

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。

・平成24年度の計画

1) アルミニウム間二重結合化学種ジアルメンの合成検討

前年度の検討では、かさ高い Bbp 基 (2,6-ビス[(ビストリメチルシリル)メチル]フェニル基) を有する安定な 1,2-ジプロモジアルマン $\text{Bbp}(\text{Br})\text{Al}=\text{Al}(\text{Br})\text{Bbp}$ (**1**) の合成・単離に成功している。本年度の検討では、1,2-ジプロモジアルマン **1** を還元することで、アルミニウム間二重結合化学種であるジアルメン $\text{Bbp}-\text{Al}=\text{Al}-\text{Bbp}$ (**3**) の合成を検討する。

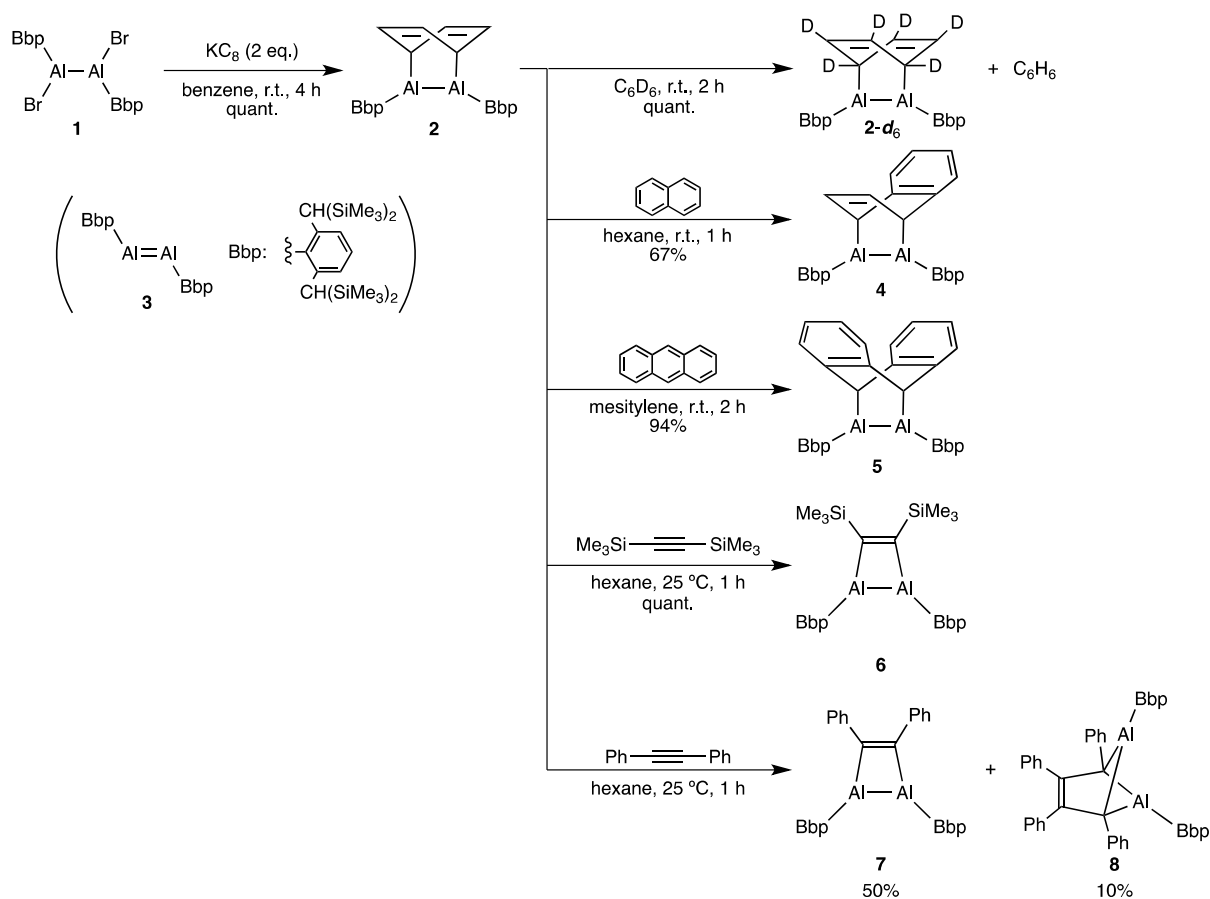
2) アルモール (1-アルミナ-2,4-シクロペンタジエン) の合成

近年、 π 共役化合物にホウ素を組み込んだ含ホウ素 π 共役化合物が機能性分子開発の観点から注目を集めている。特に、4 π 反芳香族性分子であるボロール (1-ボラ-2,5-シクロペンタジエン) は、ホウ素の空 2p 軌道とブタジエンの π^* 軌道の共役によって LUMO が大きく低下しており、非常に高い Lewis 酸性・電子受容性を示す。一方、ボロールの高周期元素類縁体であるアルモールについても、アルミニウムの空 3p 軌道に基づいた特異な物性・反応性が期待される。しかしながら、これまでに安定なアルモール誘導体としてはルイス塩基錯体としての合成が数例報告されているのみであり、アルモール本来の構造、性質、反応性については未解明の点が多かった。本年度の検討では、アルミニウム上にかさ高い置換基として Mes* 基 (2,4,6-トリ(*t*-ブチル)フェニル基) を導入することで、ルイス塩基配位を受けない安定なアルモール **9** を合成し、その構造・反応性を明らかにすることを目的とした。

