

平成21年 4月30日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19550029

研究課題名（和文） 高周期14族元素常磁性化学種に関する研究

研究課題名（英文） Studies on Paramagnetic Species of Heavier Group 14 Elements

研究代表者

一戸 雅聡 (ICHINOHE MASAOKI)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・准教授

研究者番号：90271858

研究成果の概要：ケイ素=ケイ素二重結合化合物の1電子酸化で得られるカチオンラジカル種では、スピン及び陽電荷が二つの骨格ケイ素上に非局在化した電子状態を持つものに対し、1電子還元で得られるアニオンラジカル種ではスピン及び陰電荷が各々の骨格ケイ素に局在化した電子状態を持つことを明らかにした。また、二つのケイ素ラジカル種をパラ-及びメタ-フェニレン基で連結した分子を合成し、パラフェニレン体は閉殻1重項分子である一方、メタフェニレン体は基底3重項状態を示すビラジカル種であることを明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：有機化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：有機元素化学・構造有機化学

1. 研究開始当初の背景

金属や無機材料が従来担ってきた材料、素子等を、軽量で加工性などの点で優れた有機化合物を用いて達成しようとする研究が精力的に行われており、導電性有機高分子材料や有機ELデバイス等のように電気伝導材料や発光素子は実用化にも至っている。一方で、鉄、コバルト、ニッケルに代表される金属磁石（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、安定なニトロキシドラジカル、フェノキシラジカルなどをスピンの担い手とする安定有機常磁性分子、

窒素、硫黄等のヘテロ元素を含む π 電子系化合物の常磁性イオンラジカル等を中心として、その合成、分子配列制御、磁性について検討されている。しかしながら、炭素、窒素、酸素などの第2周期元素をスピン中心とする有機安定ラジカル及びそれらの組み合わせによる強磁性分子、強磁性有機材料の設計の自由度は大きいものではないと考えられた。

典型元素ラジカルではスピン中心となる原子の最外殻s軌道、p軌道がその役割を担うが、炭素、窒素、酸素などの第2周期元素

では主量子数が同じであるため、原子核の電荷の違いによる若干の軌道サイズの差があるに過ぎない。一方で、主量子数が異なる高周期典型元素では根本的に軌道サイズが異なっており、多分子を集合体として取り扱おうとする有機磁性体における分子間の磁氣的相互作用の大きさも自ずと変化すると考えられる。従って、従来の第2周期元素をスピン中心とする有機安定ラジカルに加えて、我々が開発する高周期典型元素ラジカルを素子として活用することで強磁性分子、強磁性有機材料を幅広く設計することが可能になると考えられた。

2. 研究の目的

高周期典型元素をスピン中心とする常磁性化学種は基本的な反応活性種として古くから認識され、常磁性共鳴スペクトルなどの分光学的観測も行われてきたが、安定な化学種として単離することを目的とした研究が行われるようになったのはごく最近である。研究代表者らは2001年に高周期14族元素であるケイ素をスピン中心とする常磁性分子「シクロテトラシレニルラジカル」を単離可能な化学種として合成することに初めて成功し、その分子構造をX線結晶構造解析により決定した。シクロテトラシレニルラジカルは3個のケイ素原子にスピンの非局在化した環状ラジカルである。また、シクロテトラシレニルラジカルに関する知見を基に、2002年にはスピンの一つのケイ素原子に局在化したシリルラジカルの合成、構造解析にも成功した。

以上のような研究背景の下、本研究ではこれまでに研究代表者らが単離、構造解析に成功してきたケイ素をスピン中心とする安定ラジカルの化学を、ゲルマニウム、スズ、鉛を含めた高周期14族元素一般へと展開し、各元素の基本的なラジカル種、イオンラジカル種等の系統的合成法を開拓し、有機磁性体等の機能性材料としての利用も見据えた量的供給も可能な合成法を確立することを目的とした。また、従来の短寿命化学種での分光学的測定では得られていない構造化学的知見等を集積することを計画した。

