

平成 30 年 5 月 25 日現在

機関番号：11301

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2012～2016

課題番号：24109004

研究課題名(和文)二官能性典型元素開殻化学種の創製と反応

研究課題名(英文) Synthesis and reactions of bifunctional open-shell species of main group elements

研究代表者

岩本 武明 (Iwamoto, Takeaki)

東北大学・理学研究科・教授

研究者番号：70302081

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 33,900,000円

研究成果の概要(和文)：同一原子上に孤立電子対と不対電子を持つ一連の15族元素中性二配位ラジカルを安定に合成することに成功し、それらの構造、電子状態および反応性を比較可能にした。また、中性二配位リンラジカルの配位した遷移金属錯体の合成に成功し、二配位リンラジカルが三配位ホスフィンよりも、受容性が高いこと、金属中心ラジカルを安定化する配位子であることを突き止めた。励起状態のケイ素二価化学種(シリレン)を用いた新たな有機分子変換反応を明らかにするとともに、熱的安定性と反応性のバランスの取れた新規シリレンを合成し、これまでにないシリレンの反応性を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We have successfully synthesized a series of neutral two-coordinate radicals of heavy group-15 elements, which enable us to compare their structures and reactivity. Novel platinum and iron complexes ligated by the phosphine-centered radical were also synthesized and we found that the phosphinyl radical works as a stronger pi acceptor compared to trialkylphosphine and stabilizes the low-coordinate metal radical center. We also developed novel photochemical transformation reactions of azulenes in the presence of a dialkylsilylene. A novel silylene with balancing thermal stability and reactivity was synthesized. Using this new silylene, we disclosed unprecedented intermolecular C-H insertion reactions of a silylene as well as dehydroaromatization reactions.

研究分野：有機典型元素化学

キーワード：安定ラジカル ホスフィニルラジカル アンチモン ビスマス 遷移帰属 シリレン ヒ素

1. 研究開始当初の背景

N-ヘテロ環状カルベン (NHC、図 1 (a)) や環状アルキルアミノカルベン (CAAC、図 1 (a)) など単離可能な低配位典型元素化合物が多数合成され、遷移金属触媒の配位子や優れた塩基として活用されている。カルベンとトポロジ的に同じ構造を持つ 15 族元素中性二配位ラジカル ($R_2E\cdot$, $E = N, P, As, Sb, Bi$) は、同一原子上に不対電子と孤立電子対 (Lewis 塩基) を合わせもつ二官能性開殻化学種 (図 1 (b)) であり、15 族元素の重要な中間体である。本研究開始当初、ヘテロ原子や芳香族置換基の 15 族元素上への導入による電子的安定化、嵩高い置換基による速度論的安定化により、長寿命の高周期 15 族元素二配位ラジカルが報告されていたが、固体状態でもラジカル再結合しない安定ラジカルは数例であり、いずれもラジカル中心と電子的に相互作用しうる遷移金属やヘテロ元素が導入されていた。研究代表者らは、電子的摂動の小さいアルキル基で置換された環状ジアルキルホスフィニルラジカル **1** (図 1 (b)) の合成に成功し、結晶中でもラジカル再結合しないこと、ホスフィニルラジカル固有の電子状態をもち、安定に合成されたホスフィニルラジカルの中で最も電子スピンのリン上に局在化していることを見出していた。しかし、ホスフィニルラジカルの反応性や、金属配位子としての特徴の知見は極めて限られていた。また、ヒ素 (As)、アンチモン (Sb) やビスマス (Bi) などの高周期 15 族元素を中心とするラジカルは、単離例がわずかであるこれらの化学種の系統的理解はほぼ未開拓であった。

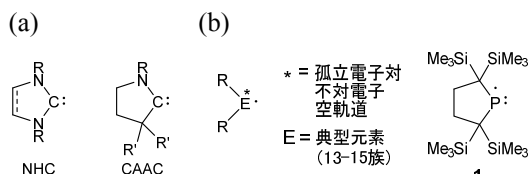


図 1. (a) 安定な典型元素低配位化合物の例、(b) 中性二配位二官能性開殻化学種と **1**

2. 研究の目的

本研究ではラジカル中心に孤立電子対、不対電子、空軌道などを合わせもつ安定な二官能性典型元素開殻化学種、およびこれらに関連する低配位典型元素化学種を創出し、これらの構造の系統的理解と二官能性に由来する反応性解明を目的にした。そして二官能性化学種の外部刺激に対する潜在的な感応性、機能と物性を引き出すことを目指した。

