

多様な典型元素の性質を利用した

新規な共役化合物の合成と機能

次世代開拓研究ユニット 吾郷 友宏



1) 研究内容の要約

有機機能性材料の革新的な性能向上のためには、優れた光・電子特性を有する非局在電子系の構築が不可欠である。本研究では、様々な典型元素を π 電子系と組み合わせた多元素相乗型共役化合物を用いることで、高効率光アンテナや、長波長光に応答可能な光機能性分子の開発を行い、光エネルギーの変換システムへの展開を目指す。

In order to discover innovative functional organic materials, synergy of various main group elements and π -conjugated systems should be of great importance. By development of novel main group element-based conjugated materials, high-performance light-harvesting antenna as well as infrared absorber will be created in this research project.

2) 全体計画

有機 LED や有機太陽電池に代表されるように、有機エレクトロニクス材料の性能向上や新機能の開拓は、優れた特性、新奇な物性を有する新たな化合物の開発と表裏一体の関係にある。例えば、次世代エネルギー源として重要視されている有機太陽電池の高効率化のためには、近紫外から近赤外に至る幅広い波長領域で作動する光アンテナシステムの構築が望まれている。しかしながら、現在利用されている色素やエネルギー集積体の多くは古典的な共役炭化水素骨格を利用したものであり、有機材料のアドバンテージである分子設計の自由度の高さが十分に活用されているとは言い難い。革新的な共役電子系の創製により、単に性能の向上にとどまらず新規な機能性・物性の発現を目指すことが、今後の有機エレクトロニクス材料開発における重要な課題となってゆくものと考えられる。

近年、ケイ素やリン、ホウ素などの典型元素の導入による共役電子系のチューニングが注目を集めており、元素の個性を反映して π 電子系の電子状態が変動することで、発光特性や電子受容性など有用な性質を持つ化合物が合成されている。一方、筆者は異なる典型元素を同時に用いてそれらの協働作用を起こすことで、共役電子系に対しより大きな摂動を加えられるものと考え、実際に多彩な吸収・発光波長を持つヘテロ共役化合物の合成に成功している。この検討を通し、典型元素の協働作用の活用が、高活性な光機能性分子の設計指針として有力であることを確信するに至った。すなわち、多様な典型元素と共役電子系を自在にくみ上げていくことで、既存の色素分子、エネルギー伝達系、発光体では達成困難であった、新規な光との相互作用形式の実現が可能になると考えられる。

本研究では、筆者がこれまでに行ってきた典型元素共役化合物研究の知見を背景に、多数の典型元素の協働作用を軸とした π 電子系の自在制御を行うことで、分子と光との新たな相互作用形式の創成と利用を目指す。達成すべき機能として、光エネルギー変換システムへの発展を指向し、その基本構成単位となる高効率光アンテナの開発と、近赤外～赤外領域の光に対する応答系の構築を設定した。高効率光アンテナとしては、

筆者が以前の研究で開発していた優れた光吸収・発光特性を有する窒素・ホウ素含有ヘテロ共役化合物を基本骨格とし、このユニットを dendritic 状に集積した分子を設計した。このアンテナ分子ユニットを適切な電子・エネルギー受容性のコアユニットと連結した、分子エネルギーファンネルを合成する。コアユニットの発光特性の変化を指標とすることで、アンテナの光エネルギー捕集能およびコアへのエネルギー伝達能について評価を行う。また、さらに長波長の光への応答能を高めるために、典型元素の特性を活用することで HOMO-LUMO エネルギーギャップが縮小し、近赤外～赤外領域の太陽光の捕集へ利用することができる新規色素分子ユニットの開発を行う。この目的のためには、共役系の内部に低配位状態の高周期典型元素を導入した、高周期元素間多重結合化合物を利用することとした。一般に、対応する共役炭化水素化合物に比べ、共役系の骨格炭素原子を高周期典型元素に置換した重い共役系では、共役系の HOMO-LUMO エネルギーギャップが大幅に縮小し、それに伴って吸収波長が長波長領域にシフトすることが知られている。このような高周期元素間多重結合の特性を活用することで、目的とする長波長領域用の色素分子が得られるものと考えている。一方で、高周期元素間多重結合化合物の共役系の電子構造や反応性については未だにわかっていない点が多く、このような重い共役系の材料への利用においては、重い共役系の電子状態を実験的に解明していく必要があると考えられる。そこで本研究においては、最も基本的な高周期元素間多重結合の一つである、ケイ素-ケイ素二重結合（ジシレン）に着目し、その電子状態について実験的に明らかにすることも目的とした。そのために、ケイ素間二重結合まわりの置換基から π 電子系への摂動を最小化させたシンプルなモデルジシレンを設計・合成し、その電子状態や反応性について実験的に明らかにしていく。ここで得られたジシレンの基礎的なデータを活かして、新規な高周期元素多重結合型色素分子の分子設計の最適化にフィードバックし、より優れた光吸収・耐久性を併せ持った色素分子の開発を目指す。また、強力なルイス酸性・電子受容性を発現する分子骨格としてアルミニウム間多重結合化学種やアルミニウムクラスター化合物に着目し、それらの系統的合成と機能解明を行う。