3. 研究の方法

本研究開始の発端となった初めての安定なケイ素ラジカル種において、対応するシリルカチオン種の1電子還元あるいはシリルアニオン種の1電子酸化による合成、単離が可能であることを実験的に示し、カチオン種-中性ラジカル種-アニオン種の3つの状態間で化学的に相互変換可能な1電子2段階酸化還元系となることを明らかにしている。

酸化還元は電子の授受のみで反応が進行するため、従来の原子(団)引き抜き反応が適用できない立体的に嵩高い置換基を導入した高周期典型元素ラジカル種の合成においても有効な方法であると考えられた。本研究では、軌道準位が高い最高占有軌道(HOMO)、軌道準位の低い最低非占有軌道(LUMO)を併せ持つ高周期14族元素多重結合化合物の化学的酸化・還元によるイオンラジカル種の合成を検討した。

また、ケイ素、ゲルマニウムなどの第3周期以降の高周期典型元素をスピン中心とするポリラジカル種については、その合成もほとんど報告されていない。本研究では、最も基本的な高周期元素ポリラジカル種として2個のケイ素ラジカル中心を炭素π電子系で連結したビス(シリルラジカル)種の合成と、それらの分子構造、スピン状態について検討した。

4. 研究成果

(1) ケイ素=ケイ素二重結合化合物の酸化・還元を用いた高周期14族元素イオンラジカル種の合成研究

ケイ素=ケイ素二重結合化合物「ジシレン」は、炭素=炭素二重結合化合物と比較して著しく高い最高占有軌道(HOMO)と著しく低い最低非占有軌道(LUMO)を持ち、電気化学的にも容易に酸化・還元を受けることが知られている。実際に、先に著者らが合成した極めて嵩高い^tBu₂MeSi基を置換基とするジシレン1は容易に化学的1電子酸化・1電子還元を受け、対応するジシレンカチオンラジカル1⁺、ジシレンアニオンラジカル1⁻を与えることが分かった(図1)。また、ジシレンカチオンラジカル1⁺の還元、ジシレンア

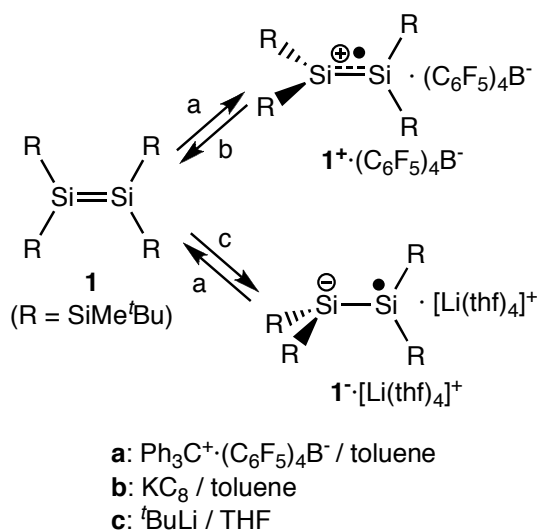


図1. ジシレン1の1電子酸化・還元によるジシレンイオンラジカル種の合成

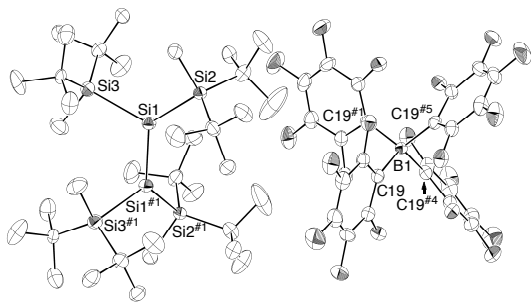


図2. ジシレンカチオンラジカル 1^+ (C_6F_5) $_4B^-$ 塩の分子構造

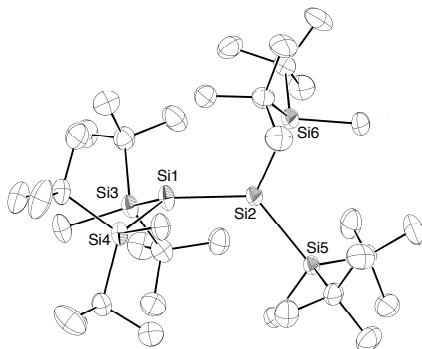


図3. ジシレンアニオンラジカル 1^- の分子構造

ニオンラジカル 1^- の酸化によりそれぞれ中性ジシレン 1 を再生することが出来、可逆な1電子2段階酸化還元系となることも見出した。へそれら3種の化学種間でそれらジシレンイオンラジカルの分子構造を単結晶X線回折により決定することにも成功した(図2、図3)。

