

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410034

研究課題名(和文) 高周期14族元素ラジカルを基盤とする高スピン化学種に関する研究

研究課題名(英文) Studies on High Spin State Species based on Heavier Group 14 Element Radicals

研究代表者

一戸 雅聡 (Ichinohe, Masaaki)

筑波大学・数理物質系・准教授

研究者番号：90271858

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)： 共役性を示すケイ素-ケイ素鎖(ジシラン)で二つのケイ素ラジカル部位を連結したテトラシラン-1,4-ジイル種の合成、単離、分子構造の決定に成功し、基底3重項であると決定した。また、ベンゼンの1,3位(メタ体)、または1,4位(パラ体)に二つのゲルマニウムラジカル部位を連結した分子の合成、単離に成功し、ケクレ構造を描くことが出来ないメタ体は基底3重項分子であり、ケクレ構造を描くことが出来るパラ体はキノジメタン型基底1重項分子であるが、1重項-3重項エネルギー差が極めて小さいため、室温では3重項状態が支配的な熱平衡状態で存在することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)： We succeeded in synthesizing and isolating of stable bis(silyl radical) connected by disilane chain, and determined its ground state as triplet. Furthermore, bis(germyl radical)s connected by meta-phenylene and para-phenylene spacer were also synthesized. Meta-phenylene bridged bis(germyl radical), which is non-Kekule molecule, has triplet ground state. On the other hand, para-phenylene bridged bis(germyl radical) has singlet ground state, but its singlet-triplet energy gap is quite low. Therefore, it was found that para-phenylene bridged bis(germyl radical) exists as an equilibrium mixture of singlet ground state and thermally accessible triplet excited state at high temperature such as room temperature.

研究分野：有機元素化学

キーワード：有機ケイ素化合物 ケイ素ラジカル 有機ゲルマニウム化合物 ゲルマニウムラジカル 常磁性化学種
高スピン分子

1. 研究開始当初の背景

炭素と同族元素であるケイ素原子上に不対電子を持つ常磁性化学種「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と古くから認識され、1960年代における常磁性共鳴 (EPR) 分光法による直接観測を機に、その構造化学的理解が進んだ。1980年代中頃より、立体的に高い置換基を持つ長寿命シリルラジカル種が報告されるようになり、2001年に研究代表者らが初めての単離可能なシリルラジカルとしてシクロテトラシレンラジカルの合成、単結晶X線構造解析による分子構造の決定にも成功した。これを皮切りに、これまでに種々の中性、イオン性モノシリルラジカル種に加え、ベンゼン環上に複数のシリルラジカル部位を連結したオリゴ (シリルラジカル) の合成にも成功し (図1)、その構造や物性、反応性に関する研究を進めてきた。

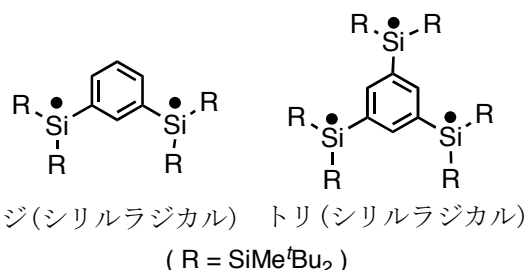


図1. これまでに研究代表者らが合成、解析したオリゴ (シリルラジカル)

オリゴ (シリルラジカル) における連結子が及ぼすスピン間相互作用、分子構造、反応性などへの影響については、未解明である。

一方、ケイ素以外の高周期 14 族元素モノラジカル種 (ゲルミルラジカル、スタンニルラジカル) についても、研究代表者らの研究グループがいくつかの合成、単離例を報告してきたが、高スピン化やスピン間相互作用の解明を目指したオリゴ (ゲルミルラジカル) やオリゴ (スタンニルラジカル) については未開拓のままであった。

2. 研究の目的

本研究では、これまでの研究代表者らのケイ素、ゲルマニウム、スズなどの高周期 14 族元素をスピン中心とするラジカル種の化学を、複数の高周期 14 族元素ラジカル中心を持つオリゴラジカル種へと発展させ、基礎的観点から高周期 14 族元素ラジカル間の間相互作用と構造、反応性などを解明することを目的とした。

3. 研究の方法

これまで研究代表者らの高周期 14 族元素をスピン中心とするモノラジカル種に関する研究成果に立脚し、以下の研究項目につい

て適切な連結子を介して二つの高周期 14 族元素ラジカルを連結した分子を設計、合成し、それらの構造やスピン状態などの物性、反応性について実験的に明らかにし、理論計算を用いた解析を組み合わせて理解を深めることとした。