3) 平成 23 年度の計画

1,2-ジヒドロジシレンの合成と反応 前年度の検討では Bbt 基を立体保護基とすることで初めての安定な 1,2-ジヒドロジシレンの合成・単離に成功し、その熱異性化の反応機構を実験と理論化学計算を組み合わせることで明らかにした。しかしながら、合成した 1,2-ジヒドロジシレンの良好な単結晶が得られなかったため、その詳細な分子構造の解明には至らなかった。そこで平成 23 年度の検討では、立体保護基の構造を変更することで 1,2-ジヒドロジシレンの単結晶を作成し、その分子構造を X 線結晶構造解析に基づいて明らかにすることとした。

1,2-ジプロモジシレンをシリレン等価体とした新規低配位ケイ素化学種の合成 低配位ケイ素上に反応性官能基であるプロモ基を有した 1,2-ジプロモジシレンは、種々の有機金属試薬・求核試薬との反応により様々な低配位ケイ素化学種へと誘導することが可能である。一方、前年度の予備的な検討から、反応条件によっては 1,2-ジプロモジシレンが反応活性種であるシリレンの合成等価体として利用できることを見出している。そこで平成 23 年度は、1,2-ジプロモジシレンをシリレン等価体とした新規低配位ケイ素化学種合成について検討することとした。具体的には、有機ケイ素化合物の関与するいくつかの触媒反応における活性種とされている、シリレン白金錯体の創製を行う。また、1,2-ジプロモジシレンからのシリレンの発生機構について知見を得るために、種々のルイス塩基と 1,2-ジプロモジシレンとの反応によるシリレンの捕捉を試みる。

アルミニウム間多重結合化学種の合成検討 有機アルミニウム化合物は合成化学においてルイス酸や有機金属試薬として繁用されているが、同族の有機ホウ素化合物とは異なり、機能性材料への利用例は限られている。一方、低配位状態・低酸化状態のアルミニウム化学種は非常に反応性が高く、これまでにアルミニウム

原子間に多重結合を有する化学種の合成・単離例は無い。平成 23 年度の研究では、アルミニウム間多重結合化学種の創製と、その反応性を活用したアルミニウムクラスター合成への展開を目指し検討を行う。

4) 平成 23 年度の成果

1,2-ジヒドロジシレンの合成と反応 Bbt 基の 4-位置換基を水素置換基に置き換えた Bbp 基を有するジプロモシラン **2** を還元することで、ジヒドロジシレン **1b** の合成・単離に成功した (Scheme 1)。トルエンから再結晶することで **1b** の単結晶を調製し、その結晶構造を明らかにした (Figure 1)。**1b** の構造は一般的なジシレンに類似していた。

