

機関番号：11301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21750035

研究課題名（和文）シリルラジカルの付加反応を利用した機能性スピン化合物の創製

研究課題名（英文）Radical Addition of Isolable Silyl Radicals for Open-Shell Functional Materials

研究代表者

石田 真太郎（ISHIDA SHINTARO）

東北大学・大学院理学研究科・講師

研究者番号：90436080

研究成果の概要（和文）：

(1) ジイソプロピルフェニルシリル基を持つ新規長寿命シリルラジカルの発生に成功した。単離には至っていないが、分子内でフェニル基との相互作用が示唆された。

(2) 単離可能なジアルキルホスフィニルラジカルの合成に初めて成功し、結晶中単量体であること、不対電子がリン上に局在化していることを各種スペクトルおよび結晶構造解析により確認した。また高い反応性を有していることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

(1) A persistent tri(silyl)silyl radical, bis(triisopropylsilyl)[phenyl(diisopropyl)silyl]silyl radical was generated by the reduction of the corresponding fluorosilane with sodium. According to EPR spectroscopy, spin delocalized on not only unsaturated silicon but also phenyl group.

(2) An isolable dialkylphosphinyl radical was successfully synthesized as a yellow crystalline solid and found to be monomeric both in solution and in the solid state. The spin density of the phosphinyl radical is almost localized on the 3p orbital of the dicoordinated phosphorus atom. Distinct electronic transition from nonbonding electron pair orbital to singly occupied 3p orbital on the phosphorus atom of the isolated phosphinyl radical was observed at 445 nm in solution. The reactivity of thus obtained phosphinyl radical has been investigated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

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：合成化学・ラジカル・ナノ材料

1. 研究開始当初の背景

トリス（トリメチルシリル）シランは有害なスズヒドリドの代用品として、ハロゲン化合物の還元やラジカル環化反応に広く使用されている。この試薬を用いた場合、反応条件

によっては系中に生成するトリス（トリメチルシリル）シリルラジカルが多重結合へ付加をする。生じたラジカル付加体（炭素ラジカル）は後続反応により最終生成物を与える。シリルラジカルの多重結合への付加反応

は局在化シリルラジカルから炭素中心ラジカルへの変換反応と見ることができ、極めて興味深い。しかし前述した反応条件では炭素ラジカルが容易にヒドロシランから水素を引き抜くため、付加反応を制御し途中で生成するラジカル付加体を安定に取り出すことはできない。

2. 研究の目的

不対電子を持つ化合物はそのスピンの由来する磁氣的性質を持ち、機能性材料として期待され活発に研究されている。申請者は単離可能な安定シリルラジカルを多重結合への付加反応に用いれば、以下の特徴があると考えた。

(1) 付加体である炭素中心ラジカルが単離出来る。すなわち、ラジカル付加体の水素引き抜き反応は系中にヒドロシランが存在しないので進行せず、さらに付加したシリルラジカル部分が嵩高い置換基として機能するのでカップリング反応も抑制される。

(2) 機能性部位を複数持った安定ラジカルが容易に合成できることになる。すなわち、アルケンやケトンに代表される多重結合化合物は合成法が確立しており、分子内に付加反応部位を複数有するもの、あるいは酸化還元部位を有するものの合成も容易である。シリルラジカルの付加反応も両者を混合するだけという穏やかな条件で進行するので、官能基許容性が高い。

以上の利点を生かし、単離可能なスピン局在化ラジカル種の合成とそれをを用いた反応開発、続く機能性分子開拓を行うことを本研究課題の目的とした。

3. 研究の方法

単離可能なシリルラジカル種は一般に嵩高い置換基を持つハロシランの還元反応によって生成する。従ってまず目的に適していると考えられる種々のハロシランの合成を行い、ラジカルの発生を検討した。

また、ケイ素と同周期の15元素であるリンのラジカルについても単離と性質の解明、並びに多重結合への付加反応について研究した。

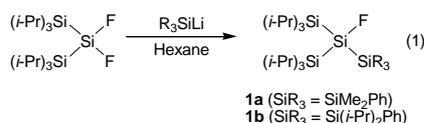
4. 研究成果

化合物番号は細目(1)と(2)で独立している。

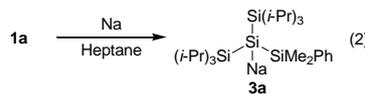
(1) 新規単離可能シリルラジカルの合成研究

シリルラジカルを用いたカルボニル化合物への付加を調査する途上で、シリルラジカルの置換基効果について検討する必要がある。非対称置換様式を持つトリシリルハロシランの合成を行い、続く反応により生じるシリルラジカルの性質について検討することにした。