- (1) 拡張π電子系を連結子とするジ (シリルラジカル) に関する研究
- (2) σ共役系ケイ素鎖を連結子とするジ (シリルラジカル) に関する研究
- (3) ベンゼンを連結子とするジ (ゲルミルラジカル) に関する研究

4. 研究成果

- (1) 拡張π電子系を連結子とするジ (シリルラジカル) に関する研究

拡張π電子系連結子としてベンゼン環2つが縮環したナフタレンおよびベンゼン環2つをC-C結合で連結したビフェニルを選択し、前駆体 2,6-ビス (プロモシリル) ナフタレン 1 および 4,4'-ビス (プロモシリル) ビフェニル 3 を THF 溶媒中、2 当量の KC₈ で還元的に脱臭素化することにより対応するジ (シリルラジカル) 2、4 を単離することに成功し (図2)、単結晶X線結晶構造解析によりそれらの分子構造を決定した (図3、4)。

ナフタレン連結ジ (シリルラジカル) 2 における 3 配位ケイ素は平面 3 配位で、この平

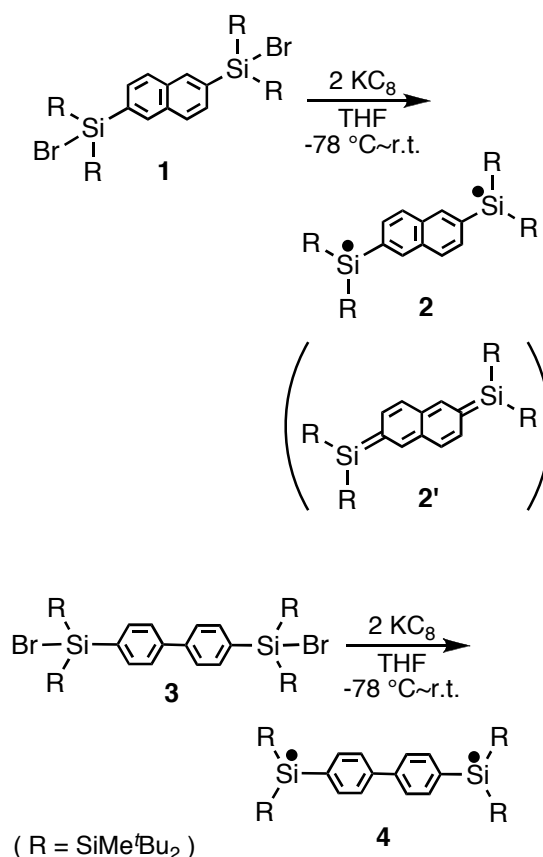


図2. オリゴ (シリルラジカル) 2, 4 の合成

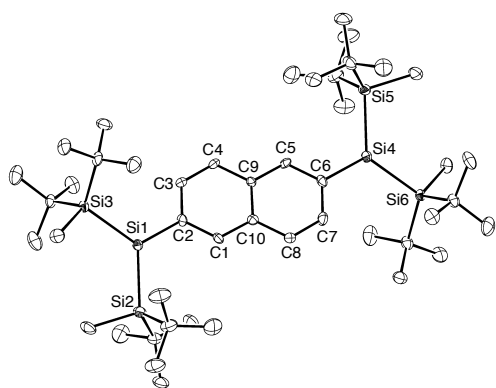


図3. ナフタレン連結ジ(シリルラジカル) 2の分子構造

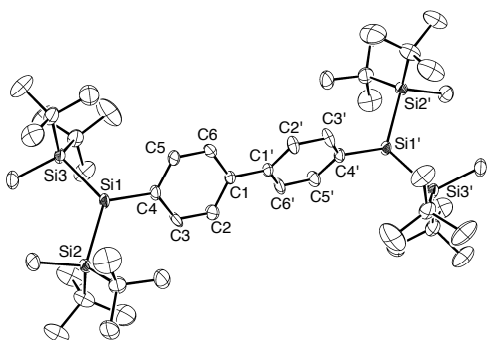


図4. ビフェニル連結ジ(シリルラジカル) 4の分子構造

面が連結子であるナフタレン環に対して約9度捻れた配座で結合している。環外 Si-C 結合は 1.843(5) Å で明らかに一般的な Si-C 単結合長 (1.88 Å) より短く、二重結合性の存在を示している。ナフタレン環内の C-C 結合にはナフトキノジメタン型の伸長短縮が認められ、伸長短縮の程度は 0.1~0.3 Å であった。以上の構造化学的特徴は、2' のように環外 Si-C 二重結合を含むケクレ構造「閉殻ジシラナフトキノジメタン型分子」であることを示している。また、極低温における EPR 測定により、基底 1 重項閉殻分子であると決定した。しかしながら、すでに、分子構造、スピン状態の解析を行っているパラフェニレン基(単核ベンゼン)で二つのシリルラジカル部を連結した化学種 5 (5') (図5) より、二重結合性を持つ環外 Si-C 結合長が長く、またナフタレン環内の C-C 結合における結合交替の程度が小さいことから、単核ベンゼンより芳香族安定化エネルギーが大きい

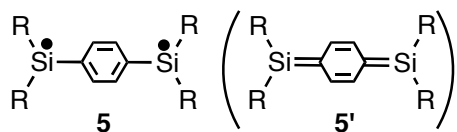


図5. パラフェニレン連結ジ(シリルラジカル) 5

