

令和元年6月12日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05683

研究課題名(和文)高周期14族元素ポリラジカル種の合成、構造、および物性に関する研究

研究課題名(英文) Study on the Synthesis, Structure, and Properties of Poly-radicals based on Heavier Group 14 Elements

研究代表者

一戸 雅聡 (Ichinohe, Masaaki)

筑波大学・数理工学系・准教授

研究者番号：90271858

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：ケイ素原子上に不対電子(スピン)を有するケイ素ラジカル種に関して二つの観点で研究を行った。ケイ素-ケイ素単結合で繋がったオリゴシラン鎖(ケイ素原子数2-4)で二つのケイ素ラジカル部位を連結したジ(シリルラジカル)種は、いずれも基底三重項状態であるが、オリゴシラン鎖のケイ素原子数が増えるに従って不対電子間の相互作用が小さくなることを明らかにした。また、トリアルキルシリル基とアルキル基で非対称に置換されたケイ素=ケイ素二重結合化合物のアニオンラジカル種の構造、電荷とスピンの分布について検討した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

炭素の化学はいわゆる有機化学として体系化され、よく理解されてきた。一方で、典型元素と呼ばれる元素群は一般に同族元素でよく似た性質を示す事が知られている一方で、有機化合物の中心的元素である炭素、窒素、酸素などの第2周期元素と、第3周期以降の重い元素では異なる性質を示すことも見出されている。炭素の化学、すなわち有機化学をより深く理解するためには、第3周期以降の重い元素の化合物の化学との比較元素論的研究も重要である。本研究における炭素と同族元素でより重いケイ素やゲルマニウムなどを骨格とする高周期14族元素化合物の合成法の開発、構造化学的、反応化学的研究を行うことの学術的意義は十分に高いと考えている。

研究成果の概要(英文)：Silyl radical, which have unpaired electron on silicon atom, was investigated in this work.

Di(silyl radical) species, in which two silyl radical moieties are connected by oligosilane chain, have been synthesized by the reductive debromination reaction of the corresponding 1, n-dibromoorigosilane, $R_2Si-(SiMe_2)_n-2-SiR_2$ ($R = SiMe_2Bu_2$, $n = 4, 5, \text{ or } 6$). All di(silyl radical) species synthesized in this work show ground state triplet, and intramolecular spin interaction between two silyl radical moieties is decreased by the elongation of origosilane chain. Anion radical of unsymmetrical disilenes substituted by trialkylsilyl and alkyl groups can be generated by the reaction of potassium metal in THF at low temperature, and its structure and properties have been investigated. Anion radical of unsymmetrical disilenes dealt in this work are too unstable to isolate as a crystalline material at room temperature, and their structure was calculated by using theoretical method.

研究分野：典型元素化学

キーワード：高周期典型元素化合物 有機ケイ素化合物 常磁性化学種

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

炭素と同族の第三周期元素であるケイ素原子上に不対電子(スピン)を有する常磁性化学種シリルラジカルは、有機ケイ素化学における基本的な反応活性種の一つである。1960年代には常磁性共鳴(EPR)分光法による直接観測が報告されるようになり、構造化学的理解が進むようになった。1970年代後半から反応活性な部位を立体的に嵩高い置換基で立体的に保護する速度論的安定化の手法の有効性が知られるようになると、シリルラジカルについても嵩高い置換基の導入による長寿命化が報告されるようになり、2001年に研究代表者らのグループが初めての安定なシリルラジカルとしてシクロテトラシレンラジカルを合成、単離に成功した。これを皮切りに、研究代表者らのグループでは、種々の中性またはイオン性モノシリルラジカルの単離、構造解析にも成功してきた。また、一つの分子で複数のシリルラジカル部位を有するオリゴ(シリルラジカル)種の合成にも成功し、連結子の構造に依存したシリルラジカル部位間の相互作用(スピン間相互作用)やスピン状態の解析なども行ってきた(図1)。



図1. これまでに研究代表者らが合成、解析したオリゴ(シリルラジカル)の例 (R = SiMe^tBu₂)

特に、ベンゼンやナフタレンなどの炭素π電子系芳香環を連結子とするオリゴ(シリルラジカル)の合成法は概ね確立でき、連結子の構造やシリルラジカルの結合部位に依存したスピン状態や反応性については理解が進んでいる。一方で、σ共役系ケイ素鎖を連結子とするジ(シリルラジカル)種については、ジシラン鎖で二つのシリルラジカルを連結したテトラシラン-1,4-ジイル種のみしか合成出来ておらず、ケイ素鎖長をより長くしたオリゴシランを連結子とするジ(シリルラジカル)種については未開拓のままであった。また、オリゴ(シリルラジカル)を構築するシリルラジカル部位としては、3配位中性シリルラジカルに限定されており、イオン性シリルラジカルの導入などは検討されていないのが現状であった。