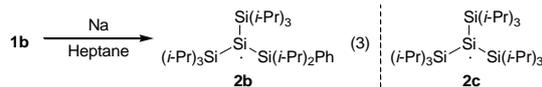
式1に示す方法でビス(トリイソプロピルシリル)フルオロシラン **1a** および **1b** の合成を行った。



フルオロシラン **1a** をナトリウム還元したところ、対応するシリルラジカル種 **2a** は観測されず、シリルナトリウム **3a** が生成することが解った(式2)。これは生じたラジカル **2a** とナトリウムの反応による **3a** の生成がフルオロシラン **1a** とナトリウムの反応より早いことを示している。化合物 **3a** の構造は最終的にX線結晶構造解析により決定し、ケイ素-ナトリウム間に結合を持つ接触イオン対であること、フェニル基がナトリウムに分子間配位した一次元鎖構造を取っていることが解った。



一方 **1a** より嵩高い置換基を持つ **1b** のナトリウム還元では、シリルラジカル **2b** が得られた。この条件で発生させたシリルラジカル **2b** の溶液中室温条件の半減期は10日以上であり、単離可能なシリルラジカル **2c** のものより長いことが解った。また、EPRスペクトル解析によるとケイ素上のスピン密度は **2c** より **2b** が小さかった。



以上の結果はシリルラジカル **2b** は熱力学的に十分安定であることを示している。その理由は立体障害に加えラジカル中心とフェニル基との相互作用によるスピンの非局在化によるものと推定している。ラジカル **2b** は結晶性が悪く、現在の所単離には至っていないが、シリルラジカル **2b** および **2c** の性質の違いを利用して、カルボニル化合物付加体の性質をファインチューニングできると考えられる。

(2) 単離可能なジアルキルホスフィニルラジカルの合成、性質、および反応性

ケイ素と同じ第三周期元素であるリンのラジカルはリン化合物の反応性中間体として活発に研究されている。種々のリン中心ラ

ジカルのなかでも二配位リンラジカル（ホスフィニルラジカル）は非共有電子対と不対電子を同一リン上に持つために、本研究課題の鍵となるラジカル付加の基質として有用であると考えられた。

近年、図1に示したホスフィニルラジカルA-Dの単離が報告されている。しかしこれらの化合物におけるリン周りの電子状態はバナジウムやヘテロ原子に由来する電子的摂動を強く受けている。

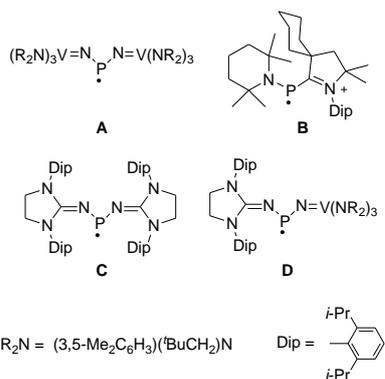
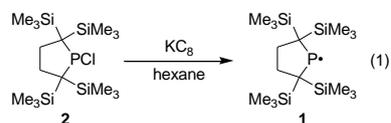


図1. 単離されたホスフィニルラジカル.

一方アルキル基がラジカル中心に与える電子的摂動は比較的小さい。そのため、アルキル置換ホスフィニルラジカルは不対電子と非共有電子対に由来する二つの性質を持つと予想される。しかしこれまで単離例は無く、反応性の知見も限られたものであった。

以上の状況の中、申請者は、独自に開発した嵩高いアルキル置換基である1,1,4,4-テトラキス（トリメチルシリル）ブタン-1,4-ジイル基をジアルキルホスフィニルラジカル導入することを検討した。合成法を種々検討したところ、嵩高い環状ジアルキル置換基を持つジアルキルクロホスフィン2をヘキサン中カリウムグラファイトを用いて還元することによりホスフィニルラジカル1を黄色結晶として高収率で得ることに成功した(式1)。



化合物1のX線結晶構造解析の結果を図1に示した。結晶中において不飽和リン間の距離は6.9414(5) Åであった。この値はリン原子のファンデルワールス半径和よりはるかに大きいことから、化合物1は結晶中でも中性ホスフィニルラジカルとして存在していることが解った。結合の著しい伸長や歪みによる変形は観測されなかった。

溶液および凍結溶媒中のEPRスペクトルか

ら、ラジカル1の不対電子は主にリン上の3p軌道に收容されていることがわかった。

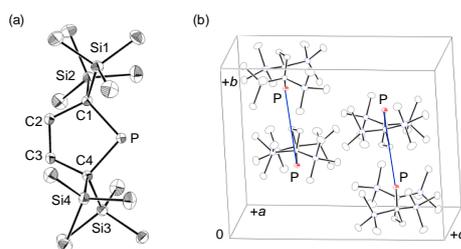


図2. ラジカル1の分子構造と結晶構造.