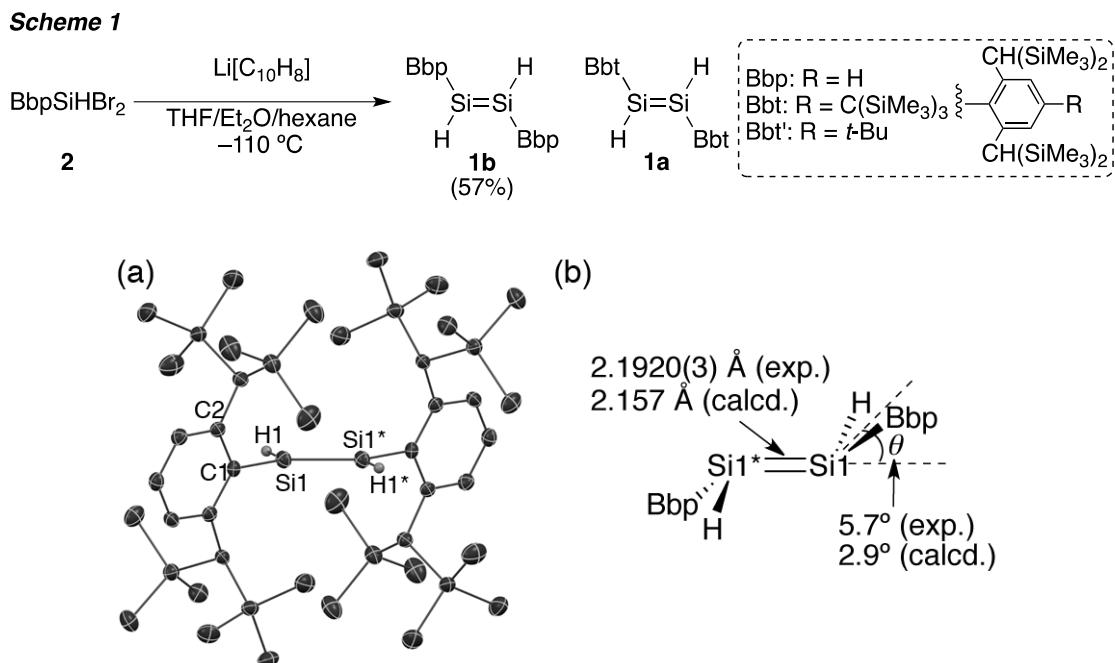


Figure 1. Molecular structure of **1b**. Hydrogen atoms except for H1 and H1* are omitted.

1,2-ジプロモジシレンをシリレン等価体とした新規低配位ケイ素化学種の合成

1,2-ジプロモジシレン **3a** に対し [Pt(PCy₃)₂] を作用させたところ、ケイ素上にハロゲン置換基を有する初めてのシリレン白金錯体 **4** の合成に成功した (Scheme 2, Figure 2)。錯体 **4** はブロモ基の電子受容性と π 供与性を反映して、従来のシリレン錯体に比べケイ素-金属結合の s -性が增大していることが明らかとなった。

1,2-ジプロモジシレンからのシリレン発生の機構を明らかにするために、**3a** と種々のルイス塩基との反応によるシリレンの捕捉を試みたところ、*N*-ヘテロ環状カルベン IMe₄ を作用させた場合に対応するシリレン錯体 **4a** の合成に成功した。一方、Bbt 基の 4-位置換基を *t*-Bu 基に置き換えた Bbt' 基を有するジシレン **3b** に対し IMe₄ を作用させたところ、予想された錯体 **4b** ではなく新規なカチオン種 **5b** が定量的に生成した (Scheme 3)。**3a** と IMe₄ との反応では対応するカチオン **5a** は観測されなかったことから、Bbt 基と Bbt' 基のわずかな立体