2. 研究の目的

- (1) 本研究では、σ共役系ケイ素鎖を連結子とするジ(シリルラジカル)種について、トリシラン以上のケイ素鎖長のオリゴシラン鎖で二つのシリルラジカルを連結したオリゴシラン-1, n-ジイル種を研究対象分子として合成し、オリゴシラン鎖長に依存するであろうスピン間相互作用やスピン状態の解析、反応性について実験的および理論的に検討することを目的とした。
- (2) オリゴ(シリルラジカル)を構築するための新規シリルラジカル部位としてイオン性シリルラジカル部位を用いることを計画し、その前段階として非対称に置換されたジシレンのアニオンラジカルの合成、単離、構造解析を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

これまでの研究代表者の高周期14族元素をスピン中心とする常磁性化学種に関する研究成果に立脚し、以下の化学種を合成標的分子として設計、合成し、それらの構造、スピン状態、反応性などを明らかにし、それらの関連性を理解することとした。

- (1) σ共役を示すケイ素鎖を連結子とするジ(シリルラジカル)種に関する研究として [(^tBu₂MeSi)₂Si-(SiMe₂)_{n-2}-Si(SiMe^tBu₂)₂ (n = 5, 6)] を設計し、すでに合成に成功しているテトラシラン-1,4-ジイル種の合成手法を踏襲して、合成し、その物性、反応性を解析する。
- (2) 新規なオリゴ(シリルラジカル)を指向した新たなモノ(シリルラジカル)の開拓として、ジシレンのアニオンラジカルを立案した。ジシレンアニオンラジカルを適当な連結子で繋ぐということはジシレンおよびそのアニオンラジカルに非対称性が現れることになり、新規なオリゴ(シリルラジカル)のスピン素子としての非対称に置換されたジシレンアニオンラジカルの構造、物性を予め明らかにしておく必要がある。そのため、トリアルキルシリル基とアルキル基で非対称に置換されたジシレンを設計、合成し、アニオンラジカルへの誘導と物性について解析する。

4. 研究成果

- (1) σ共役系ケイ素鎖を連結子とするジ(シリルラジカル)種に関する研究

両端に嵩高い^tBu₂MeSi基を導入した1,5-ジブプロモペンタシラン**1a**、1,6-ジブプロモヘキサシラン**1b**をKC₈で還元的に脱臭素化することにより、対応するペンタシラン-1,5-ジイル種**2a**、テトラシラン-1,6-ジイル種**2b**を発生させることに成功した(図2)。既に合成に成功しているテトラシラン-1,4-ジイル種**3**は室温でも十分に安定で結晶性化合物として単離可能であったのとは対照的に、ケイ素鎖長がより長いジ(シリルラジカル)種**2a, b**は-30°C以下でも徐々

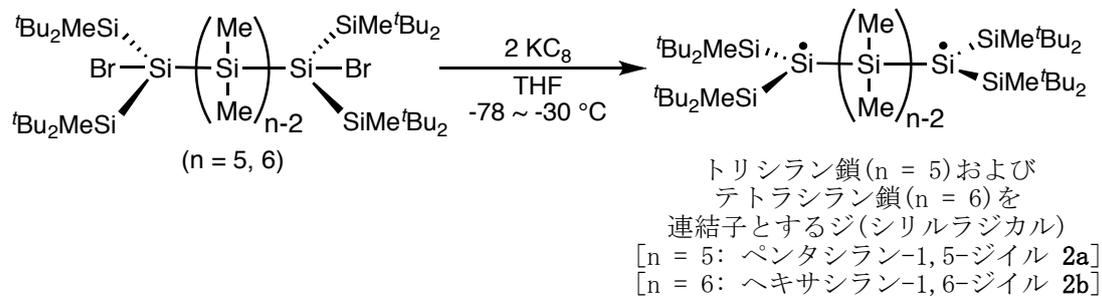


図2. トリシラン鎖およびテトラシラン鎖を連結子とするジ(シリルラジカル)の合成

に分解するほど不安定であった。現時点で、ケイ素鎖長がより長いジ(シリルラジカル)種 **2a, b** の熱的安定性が

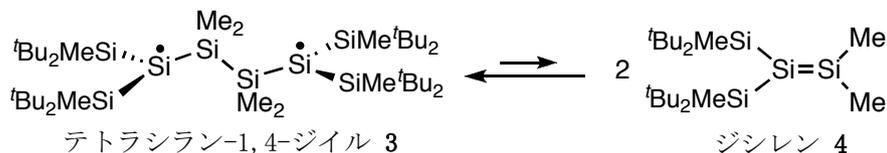


図3. テトラシラン-1, 4-ジイル種のみが示す溶液中における解離平衡

悪いこと理由は明確ではないが、テトラシラン-1, 4-ジイル種 **3** のみが示すジシレン **4** への解離平衡 (図3) の存在が関連しているのではないかと推定している。