図2に示すように1の紫外可視吸収スペクトルの観測と遷移の帰属を行った。ラジカル1は可視領域(445 nm)に明確な吸収帯を持ち、これが黄色を呈する理由であることがわかった。理論計算(TD-DFT計算)をもとにこの吸収帯の帰属を行ったところ、非共有電子対の軌道から不対電子の收容されているリンの3p軌道への電子遷移、すなわちHOMO-SOMO遷移であることが明らかになった。これはホスフィニルラジカルの吸収スペクトルを明確に観測した初めての例であり、ホスフィニルラジカルが不対電子と非共有電子対、二つの性質を併せ持つことを示唆している。

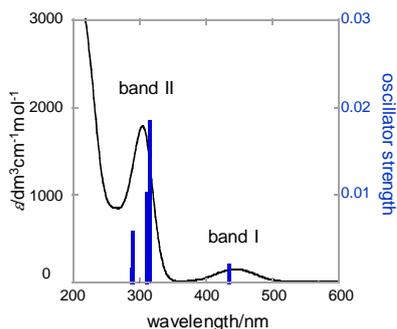


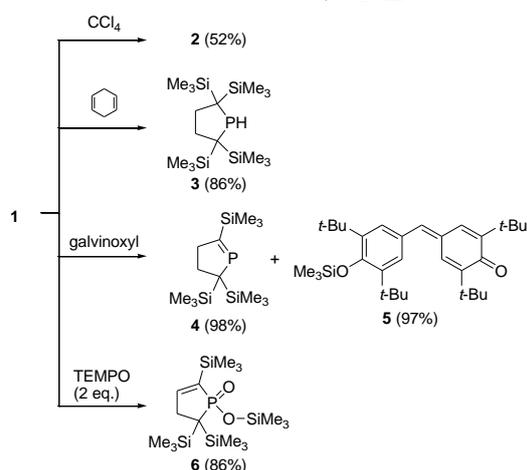
図3. ラジカル1の紫外可視吸収スペクトル(3-メチルペンタン中、室温)。青棒は理論計算によって得られた電子遷移の位置と振動子強度を示している。

ラジカル1の反応性を検討した(スキーム1)。予想通り高い反応性を示し、四塩化炭素との反応では塩素引き抜き反応が進行し、クロホスフィン2が得られた。シクロヘキサジエンとの反応では水素引き抜き反応が進行し、ヒドロホスフィン3が良好な収率で得られた。申請者の知る限りこれはホスフィニルラジカルが炭化水素から水素を引き抜いたことを明確に示す初めての例である。

さらに安定な酸素中心ラジカルとの反応を検討した。ラジカル1とガルビノキシルとの反応では新規環状ホスファルケン4とシリルエーテル5が生成した。ラジカル1とガルビノキシルとの選択的カップリング、それに続くトリメチルシリル基の炭素上から酸

素上への1,3-転位により4が生成したと考えられる。一方二当量のTEMPOとの反応では環状リン酸エステル6が得られることが解った。ラジカル1とTEMPOとのラジカルカップリングによる結合形成、続くN-O結合の切断を伴うシリル基の転位を含む多段階反応と考えられる。現在反応機構の解明のために1と種々のニトロキシラジカルの反応と理論計算による検討を行っている。

スキーム 1. ラジカル1の反応性



以上のようにラジカル1の基礎的な反応性を明らかにしたので、カルボニル化合物への付加を検討した。しかしラジカル1はアセトンやベンゾフェノンには反応せず、対応する付加体は得られなかった。リンラジカルの多重結合への付加反応については報告例があるので、本系で反応が進行しない理由は、1の立体保護基が極めて嵩高いためと考えられる。一方ラジカル1とテトラフェニルシクロペンタジエノンなど活性の高いケトンとの反応を検討したところ、複雑な生成物を与えた。得られた生成物の解析を行い、反応系の最適化を行う予定である。

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6件)

1. 石田真太郎、平川文弥、岩本武明、A Stable Dialkylphosphinyl Radical, *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 12968-12971 (2011). (査読有)

2. 石田真太郎、岩本武明、吉良満夫、Addition of a Stable Dialkylsilylene to Carbon-Carbon Unsaturated Bonds, *Heteroatom Chemistry*, 印刷中 (2011). (査読有)