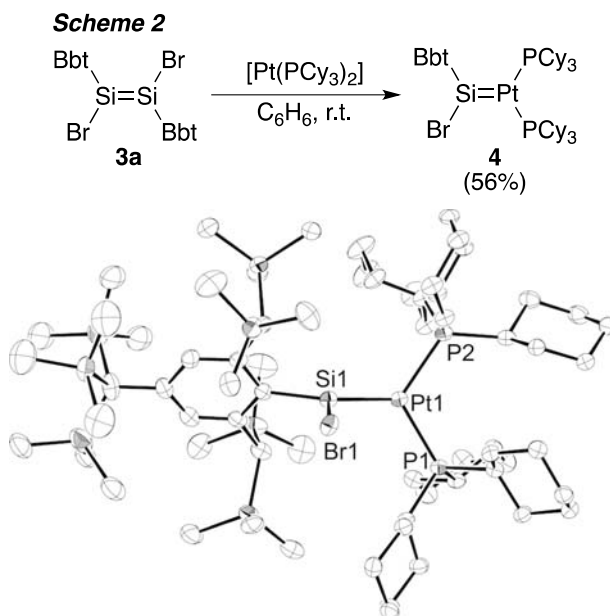
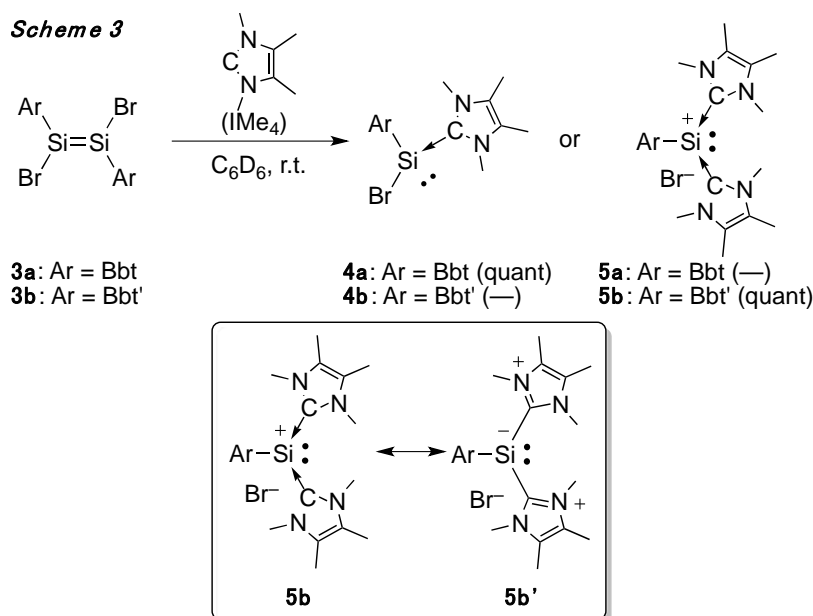
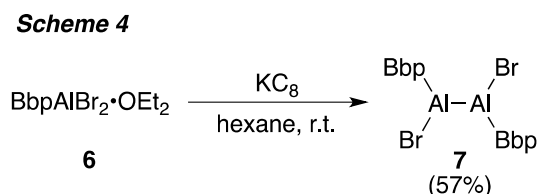


Figure 2. Molecular structure of **4**. Hydrogen atoms are omitted.

的・電子的な差異が IMe_4 とジシレンとの反応性に大きな影響を与えていることが示唆される。カチオン **5b** は2つの IMe_4 がケイ素に配位した三方錐構造をとっており、その ^{29}Si NMR は -70 ppm という高磁場領域にシグナルを与えたことから、**5b** の構造にはイミダゾリウム置換シリルアニオン **5b'** の寄与が存在すると考えられる。



アルミニウム間多重結合化学種の合成検討 Bbp 基を有するジブromoアルミニウム **6** を還元することで、初めてのルイス塩基配位の無い1,2-ジブromoアルマン **7** の合成に成功した (Scheme 4)。 **7** の Al-Al 結合は他のジアルマンに比べ結合長が短縮しており、その伸縮振動数が高波数シフトしていたことから、アルミニウム間結合エネルギーの増大が示唆された。



5) 平成 24 年度の計画

1,2-ジヒドロジシレンの合成と反応

平成 23 年度の検討で 1,2-ジヒドロジシレン **1b** の結晶構造解析に成功しているが、低配位ケイ素と水素置換基との結合距離・結合角など、水素置換ジシレンにおける基礎的な構造パラメーターについては明らかにできていない。そこで平成 24 年度の研究計画では、より良質かつサイズの大きな **1b** の単結晶作成を検討し、中性子回折実験や高精度 X 線結晶構造解析を行うことで、低配位ケイ素-水素結合の構造や電子状態の詳細な解明を目指す。また、1,2-ジヒドロジシレン **1a, b** の反応性については十分な知見が得られていないので、各種の有機金属試薬や遷移金属錯体との反応によるケイ素-水素結合の活性化について検討を行う。こうした検討から見出したケイ素-水素結合の反応性を活用することで、ジヒドロジシレンを出発原料とした π 共役拡張ジシレン合成への展開を図る。