テトラシラン-1, 4-ジイル種 **3**、ペンタシラン-1, 5-ジイル種 **2a**、ヘキサシラン-1, 6-ジイル種 **2b** の EPR スペクトルの解析から、それらはいずれも基底一重項種であるが一重項—三重項のエネルギー差がそれぞれ約 2.5 kJ/mol、約 1.6 kJ/mol、約 0.1 kJ/mol であり、連結子のケイ素鎖長が伸びると σ 共役を介したスピン間相互作用が小さくなることが分かった。

(2) トリアルキシルシリル基とアルキル基で非対称に置換されたジシレンアニオンラジカルに関する研究

新規なオリゴ(シリルラジカル)のスピン素子として非対称に置換されたジシレンアニオンラジカルを合成するにあたって、ジシレンアニオンラジカルを発生させる還元条件下でも不活性なトリアルキシルシリル基とアルキル基で非対称に置換されたジシレン ($\text{Si}_2\text{Si}=\text{SiR}_2$; Si = トリアルキシルシリル基、R = アルキル基) を設計した。トリアルキシルシリル基として ${}^t\text{Bu}_2\text{MeSi}$ 基を選択し、 ${}^i\text{Pr}$ 基で非対称に置換されたジシレン **8a** は、当研究グループで開発したジリチオシラン **5** と ${}^i\text{Pr}_2\text{SiCl}_2$ (**6**) のカップリングで合成したが、アルキル基が ${}^i\text{Pr}$ 基より嵩高い 1-エチルプロピル基、 ${}^t\text{Bu}$ 基を導入したジシレンは同手法では合成出来ず、予め置換基を全て導入した 1, 2-ジブromoジシラン **7b, c** を KC_8 で還元的に脱臭素化する方法で合成した (図4)。非対称置換ジシレン **8** の分子構造は、いずれも単結晶 X 線結晶構造解析で決定した (図5)。

