Disilaquinodimethane vs Triplet Bis(silyl radical)
Nozawa, T.; Ichinohe, M.; Sekiguchi, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5773-5775.
- 2) 1,3,5- [$(tBu_2MeSi)_2Si$] $_3C_6H_3$: Isolable Si-centered Triradical with a High-spin Quartet Ground State.
Nozawa, T.; Ichinohe, M.; Sekiguchi, A. *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 56-57. This paper was selected as Editor's Choice.

参考論文

- 3) Theoretical Study on the Enhancement of the Second Hyperpolarizabilities of Si-,Ge-Disubstituted Quinodimethanes: Synergy Effects of Open-Shell Nature and Intramolecular Charge Transfer.
Fukuda, K.; Nozawa, T.; Yotsuyanagi, H.; Ichinohe, M.; Sekiguchi, A.; Nakano, M. *J. Phys. Chem. Part C.* **2015**, in press.