3. 石田真太郎、伊藤真康、堀内宏明、平塚浩士、白石壮志、久新荘一郎、Synthesis and properties of 5, 10, 15, 20-tetrakis[4-(alkoxysilyl)phenyl]porphyrins: an application of selective deprotection of benzaldehyde diethyl acetals in the presence of alkoxysilyl groups, *Dalton Transactions*, **39**, 9421-9426 (2010). (査読有)

4. 岩本武明、大西展義、桂珍玉、石田真太郎、磯部寛之、前田理、大野公一、吉良満夫、Synthesis and structure of stable base-free dialkylsilylanimes, *New Journal of Chemistry*, **34**, 1637-1645 (2010). (査読有)

5. 石田真太郎、岩本武明、吉良満夫、Reactions of an Isolable Dialkylsilylene with Ketones, *Organometallics*, **29**, 5526-5534 (2010). (査読有)

6. 吉良満夫、岩本武明、石田真太郎、増田英紀、阿部剛、甲千寿子、Unusual bonding in trisilaallene and related heavy allenes, *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 17135-17144 (2009). (査読有)

〔学会発表〕(計14件)

1. 平川文弥、石田真太郎、岩本武明、安定なジアルキルホスフィニルラジカルを配位子として持つパラジウム錯体の合成、性質、日本化学会第92春季年会、2012年3月27日、横浜

2. 平川文弥、石田真太郎、岩本武明、安定なジアルキルホスフィニルラジカルの合成、性質および反応性、第22回基礎有機化学討論会、2011年9月22日、筑波

3. 石田真太郎、平川文弥、岩本武明、安定なジアルキルホスフィニルラジカルの合成、構造、および反応、第58回有機金属化学討論会、2011年9月8日、名古屋

4. 平川文弥、石田真太郎、岩本武明、単離可能な中性ジアルキルホスフィニルラジカルの合成、性質および反応、日本化学会第91春季年会、2011年3月29日、横浜

5. 栗原崇好、石田真太郎、久新荘一郎、工藤貴子、マイクロ波支援による9,10-ジシラトリプチセンの高効率合成及びその官能基変換、日本化学会第91春季年会、2011年3月26日、横浜

6. 平川文弥、横山達矢、石田真太郎、岩本武

明、単離可能な中性ジアルキルホスフィニルラジカルの合成と性質、第37回有機典型元素化学討論会、2010年11月25日、室蘭

7. 栗原崇好、石田真太郎、久新莊一郎、黄海翔、堀内宏明、平塚浩士、工藤貴子、9,10-ジシラトリプチセンのマイクロ波支援高効率合成とその結晶状態における室温りん光、第37回有機典型元素化学討論会、2010年11月25日、室蘭

8. 平川文弥、横山達矢、石田真太郎、岩本武明、1,1,4,4-テトラシリルブタン-1,4-ジイル基を持つ典型元素化合物の合成と構造、第14回ケイ素化学協会シンポジウム、2010年11月19日、湯河原

9. 小金園誠、中林丘、石田真太郎、久新莊一郎、紺野雄太、工藤貴子、ヘキサ-tert-ブチルビシクロ[1.1.0]テトラシランとケトンの反応、第14回ケイ素化学協会シンポジウム、2010年11月19日、湯河原

10. 大塚恭平、石田真太郎、久新莊一郎、フェニル基と共役したケイ素-ケイ素 π 単結合化合物の創製、日本化学会第90春季年会、2010年3月27日、近畿大学

11. 大塚恭平、石田真太郎、久新莊一郎、キユネアン骨格をもつ新規ケイ素クラスターの合成と性質、日本化学会第90春季年会、2010年3月27日、近畿大学

12. 石井洋輔、石田真太郎、久新莊一郎、1,1,3,3-テトラフェニル-2,2,4,4-テトラキス(トリメチルシリル)シクロテトラシランの段階的脱フェニル塩素化反応、日本化学会第90春季年会、2010年3月27日、近畿大学

13. 石田真太郎、ジシラトリプチセンの高効率合成・反応・光物性、高次 π 空間の創発と機能開発 第1回若手研究会、2009年11月6日、仙台

14. 石田真太郎、ジシラトリプチセンおよびオクタシラキュバンの新展開：剛直有機ケイ素化合物の特異な性質、京都大学GCOE有機若手ワークショップ、2009年9月8日、京都

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石田 真太郎 (ISHIDA SHINTARO)
東北大学・大学院理学研究科・講師