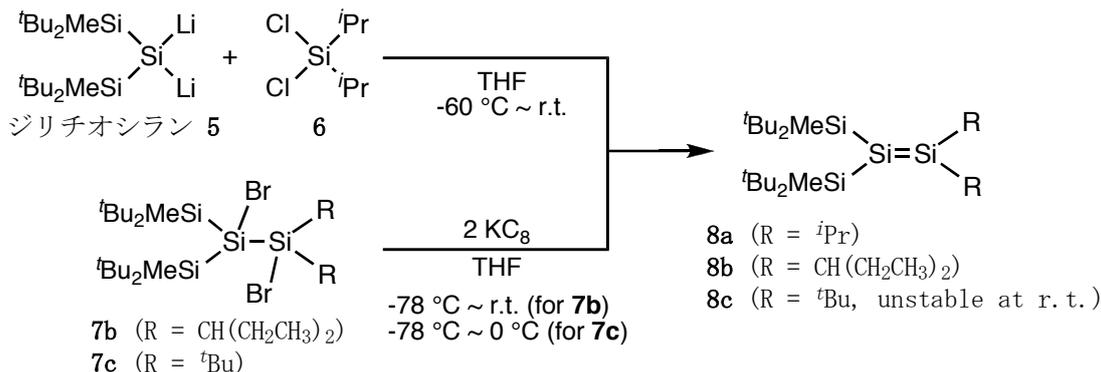


図4. ${}^t\text{Bu}_2\text{MeSi}$ 基とアルキル基で非対称に置換されたジシレン**8**の合成

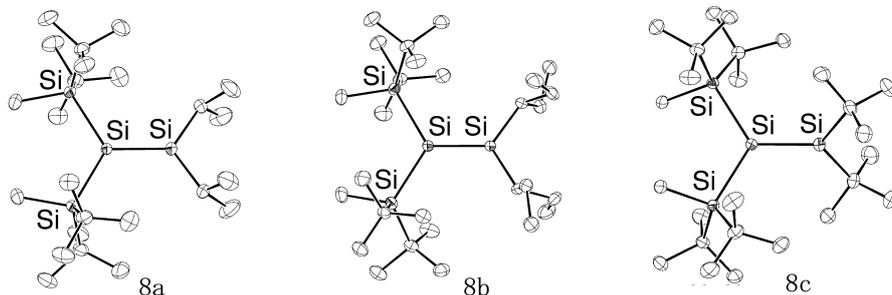


図5. ${}^t\text{Bu}_2\text{MeSi}$ 基とアルキル基で非対称に置換されたジシレン**8**の分子構造

2級アルキル基であるⁱPr、1-エチルプロピル基を持つジシレン **8a, b** は、共にケイ素=ケイ素二重結合の捻れが小さく平面性の良いジシレンであり、室温で安定な黄色結晶である。一方、3級アルキル基である^tBuを持つジシレン **8c** のケイ素=ケイ素二重結合は約50度捻れており、室温で不安定な紫色結晶であった。4つ全ての置換基が^tBu₂MeSi基であるテトラシリル置換ジシレン **9** のケイ素=ケイ素二重結合が約55度の捻れを持ちながらも室温で安定であることは対照的である。

室温で安定であるトリアルキルシリル基とアルキル基で非対称に置換されたジシレン **8a, b** について、金属カリウムとの反応による対応するアニオンラジカル **9a, b** の発生検討を行った(図6)。低温下(-33°C以下)における常磁性共鳴(EPR)スペクトルにおいて、アニオンラジカル **9a, b** に対応すると考えられるシグナルが得られたが、室温まで昇温すると中央のSi-Si結合が切断された[(^tBu₂MeSi)₂Si]⁻に分解することが分かった。分解速度はアルキル基の高さに依存しており、イソプロピル基より高い1-エチルプロピル基を持つ**9b**の方が分解速度は遅いものの、中性のケイ素=ケイ素二重結合化合物ジシレンを室温で単離出来るだけの立体保護効果を有する高い置換基を導入していても、そのアニオンラジカル **9a, b** は共に熱的にやや不安定であり、単結晶化による単離、X線回折による分子構造の決定を行う事ができなかった。

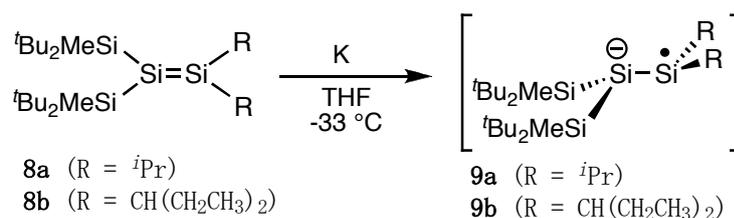


図6. ^tBu₂MeSi基とアルキル基で非対称に置換されたジシレンアニオンラジカル**9**の発生

理論計算によると(図7)、トリアルキルシリル基とアルキル基で非対称に置換されたジシレン(Si₂Si=SiR₂; Si = トリアルキルシリル基、R = アルキル基)のアニオンラジカルは、Si=Si二重結合に由来する部分がトランス折れ曲がり型に変形し、トリアルキルシリル基が結合した3配位ケイ素側に負電荷が、アルキル基が置換した3配位ケイ素側にスピンの偏在した構造であると推定された。本研究で設計・合成した非対称置換型ジシランの2級アルキル基(イソプロピル基、1-エチルプロピル基)では、スピン密度が大きくラジカル反応性が增大する2級アルキル基が置換した3配位ケイ素側でのラジカル的二量化反応やトリアルキルシリル基の転位反応を室温では完全に抑制することができず、トリアルキルシリル基とアルキル基で非対称に置換されたジシレンのアニオンラジカル **9a, b** は、室温で単離可能な熱的安定性を有していなかったと推定した。

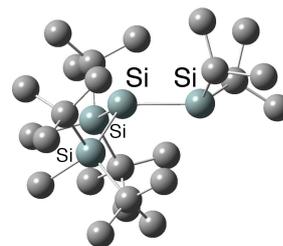


図7. 理論計算によるジシレンアニオンラジカル**9a**の構造

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 18 件)