ジシレンカチオンラジカル 1^+ の二つの骨格 sp^2 混成ケイ素原子は、前駆体である中性ジシレン 1 と同様に平面3配位構造を維持していた。しかし、そのケイ素-ケイ素結合長は $2.307(2)\text{\AA}$ で、ジシレン 1 の対応する結合長($2.2598(18)\text{\AA}$)より伸長しており、一般的なケイ素-ケイ素単結合長(2.34\AA)より短い。また、ジシレン 1 のケイ素-ケイ素二重結合は4つの立体的に嵩高い tBu_2MeSi 基の立体反発により 54.5 度捻れているが、ジシレンカチオンラジカル 1^+ では、さらに捻れ角が増大していた(64.9 度)。以上の構造化学的特徴は、陽電荷、スピン共に二つの骨格 sp^2 混成ケイ素原子上に非局在化していることを示唆している。また、スピンの非局在化については常磁性共鳴スペクトルからも支持された。

一方、ジシレンアニオンラジカル 1^- の二つの骨格 sp^2 混成ケイ素原子周りの構造には違いが認められ、一方(Si2)は平面3配位構造であり、もう一方(Si1)は大きく非平面化していた。そのケイ素-ケイ素結合長

(Si1-Si2)は $2.341(5)\text{\AA}$ であり、一般的なケイ素-ケイ素単結合長(2.34\AA)に等しい。二つの $^tBu_2MeSi-Si-SiMe^tBu_2$ ユニットはその立体反発を避けるようにSi1-Si2結合軸で直交した配座をとっているため π 結合はもはや存在しない。一般に、3配位ケイ素カチオン種、ラジカル種の電子欠損種は、空または1電子のみ収容する軌道(ケイ素 $3p$ 軌道)の安定化を図る必要性が無い(または小さい)ため平面3配位構造をとりやすい。一方で、3配位ケイ素アニオン種は陰電荷を担う非共有電子対の軌道のエネルギー準位を低下させて分子としての安定化を図るため、非共有電子対の軌道に対して $3s$ 軌道が寄与することになる。そのため、3配位ケイ素アニオン種では sp^2 混成軌道+ $3p$ 軌道を持つ平面3配位構造よりむしろ sp^3 混成によるピラミッド型構造(非平面3配位構造)をとることになる。それらを考慮する非平面化したSi1上に陰電荷が、平面3配位構造を持つSi2上にスピンの局在化した電子状態を持っていると考えられる。また、陰電荷とスピンの非局在化した分子構造を持つことは低温下における常磁性共鳴スペクトルの解析からも明らかになった。

以上、ジシレンイオンラジカルの分子構造や電子状態はその電荷によって大きく異なることが示された。

(2) パラフェニレン基、メタフェニレン基を連結子とするビス(シリルラジカル)種[パラ-およびメタ-ジシラキノジメタン]の合成研究

パラ-及びメタ-ビス[ハロビス(ジ-*tert*-ブチルメチルシリル)シリル]ベンゼン(**2**)をTHF中、2当量の KC_8 で還元的に脱ハロゲン化することで、パラジシラキノジメタン **para-3**を紫色結晶として、メタジシラキノジメタン **meta-3**を黄色結晶として、合成・単離することに成功し、それらの分子構造をX線結晶構造解析で決定した(図4、図5、図6)。