ナフタレンを連結子とすることでナフタレンの芳香族性を失う閉殻ナフトキノジメタン型 2' の寄与が減少し、ビラジカル性が増大していることを示唆している。

一方、ビフェニル連結ジ(シリルラジカル) 4 の平面 3 配位ケイ素部位は、ビフェニルのベンゼン環に対して大きく捻れた配座で結合し、Si-C 結合 (1.885(3) Å) に二重結合性は認められなかった。また、二つのベンゼン環内および二つのベンゼン環を連結する C-C 結合にも、ケクレ構造の寄与による結合交替は認められなかった。以上の構造化学的特徴は、4 がジ(シリルラジカル)型分子であることを示している。閉殻ケクレ構造においては、二つのベンゼン環を連結する C-C 結合が二重結合となるが、ビフェニルの 2,2' 位の水素原子間の立体反発により二つのベンゼン環間に捻れを生じざるをえず、不利な構造である。そのため、二つのベンゼン環の芳香族性を失わないジ(シリルラジカル)型構造で存在していると考えられた。極低温における EPR 測定による基底状態の決定を検討したところ、3 重項種特有の信号が観測されたが、その強度は温度の逆数に比例するキュリー則には従わず、基底 3 重項種と決定するには至らなかった。基底スピン状態については、今後のさらなる検証が必要である。

(2) σ 共役系ケイ素鎖を連結子とするジ(シリルラジカル)に関する研究

ケイ素-ケイ素単結合で連なったオリゴシラン類は、炭素 π 系に匹敵する高い占有軌道準位を示すケイ素-ケイ素 σ 軌道間の相互作用 (σ 共役) を示す特異な化合物である。シリルラジカル種で不対電子(スピン)の担い手となるケイ素 3p 軌道とも十分相互作用可能である。本研究では、オリゴシランとしてもっとも単純なジシラン鎖で二つのシリルラジカルを連結したジ(シリルラジカル) 6 を、対応する 1,4-ジブromotetrasilane 7 の KCl による還元的脱臭素化で合成することに成功し(図6)、その分子構造を X線結晶構造解析により決定した(図7)。

3 配位ケイ素原子 Si1、Si4 とそれを連結しているケイ素原子 2 個からなるテトラシラン鎖は、二面角 167 度のトランス配座をとり、かつ 3 配位ケイ素上の 3p 軌道とテトラシラン

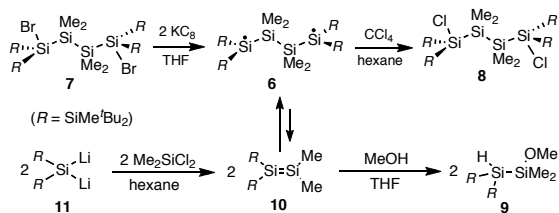


図6. ジシラン連結ジ(シリルラジカル) 5の合成および反応性

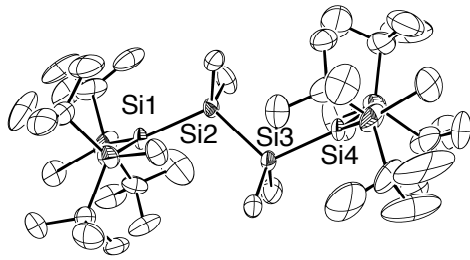


図 7. ジシラン連結ジ(シリルラジカル)6の分子構造

鎖中央の Si-Si σ 軌道が相互作用可能な構造である。さらに、EPR スペクトルの解析により、ジ(シリルラジカル)6 は基底3重項分子であることが明らかとなった。