1,2-ジブromoジシレンをシリレン等価体とした新規低配位ケイ素化学種の合成

平成 23 年度の検討で見出した新規ケイ素カチオン種 **5b** の生成機構や性質について、各種のスペクトル測定や理論化学計算を併用することで明らかにする。**5b** は、シリルアニオンとしての性質とカチオン種としての性質を併せ持つ特異な化合物であり、様々な不活性化学結合の切断に活性を示すことが期待される。そこで、水素などの小分子の活性化や不飽和炭化水素との反応を行い、遷移金属触媒の代替に展開可能な反応性の開拓を目指す。

また、シリレン白金錯体 **4** はケイ素上に反応性官能基であるブロモ基を有することから、**4** を原料とした新規低配位ケイ素化学種への展開が期待される。そこで **4** に対し銀塩などの脱ハロゲン試剤を作用させブロモ基を引き抜くことで、カルビン錯体のケイ素類縁体であるシリリン白金錯体の発生を試みる。この反応で生成すると予想されるシリリン白金錯体は、ケイ素配位子部位が金属置換シリレンとしての性質を有すると考えられ、従来の典型元素-金属多重結合錯体とは全く異なる新規な反応性の発現が期待される。

アルミニウム間多重結合化学種の合成検討 平成 23 年度に合成したジアルマン **7** をさらに還元することで、アルミニウム間二重結合化学種や、アルミニウム多核クラスターの合成を行い、クラスターのサイズ・形状と光・電気物性の関係の系統的な解明を目指す。

6) その他

特になし。

(別紙) 研究成果

発表論文 (査読有)

- 1) T. Agou, Y. Sugiyama, T. Sasamori, H. Sakai, Y. Furukawa, J.-D. Guo, N. Takagi, S. Nagase, D. Hashizume, and N. Tokitoh, "Synthesis of Kinetically Stabilized 1,2-Dihydrodisilenes", *Journal of the American Chemical Society*, **134**, 4120-4123 (2012).
- 2) T. Agou, T. Sasamori, and N. Tokitoh, "Synthesis of an Arylbromosilylene-Platinum Complex by Using a 1,2-Dibromodisilene As a Silylene Source", *Organometallics*, **31**, 1150-1154 (2012).
- 3) T. Agou, K. Nagata, H. Sakai, Y. Furukawa, and N. Tokitoh, "Synthesis, Structure, and Properties of a Stable 1,2-Dibromodialumane(4) Bearing a Bulky Aryl-substituent", *Organometallics*, accepted.

著書

- 1) T. Agou, J. Yoshino, and T. Kawashima, "Chemical Sensors: Main Group Compounds for Anion Detection (F^- , CN^- , etc.)", In *Comprehensive Inorganic Chemistry, 2nd ed., Vol 1*, Ed. by T. Chiverse, to be published.

国際会議における発表

- 1) N. Tokitoh, T. Agou, Y. Sugiyama, T. Sasamori, N. Takagi, and S. Nagase, "Kinetically Stabilized 1,2-Diaryl-1,2-dihydrodisilenes: Synthesis, Structure, and Their Thermal Isomerization", The 15th Korea-Japan Joint Symposium on Organometallic and Coordination Chemistry for Renewable Energy Research, Juju, Korea, 2011/10/7, Invited Lecture.
- 2) N. Tokitoh, T. Agou, Y. Sugiyama, T. Sasamori, N. Takagi, and S. Nagase, "Synthesis, Structure and Reactivity of Kinetically Stabilized 1,2-Diaryl-1,2-dihydrodisilenes", The 16th International Symposium on Silicon Chemistry, Hamilton, Canada, 2011/8/16, Invited Lecture.

外部資金の獲得状況

科研費

- 1) 基盤研究 (B) (H21~H23 年度), 分担 (代表: 川島隆幸), 「次元拡張型ヘテロ- π 共役分子群の創製」

その他の研究費

- 1) 京都大学グローバル COE 助教・萌芽的研究助成 (H23 年度), 代表, 「アルミニウム間多重結合化学種の創製と物性解明」