para-3の炭素6員環に結合した3配位ケイ素に非平面化はみられず、 sp^2 混成ケイ素上の p 軌道と炭素6員環 π 系が共役するパラキノジメタン型構造を持っていることが分かった。しかし、環外Si=C二重結合長は $1.821(2)\text{\AA}$ であり、一般的なSi=C二重結合長(1.70\AA)より明らかに長く、また6員環内のC-C結合の単結合(C1-C2 = $1.415(3)$, C1-C3' = $1.421(3)\text{\AA}$)、二重結合(C2-C3 = $1.376(3)\text{\AA}$)は明白であるが、その差(0.042\AA)はテトラフェニルキノジメタンの6員環内単結合長($1.449(3)\text{\AA}$)と二重結合長($1.346(3)\text{\AA}$)の差(0.103\AA)より明らかに小さい。その分子構造より、**para-3**は閉殻1重項分子であるが、パラフェニレン架橋ビ

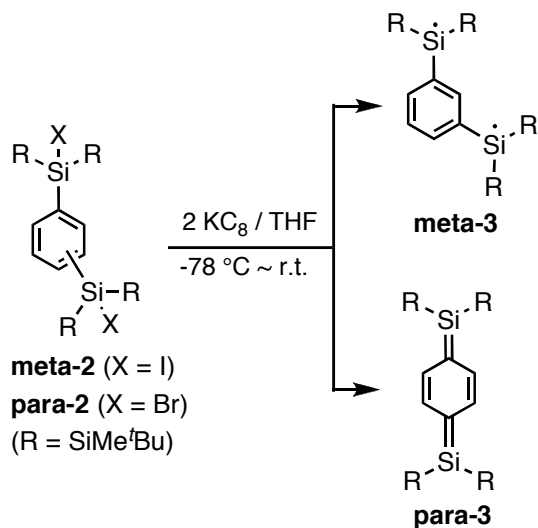


図4. メタ-及びパラ-フェニレン基およびパラフェニレン基で連結したビス(シリルラジカル) [メタ-及びパラ-ジシラキノジメタン]の合成

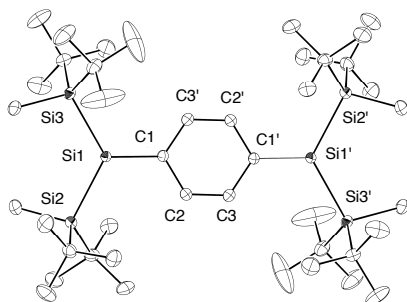


図5. パラジシラキノジメタンpara-3の分子構造

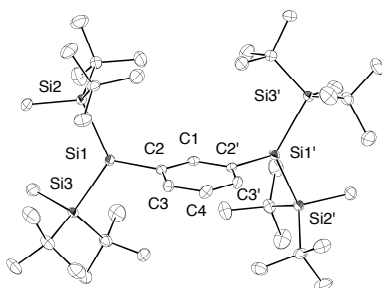


図6. メタジシラキノジメタンmeta-3の分子構造

ス(シリルラジカル)の性質も強く併せ持っていると考えられる。実際、**para-3**は一般的なケイ素=炭素二重結合化合物と同様にメタノールと容易に反応し、一方の3配位ケイ素にメトキシ基が、もう一方の3配位ケイ素に水素原子が付加した1,6-付加体**para-4**を生成し、一方、四塩化炭素との反応ではシリルラジカル種特有の塩素引き抜き反応が進行しジクロロ体**para-5**を与えた。

一方、メタジシラキノジメタン**meta-3**の炭素6員環に結合した3配位ケイ素も非平面化はみられないが、sp²ケイ素上のp軌道と炭素6員環のπ軌道が直交した構造をとっており、炭素6員環内の炭素-炭素結合に結合交替が認められないことからベンゼン環としての性質を保持していることが分かった。以上の構造化学的特徴は、**meta-3**は二つのシリルラジカルが単純にメタフェニレン基で連結された構造であることを示している。二つのラジカル中心を持つ分子では、その不対電子のスピン向き(αスピン、βスピン)により、1重項、3重項二つのスピン状態をとりうる。常磁性共鳴スペクトルの解析により、**meta-3**は基底3重項状態を持つことが明らかとなった。

meta-3は四塩化炭素と容易に反応して塩素付加体**meta-5**を与えたが、メタノールとは全く反応せず、反応化学的にもビス(シリルラジカル)としての性質のみを示した。