ジ(シリルラジカル)6 は興味深い反応性を示すことも分かった(図5)。シリルラジカルの良い捕捉剤である四塩化炭素と反応して対応する塩素付加体8を与えるが、一般にはシリルラジカルが反応しない MeOH とも容易に反応し、メトキシジシラン9を与えた。メトキシジシラン9は、ジ(シリルラジカル)6 のテトラシラン鎖中央の Si-Si 結合が解裂して生じるジシレン10の捕捉生成物である。ジリチオシラン11と Me_2SiCl_2 との反応によりジシレン10を発生させた反応混合物の捕捉実験により、ジ(シリルラジカル)6の捕捉実験と同じ生成物が得られたことから解離平衡が存在することも分かった。

(3) ベンゼンを連結子とするジ(ゲルミルラジカル)に関する研究

ケイ素よりさらに高周期のゲルマニウムをスピン中心とするゲルミルラジカルについても興味を持たれる。安定なモノゲルミルラジカル自体の合成例も少ないが、本研究ではメタ-およびパラ-フェニレン基(それぞれ単核ベンゼンの1,3位および1,4位)で二つのゲルミルラジカルを連結した12,13の合成について検討を行った。

メタ体12、パラ体13共に、対応するビス(ブロモゲルミル)ベンゼンを KC_8 により還元的に脱臭素化することにより、それぞれ黄橙色結晶、紫色結晶として単離することに成功した(図8, 9)。

メタ体12の3配位ゲルマニウム原子は平面構造であり、ベンゼン環に対して84度捻れた配座をしており、ケイ素ラジカル類縁体とよく似た構造であった。EPR スペクトルの解析により、ケイ素ラジカル類縁体と同じくメタ体12は基底3重項分子であることが分かった。

一方、パラ体13の平面3配位ゲルマニウム部位も、ベンゼン環に対して大きく捻れていた(捻れ角64度)。ゲルマニウム上の4p軌道と炭素6員環 π 軌道間の π 共役には不利な配座である。Ge1-C2結合長は1.960(2) Å

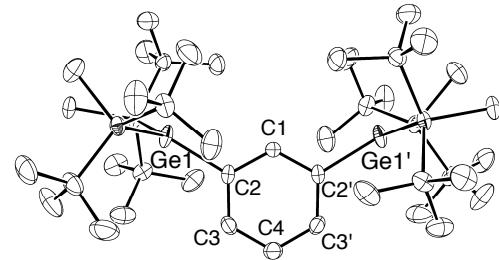
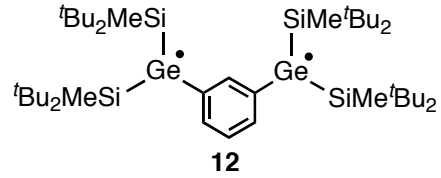


図 8. メタフェニレン連結ジ(ゲルミルラジカル)12の分子構造

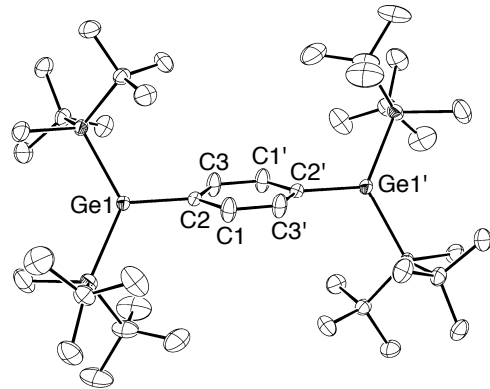
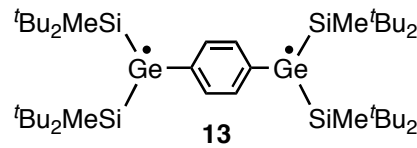


図 9. パラフェニレン連結ジ(ゲルミルラジカル)13の分子構造

で、メタ体12の対応する結合長(1.978(2) Å)よりわずかに短縮しているものの一般的な Ge-C 単結合長の範囲内にある。また、炭素6員環内の C-C 結合に結合交替は認められず、ケクレ構造を描くことが出来る分子でありながら構造化学的にはジ(ゲルミルラジカル)としての性質が強いことが予想された。ケイ素類縁体5(5')では、3配位ケイ素上の3p軌道と炭素6員環 π 系が共役した平面性の高いキノイド構造をとっていることは対照的である。