- 1) 日比 風弥, 鍋島 達弥, 一戸 雅聡, シリル基とアルキル基で非対称に置換されたジシレンの合成、構造、および反応性, 第99春季年会, 2019年3月18日, 甲南大学 岡本キャンパス (兵庫県神戸市) .
- 2) 東條 翔磨, 鍋島 達弥, 一戸 雅聡, アルキル置換1,2-ジリチオジシランの発生, 第99春季年会, 2019年3月18日, 甲南大学 岡本キャンパス (兵庫県神戸市) .
- 3) 日比 風弥, 鍋島 達弥, 一戸 雅聡, アルキル基を有する非対称置換ジシレンアニオンラジカルの発生, 第45回有機典型元素化学討論会, 2017年12月14日, 朱鷺メッセ新潟コンベンションセンター (新潟県新潟市) .
- 4) 日比 風弥, 鍋島 達弥, 一戸 雅聡, 非対称置換ジシレンリアニオンラジカルの発生, 第22回ケイ素化学協会シンポジウム, 2018年10月26日, きぬ川ホテル三日月 (栃木県日光市) .
- 5) 日比 風弥, 一戸 雅聡, シリル基とアルキル基で非対称に置換されたジシレンの合成とその還元反応, 第98春季年会, 2018年3月21日, 日本大学 船橋キャンパス (千葉県船橋市) .
- 6) 菊地 結衣, 関口 章, 一戸 雅聡, リチオシラシクロプロパン誘導体とTip置換ジクロロ(メチル)シランの反応によるシリル置換シリレンおよびジシレンの発生, 第98春季年会, 2018年3月21日, 日本大学 船橋キャンパス (千葉県船橋市) .
- 7) 菊地 結衣, 関口 章, 一戸 雅聡, トリリチオシランおよびリチオシラシクロプロパン誘導体を用いた低配位および多重結合ケイ素化合物の合成検討, 第44回有機典型元素化学

- 討論会，2017年12月5日，東京工業大学 大岡山キャンパス（東京都目黒区）。
- 8) 菊地 結衣，関口 章，一戸 雅聡，リチオシラシクロプロパン誘導体の反応性，第21回ケイ素化学協会シンポジウム，2017年10月27日，宮城蔵王ロイヤルホテル（宮城県刈田郡蔵王町）。
 - 9) 服部 風太，一戸 雅聡，関口 章，ジシリンとアルカリ金属ハロゲン化物の反応，日本化学会 第97春季年会，2017年3月17日，慶應義塾大学 日吉キャンパス（神奈川県横浜市）。
 - 10) 石坂 悠介，一戸 雅聡，関口 章，オリゴシラン架橋ビス（シリルラジカル）の発生と反応性，日本化学会 第97春季年会，2017年3月18日，慶應義塾大学 日吉キャンパス（神奈川県横浜市）。
 - 11) 鈴木 嵩之，一戸 雅聡，関口 章，テトラシラン-1,4-ジイルの合成，構造，及び物性，日本化学会 第97春季年会，2017年3月18日，慶應義塾大学 日吉キャンパス（神奈川県横浜市）。
 - 12) 菊地 結衣，一戸 雅聡，関口 章，リチオシラシクロプロパン誘導体を用いたケイ素多重結合化合物の合成検討，日本化学会 第97春季年会，2017年3月18日，慶應義塾大学 日吉キャンパス（神奈川県横浜市）。
 - 13) 鈴木 嵩之，一戸 雅聡，関口 章，テトラシラン-1,4-ジイルの合成，構造，及び物性，第43回有機典型元素化学討論会，2016年12月9日，仙台市民会館（宮城県仙台市）。
 - 14) 菊地 結衣，一戸 雅聡，関口 章，トリリチオシランおよび関連するリチオシラシクロプロパン誘導体の反応，第20回ケイ素化学協会シンポジウム，2016年10月7日，安芸グランドホテル（広島県廿日市市）。
 - 15) 鈴木 嵩之，一戸 雅聡，関口 章，テトラシラン-1,4-ジイルの合成，構造，及び物性，第20回ケイ素化学協会シンポジウム，2016年10月7日，安芸グランドホテル（広島県廿日市市）。
 - 16) 服部 風太，一戸 雅聡，関口 章，ジシリンとアルカリ金属ハロゲン化物の反応によるジシリノイドの合成，第20回ケイ素化学協会シンポジウム，2016年10月7日，安芸グランドホテル（広島県廿日市市）。
 - 17) 服部 風太，一戸 雅聡，関口 章，ジシリンとアルカリ金属化物の反応；ジシリン-ハライド付加体の生成，第62回有機金属化学討論会，2016年9月16日，早稲田大学 西早稲田キャンパス（東京都新宿区）。
 - 18) 服部 風太，一戸 雅聡，関口 章，ジシリンとアルカリ金属ハロゲン化物および擬ハロゲン化物の反応，第27回基礎有機化学討論会，2016年9月2日，広島国際会議場（広島県広島市）。

〔その他〕

ホームページ等

http://www.chem.tsukuba.ac.jp/ichinohe_lab/

6. 研究組織

(1) 研究分担者

なし

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：関口 章

ローマ字氏名：(SEKIGUCHI, akira)

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。