3. 研究の方法

本研究では上記目的を達成するために、特に以下の項目を重点的に検討した。

- (1) 安定な二官能性典型元素開殻化学種の合成と基礎物性の解明
- (2) 二官能性典型元素開殻化学種の反応性の解明

4. 研究成果

(1) 一連の高周期 15 族中性二配位ラジカルの合成と性質の解明

リン (P) 中心ラジカル **1** と同様な合成法 (対応する塩化物の還元的脱塩素化) を用いてヒ素 (As) 中心ラジカル **2** を黄色結晶として合成単離することに成功した (図 2)。より高周期の元素であるアンチモン (Sb) およびビスマス (Bi) 中心ラジカル **3** および **4** も溶液中長寿命ラジカルとして合成することができた (図 2)。ラジカル **3** と **4** は結晶中では二量体として存在し、溶液中では二量体との平衡にあり、温度可変 NMR を用いた Evans 法によりこの二量平衡のエンタルピー変化とエントロピー変化を明らかにした。これは Sb および Bi 中心ラジカルの解離平衡の熱力学的パラメータを求めた初めての例である。これまで Sb および Bi 中心ラジカルは極低温で希ガスマトリクス中 IR により観測された例があるのみであり、以上の様に室温で溶液中長寿命のものを合成したのはこれが初めてである。

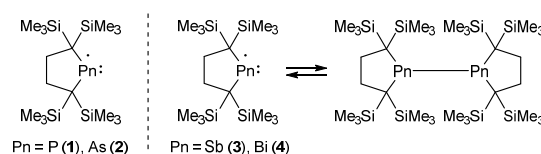


図 2. 長寿命環状ジアルキル 15 族ラジカル

溶液中、ラジカル **2** は ^{75}As 核 (核スピン 3/2, 存在比 100%) に由来する四重線の EPR シグナル ($g = 2.0333$, 超微細結合定数 3.73 mT) を、**3** は EPR 幅広いシグナル ($g = 2.0669$, 半値幅 24 mT) を示すのに対して、**4** の EPR シグナルは観測されなかった。これは Bi 原子の大きなスピン軌道相互作用のために、緩和が速いためと推定された。ラジカル **1-4** は 3-メチルペンタン中、可視領域に $n \rightarrow p$ 遷移 (HOMO \rightarrow SOMO 遷移) に由来する弱い吸収帯を示し、その吸収極大は中心元素が重元素になるほど長波長シフトすることを実験的に初めて明らかにした (445 nm (**1**), 451 nm (**2**), 497 nm (**3**), 543 nm (**4**))。

(2) アルキル基で置換された 15 族中性二配位ラジカルの反応性

通常短寿命であるラジカル同士のクロスカップリングを制御するのは容易ではない。安定ラジカル **1-4** と典型的な長寿命ラジカルである TEMPO との反応を検討した。その結果、**2-4** では対応するラジカルカップリング体 **6-8** (図 3) が高収率で得られるのに対して、リン中心ラジカル **1** では、リン上がさらに酸化された **5** が得られた。量子化学計算の結果、**1** と TEMPO がラジカルカップリングした生成物の N-O 結合が顕著に弱まっていることが、**5** の生成に寄与していることが推定された。

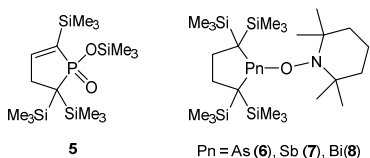


図3 . ラジカル 1-4 と TEMPO との生成物

リン中心ラジカル 1 の化学的酸化還元挙動を明らかにした。ラジカル 1 は一電子還元剤 KC_8 との反応ではホスフィド 9 を与えるのに対して、酸化剤である AgOTf との反応では 1 の脱シリル化により生成するホスファルケン 2 分子を配位子に持つ錯体 10 を与えることを見出した (図 4)。