パラ体13の極低温における EPR スペクトルでは、3重項種特有の $\Delta m = 2$ 禁制遷移シグナルが観測されないため、基底状態は閉殻1重項であると決定した。しかしながら、 $\Delta m = 1$ シグナルに、不純物由来では説明できないシグナル強度の温度依存性が認められた。すなわち、100 K 以上の領域で温度上昇に伴い EPR シグナル強度が増大し、250 K 付

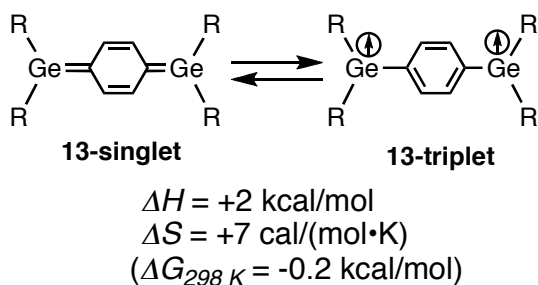


図10. パラフェニレン連結ジ(ゲルミルラジカル) 13における平衡

近で極大になる。この温度依存性は、熱励起により常磁性化学種が増加することに対応しており、熱励起3重項種 **13-triplet** の存在を示唆している(図10)。本平衡はエントロピー項も考慮した Bleaney-Bowers の式でフィッティングすることができ ($\Delta H_{S-T} = +2 \text{ kcal/mol}$, $\Delta S_{S-T} = +7 \text{ cal/(mol}\cdot\text{K)}$, $\Delta G_{298\text{K}} = -0.2 \text{ kcal/mol}$)、室温における溶液状態ではむしろ3重項種が支配的な熱平衡混合物として存在することが分かった。

ケイ素ラジカル類縁体 **5 (5')** は、基底1重項状態と3重項状態間のエネルギー差が十分に大きく、室温においてほぼケクレ構造の基底1重項状態であるのに対し、パラ体 **13** では、室温で熱励起3重項種との平衡状態になるほど1重項-3重項エネルギー差が縮小している。これは、Ge=C二重結合の π 結合エネルギーがSi=C二重結合の π 結合エネルギーより小さいため、ベンゼン環が脱芳香族化した1重項ケクレ構造を十分に安定化できないためと考えられた。

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7件)

- 1) A. Kostenko, B. Tumanskii, M. Karni, S. Inoue, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, Y. Apeloig, Observation of a Thermally Accessible Triplet State Resulting from Rotation around a Main Group p-bond. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **54**, 1214-12148 (2015). doi.10.1002/anie.201506291. (査読有)
- 2) K. Fukuda, T. Nozawa, H. Yotsuyanagi, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, M. Nakano, Theoretical Study on the Enhancement of the Second Hyperpolarizabilities of Si-, Ge-Disubstituted Quinodimethanes: Synergy Effects of Open-Shell Nature and Intramolecular Charge Transfer. *J. Phys. Chem. C*, **119**, 1188-1193 (2015). doi.10.1021/jp511521m. (査読有)

- 3) K. Fukuda, T. Nozawa, H. Yotsuyanagi, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, M. Nakano, Theoretical Study on the Enhancement of the Second Hyperpolarizabilities of Si-, Ge-Disubstituted Quinodimethanes: Synergy Effects of Open-Shell Nature and Intramolecular Charge Transfer. *J. Phys. Chem. C*, **119**, 1188-1193 (2015). doi.10.1021/jp511521m. (査読有)
- 4) K. Taira, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, Isolable Aryl-substituted Silyl Radicals: Synthesis, Characterization, and Reactivity. *Chem. Eur. J.*, **20**, 9342-9348 (2014). doi.10.1002/chem.201402482. (査読有)
- 5) M. J. Cowley, Y. Ohmori, V. Huch, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, D. Schesckewitz, Carbonylation of Cyclotrisilenes. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **52**, 13247-13250 (2013). doi.10.1002/anie.201307450. (査読有)
- 6) Y. Ohmori, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, M. J. Cowley, V. Huch, D. Schesckewitz, Functionalised Cyclic Disilenes via Ring-Expansion of Cyclotrisilenes with Isonitriles. *Organometallics*, **32**, 1591-1594 (2013). doi.org/10.1021/om400054u. (査読有)
- 7) Y. Ohmori, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, M. J. Cowley, V. Huch, D. Schesckewitz, Functionalised Cyclic Disilenes via Ring-Expansion of Cyclotrisilenes with Isonitriles. *Organometallics*, **32**, 1591-1594 (2013). doi.org/10.1021/om400054u. (査読有)