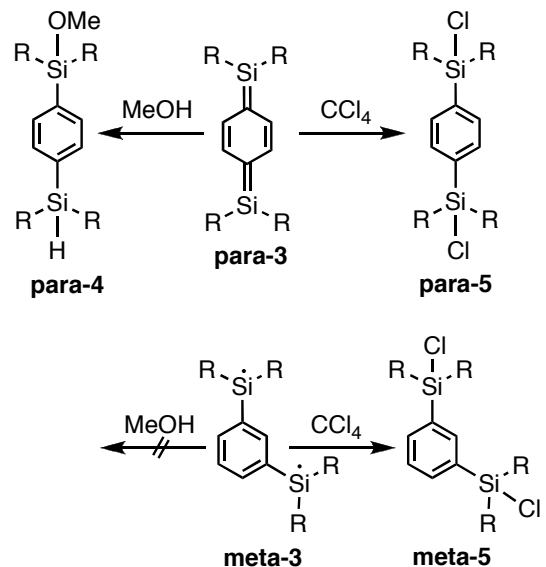


図7. パラ-及びメタ-ジシラキノジメタン3の反応性

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8件)

- ① Shigeyoshi Inoue, Masaaki Ichinohe, Akira Sekiguchi, The Isolable Cation-radical of Disilene: Synthesis, Characterization, and a Reversible One-electron Redox System, *Journal of the American Chemical Society*, 130 巻、6078-6079、2008、査読有。
- ② Shigeyoshi Inoue, Masaaki Ichinohe, Akira Sekiguchi, Isolable Alkali Metal-substituted Silyl Radicals (tBu₂MeSi)₂SiM (M = Li, Na, K): Electronically and Sterically

Accessible Planar Silyl Radicals、*Organometallics*、27 卷、1358-1360、2008、
査読有。

- ③ Shigeyoshi Inoue, Masaaki Ichinohe, Akira Sekiguchi、Isolable Silylene Anion Radical: Structural Characteristics in the Solid State and in Solution、*Journal of the American Chemical Society*、129 卷、6096-6097、2007、査読有。
- ④ Rei Kinjo, Masaaki Ichinohe, Akira Sekiguchi、An Isolable Disilyne Anion Radical and a New Route to the Disilenide Ion upon Reduction of a Disilyne、*Journal of the American Chemical Society*、129 卷、26-27、2007、査読有。

〔学会発表〕(計 21 件)

- ① 野澤 竹志, 永田 美千代, 一戸 雅聡, 関口 章, ジシラキノジメタンの合成と構造, 日本化学会第 89 春季年会, 1K3-11, 船橋, 2009 年 3 月 27-30 日。
- ② 井上 茂義, 一戸 雅聡, 関口 章, テトラシリルジシレンの酸化反応: ジシレンカチオンラジカル及びトリシラアシルカチオンの合成と構造, 第 57 回有機反応化学討論会, P-18, 広島, 2007 年 9 月 27-28 日。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

一戸 雅聡 (ICHINOHE MASAOKI)
筑波大学・大学院数理物質科学研究科・
准教授
研究者番号: 9 0 2 7 1 8 5 8

(2) 連携研究者

関口 章 (SEKIGUCHI AKIRA)
筑波大学・大学院数理物質科学研究科・
教授
研究者番号: 9 0 1 4 3 1 6 4

(3) 研究協力者

井上 茂義 (INOUE SHIGEYOSHI)
筑波大学・大学院数理物質科学研究科・
大学院学生
永田 美千代 (NAGATA MICHIO)
筑波大学・大学院数理物質科学研究科・
大学院学生
野澤 竹志 (NOZAWA TAKESHI)
筑波大学・自然学類・大学生