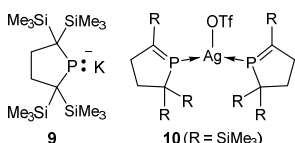


図4 . ラジカル 1 と KC_8 および $\text{Ag}(\text{OTf})$ との反応生成物

また、ラジカル 1 と塩基で安定化された BH_3 との反応を検討したところ、1 のホウ素上への配位により B-H 結合が著しく活性化されることを見出した。

(3) 安定ホスフィニルラジカルが配位した金属錯体の合成およびホスフィニルラジカルの配位子としての性質

ホスフィニルラジカル 1 を配位子にもつ遷移金属錯体を合成し、1 の配位子としての性質を明らかにした。ラジカル 1 に対して $\text{Pd}(\text{PMe}_3)_4$ を作用させると、パラジウム上で配位子交換反応が起こり、直線構造を持つ二配位パラジウム錯体 11 が生成した (図 5)。 X 線結晶構造解析の結果、Pd-P 間距離は 2.19 Å (平均) であり、一般的な二配位のビス (ホスフィン) パラジウム錯体のもの (2.28-2.29 Å) と比べて 0.1 Å 短縮していた。理論計算からパラジウムの d 軌道とリン上の不対電子の収容された p 軌道の間には π 型の軌道相互作用があり、このために結合距離が顕著に短くなっていると推定した。また、リン原子上が飽和な Me_3P に比べて、不飽和な 1 はパラジウムに対して、 σ 供与性が弱く、 π 受容性が強い配位子であることを明らかにした。

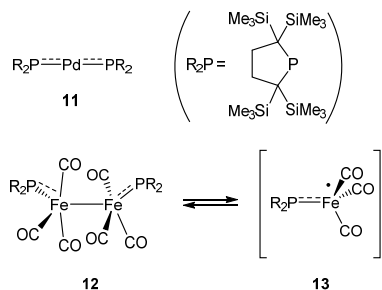


図5 . ラジカル 1 が配位した金属錯体

また、ラジカル 1 に対して 0 価鉄錯体 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ を作用させると、CO 架橋のない鉄二核錯体 12 (図 5) が生成することを見出した。生成した錯体 12 は加熱すると、中央の鉄-鉄結合が開裂し 4 配位鉄単核錯体 13 が生成することを見出し、各種スペクトルおよび量子化学計算の結果、ホスフィニルラジカル 1 が立体的および電子的に低配位鉄中心ラジカルを安定化していることを突き止めた。

これまでに、ホスフィニルラジカルの配位した錯体は鉄およびコバルト錯体の 2 例のみで構造解析されたものはなく、本研究によりホスフィニルラジカルの金属配位子としての知見が大きく更新された。

(4) 高周期 14 族元素二配位化学種を活用した分子変換反応

研究代表者らが合成したケイ素二価化学種ジアルキルシリレン 14 (R_2Si , 図 6) の光励起により生じる一重項ピラジカルが、ベンゼン誘導体に付加することに着目し、シリレンを用いた有機電子系化合物の分子変換反応を検討した。その結果、シリレン 14 共存下、グアイアズレン溶液に光照射すると、ヘプタフルベン骨格を持つ付加体 15 が生成するのに対し、アズレンとの反応では [4] デンドラレン骨格を持つ 16 が生成することを見出した。

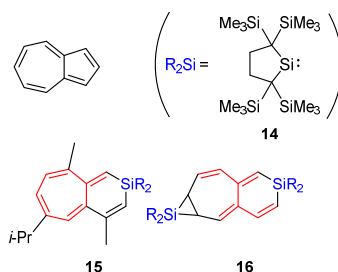


図6 . アズレンおよび 14 の付加により生成した 15 および 16

関連して、シリレン 14 が反芳香族性ノルコロール-ニッケル錯体に位置選択的に付加し、新規ポルフィリノイド 17 および 18 を与えることを見出した (図 7)。このポルフィリノイド 17 は近赤外領域の吸収を示し、弱い反芳香族性とピラジカル性を示した。シリレンの付加が大環状電子系化合物の骨格変換反応にも有用であることを見出した。

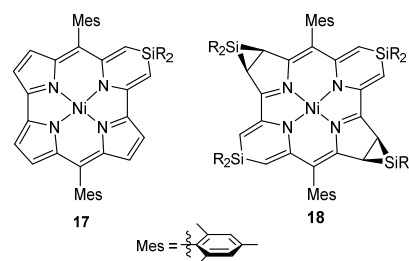
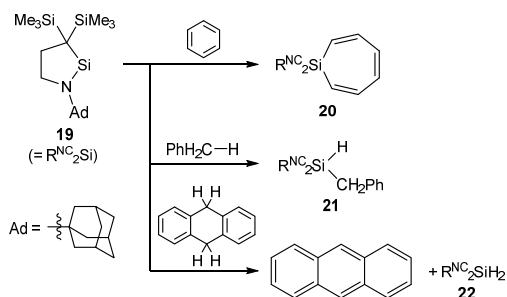