[学会発表] (計45件)

- 1) 鈴木嵩之, 野澤竹志, 一戸雅聡, 関口章, ジシレンの二量化によるテトラシラン-1,4-ジイル種の合成, 日本化学会第96春期年会, 2016年3月25日, 同志社大学(京都府京田辺市)。
- 2) 高原祐太, 一戸雅聡, 関口章, ビフェニルを架橋子としたビス(シリルラジカル)の合成、構造、及び物性, 日本化学会第95春期年会, 2015年3月26日, 日本大学理工学部船橋キャンパス(千葉県船橋市)。
- 3) 四柳拓子, 一戸雅聡, 関口章, ビフェニル及びフルオレン架橋ビス(ゲルミルラジカル)の合成、構造、及び物性, 日本化学会第95春期年会, 2015年3月26日, 日本大学理工学部船橋キャンパス(千葉県船橋市)。
- 4) 四柳拓子, 一戸雅聡, 関口章, 基底三重項分子の構築を目指したベンゼン及びビフェニル架橋ビスゲルミルラジカル)の合成、構造及び物性, 第41回有機典型元素化学討論会, 2014年11月29日, 宇部

- 市文化会館（山口県宇部市）。
- 5) 一戸雅聡, 高周期 14 族元素安定ラジカルの化学, 近畿化学協会平成 26 年度第 3 回例会, 2014 年 11 月 4 日, 群馬大学桐生キャンパス (群馬県桐生市)。
 - 6) 四柳 拓子, 一戸雅聡, 関口 章, アリアル架橋ビスゲルミルラジカルの合成、構造及び物性, 第 61 回有機金属化学討論会, 2014 年 9 月 25 日, 九州大学医学部百年記念講堂 (福岡県福岡市)。
 - 7) Y. Apeloig, A. Kostenko, M. Karni, S. Inoue, M. Ichinone, A. Sekiguchi, B. Tumanskii, Thermally Accessible Triplet State of the Highly Twisted Tetrakis(di-*tert*-butylmethylsilyl)disilene. The 17th International Symposium on Silicon Chemistry (ISOSXVII), Berlin Technical University, Berlin, Germany, Aug. 3-8, 2014.
 - 8) M. Ichinone, Challenge to High Spin Kekulé Molecules Based on Heavier Group 14 Elements. XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC2014) Pre-Symposium in Sendai, Tohoku University, Sendai, Miyagi, Jul. 11, 2014.
 - 9) 野澤竹志, 一戸雅聡, 関口 章, ベンゼン環をスペーサーとするオリゴ (シリルラジカル) の合成、構造、及び性質, 新学術領域研究「感応性化学種が拓く新物質科学」第 3 回公開シンポジウム, 2014 年 6 月 16 日, つくば国際会議場 (茨城県つくば市)。
 - 10) 四柳 拓子, 一戸雅聡, 関口 章, パラ及びメタジゲルマキノジメタンの合成、構造、及び物性, 第 40 回有機典型元素化学討論会, 2013 年 12 月 5 日, 近畿大学 (大阪府東大阪市)。
 - 11) 四柳 拓子, 一戸雅聡, 関口 章, パラジゲルマキノジメタンの合成、構造、及び物性, 第 24 回基礎有機化学討論会, 2013 年 9 月 6 日, 学習院大学 (東京都豊島区)。
 - 12) B. Tumanskii, A. Kostenko, M. Karni, S. Inoue, M. Ichinone, A. Sekiguchi, Y. Apeloig, Thermally Accessible Triplet State of the Highly Twisted Tetrakis(di-*tert*-butylmethylsilyl)disilene. The 45th Silicon Symposium, Lubbock, Texas, USA, May 22, 2013.
- 他 3 3 件

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.tsukuba.ac.jp/sekiguch/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

一戸 雅聡 (ICHINOHE Masaaki)
筑波大学・数理物質系・准教授
研究者番号：90271858

(2) 連携研究者

関口 章 (SEKIGUCHI Akira)
筑波大学・数理物質系・教授
研究者番号：90143164