図7 . シリレン 14 の付加により誘導される新規ポルフィリノイド

(5)新規高周期 14 族元素二配位化学種の合成と反応性

これまでに研究代表者が用いてきたケイ素二価化学種 **14** は高い反応性を示すが、室温以上ではシリル基が分子内転位して異性化してしまうために、熱的に安定ではなく、高温での反応が検討できなかった。研究代表者は分子内に一つだけアミノ基を持つ環状(アルキル)(アミノ)シリレン **19** を新たに合成した。このシリレンは 150 °C で二日間加熱しても分解が見られない一方で、ジアルキルシリレンに類似した高い反応性を示した。例えば、シリレン **19** は光照射条件でベンゼンと反応して 7 員環構造を持つ付加体 **20** を与えた。これは **19** の光反応が **14** と同様のピラジカル性を持った一重項励起状態を経由する反応であることを示唆している。

また、加熱条件下、**19** がトルエンのベンジル位 C-H 結合に挿入した生成物 **21** を与える反応や、9,10-ジヒドロアントラセンを脱水素芳香族化し、アントラセンと水素化された **22** を与える反応を見出した(スキーム 2)。これらの反応はこれまで報告例のないシリレンの反応であり、熱的に安定かつ反応性の高いシリレン **19** を用いることで初めて明らかになった。



スキーム 2 . シリレン **19** の反応

(6)ケイ素二価化学種を配位子に持つ白金錯体の合成とヒドロシリル化

アルキル基で置換された安定シリレン **14** および **19** を配位子に持つ新規白金(dvtms)錯体 **23** と **24** (図 8) の合成に成功した。触媒量のこれらの錯体存在下、末端アルケンのヒドロシリル化を検討したところ、エポキシ基やアミノ基を持つアルケンでもヒドロシリル化が進行することを見出し、対応する NHC 錯体に匹敵する高い活性を示すことを明らかにした。

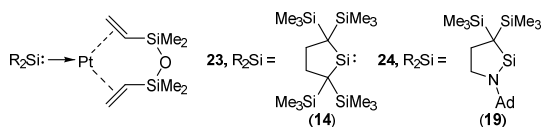
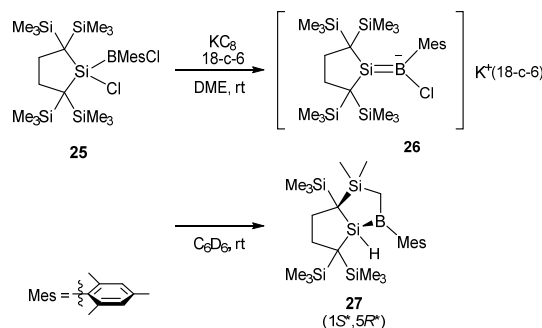


図 8 .アルキルシリレン配位子を持つ Pt 錯体

(7)ケイ素 - ホウ素二重結合化合物(ボラシレン)塩化カリウム付加体の合成

ケイ素を含む安定な多重結合化合物が多数合成されるようになっているが、ケイ素と 13 族元素との間に多重結合を持つ化合物の例は極めて少なく、ホウ素上のアミノ基でホウ素の 2p 軌道が安定化されているもののみであった。本研究ではそのような安定化のないケイ素 - ホウ素二重結合化合物の合成することを検討した。安定ジアルキルシリレン **14** とメシチルジクロロボランから誘導される前駆体 **25** を 18-crown-6-ether (18-c-6) 存在下 KC_8 で還元すると、形式的にホウ素 - ケイ素二重結合に塩化カリウムが配位した化合物 **26** が得られた(スキーム 3)。加熱によりこの化合物から塩化カリウムの脱離を試みたところ、分子内の C-H 結合が活性化され環化した生成物 **27** が得られた。量子化学計算の結果、Si=B 結合が分子内の C-H 結合と速やかに反応して **27** を与えたものと推定され、電子的安定化のない Si=B 結合の高い反応性が示唆された。



スキーム 3 . ボラシレン - 塩化カリウム付加体の合成と反応

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 20 件)

S. Ishida, F. Hirakawa, T. Iwamoto, A series of two-coordinate group-15 element (P, As, Sb, Bi) centered radicals having bulky alkyl groups, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (査読有), 掲載決定済み.

S. Ishida, H. Ichikawa, T. Iwamoto, Coordination-induced hydrogen abstraction in the reactions of a stable dialkylphosphinyl radical with BH_3 -Lewis base adducts, *Chem. Lett.* (査読有), 46, **2017**, 883-885. (DOI: 10.1246/cl.170248)

T. Kosai, S. Ishida, T. Iwamoto, A two-coordinate cyclic (alkyl)(amino)silylene: Balancing thermal stability and reactivity, *Angew. Chem. Int. Ed.* (査読有), 55, **2016**, 15554-15558. (DOI: 10.1002/anie.201608736)

Y. Sunada, S. Ishida, F. Hirakawa, Y. Shiota, K. Yoshizawa, S. Kanegawa, O. Sato, H. Nagashima,

T. Iwamoto, Persistent four-coordinate iron-centered radical stabilized by π -donation, *Chem. Sci.* (査読有), 7, **2016**, 191-198. (DOI: 10.1039/C5SC02601F)

S. Ishida, F. Hirakawa, T. Iwamoto, Reactions of a stable phosphinyl radical with stable aminoxyl radicals, *Chem. Lett.* (査読有), 44, **2015**, 94-96. (DOI:10.1246/cl.140885)

S. Ishida, F. Hirakawa, K. Furukawa, K. Yoza, T. Iwamoto, Persistent antimony- and bismuth-centered radicals in solution, *Angew. Chem. Int. Ed.* (査読有), 53, **2014**, 11172-11176. (DOI: 10.1002/anie.201405509)

T. Fukuoka, K. Uchida, Y. M. Sung, J.-Y. Shin, S. Ishida, J. M. Lim, S. Hiroto, K. Furukawa, D. Kim, T. Iwamoto, H. Shinokubo, Near-IR absorbing nickel(II) porphyrinoids prepared by regioselective insertion of silylenes into antiaromatic nickel(II) norcorrole, *Angew. Chem. Int. Ed.* (査読有), 53, **2014**, 1506-1509. (DOI:10.1002/anie.201309921)

T. Abe, R. Tanaka, S. Ishida, M. Kira, T. Iwamoto, New isolable dialkylsilylene and its isolable dimer that equilibrate in solution, *J. Am. Chem. Soc.* (査読有), 134, **2012**, 20029-20032. (DOI: 10.1021/ja310391m)

T. Iwamoto, F. Hirakawa, S. Ishida, A two-coordinate palladium complex with two dialkylphosphinyl ligands, *Angew. Chem. Int. Ed.* (査読有), 51, **2012**, 12111-12114. (DOI: 10.1002/anie.201206997)

[学会発表](計40件)

小齋智之、飯村智浩、赤坂直彦、石田真太郎、岩本武明、安定環状アルキルアミノシリレンの反応性、第28回基礎有機化学討論会、2017年

T. Iwamoto, Novel stable multiply-bonded silicon compounds bearing isolable cyclic alkylsilylene units, The 18th International Symposium on Silicon Chemistry & the 6th Asian Silicon Symposium, 2017

T. Iwamoto, Novel isolable two-coordinate alkylsilylenes, the 12th International Conference of Heteroatom Chemistry, 2017

市川ひとみ、石田真太郎、岩本武明、安定ホスフィニルラジカルとホウ素化合物の反応、第27回基礎有機化学討論会、2016年

三浦裕貴、石田真太郎、岩本武明、単離可能な中性二配位高周期15族元素中心ラジカル、第42回有機典型元素化学討論会、2015年

小齋智之、石田真太郎、岩本武明、単離可能なケイ素二価化学種を用いたアズレン類の骨格変換反応、第26回基礎有機化学討論会、2015年

三浦裕貴、石田真太郎、岩本武明、単離可能な中性二配位アンチモン中心ラジカルの合成と性質、第25回基礎有機化学討論会、2014年

T. Iwamoto, Persistent neutral two-coordinate radicals of heavy group-15 elements, The international symposium on reactive intermediates and unusual molecules (ISRIUM), 2014年

平川文弥、石田真太郎、岩本武明、二配位15族元素ラジカルとニトロキシラジカルとの反応、第40回有機典型元素化学討論会、2013年

平川文弥、石田真太郎、岩本武明、中性二配位15族元素ラジカルの性質と反応、第24回基礎有機化学討論会、2013年

6. 研究組織

(1)研究代表者

岩本 武明 (IWAMOTO, Takeaki)
東北大学・理学研究科・教授
研究者番号：70302081

(2)連携研究者

石田 真太郎 (ISHIDA, Shintaro)
東北大学・理学研究科・准教授
研究者番号：90436080

(3)研究協力者

平川 文弥 (HIRAKAWA, Fumiya)
飯村 智浩 (IIMURA, Tomohiro)
小齋 智之 (KOSAI, Tomoyuki)
三浦 裕貴 (MIURA, Yuki)
鈴木 優子 (SUZUKI, Yuko)
市川 ひとみ (ICHIKAWA, Hitomi)