3) 平成 24 年度の成果

1) アルミニウム間二重結合化学種ジアルメンの合成検討

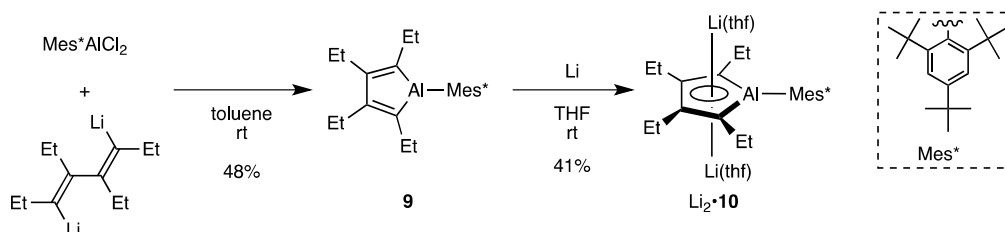
1,2-ジブromoジアルマン **1** をベンゼン中カリウムグラファイト (KC_8) で還元したところ、目的としたジアルメン **3** は観測されず、**3** と溶媒のベンゼンとが[2+4]環化付加した化合物 **2** が深赤色結晶として定量的に得られた。以前に類似のジアルメン-トルエン付加体が Power らによって報告されていたが、その性質・反応性については報告されていない。そこで得られた付加体 **2** の性質を詳細に分析したところ、重ベンゼンなどの芳香族炭化水素溶媒中において、ベンゼン部位が溶媒分子と室温で速やかに交換するという興味深い反応性を見出した。遷移金属アレーン錯体においてみられるアレーン配位子交換反応と類似した形式の反応である。ナフタレンやアントラセンといった多環式芳香族化合物との反応も室温で進行し、対応するジアルメン-アレーン付加体 **4,5** が生成した。また、ビス(トリメチルシリル)アセチレンとの反応では、ジアルメンとアセチレンの[2+2]環化付加体である 1,2-ジアルミナシクロブテン **6** が生成した。一方、ジフェニルアセチレンを作用させた場合には、対応する[2+2]付加体 **7** に加え、ジアルメン **3** に対し二分子のアセチレンが反応した二環式化合物 **8** が生成した。現在のところ、ベンゼン付加体 **2** からのジアルメン移動反応の機構は明らかになっていないものの、**2** がジアルメン **3** の等価体としての性質を持つことを見出した。



2) アルモール (1-アルミナ-2,4-シクロペンタジエン) の合成

アルミニウム上にかさ高い Mes^* 基を導入することで、ルイス塩基配位の無い安定なアルモール **9** の合成に初めて成功した。X線結晶構造解析から、**9** の AlC_4 環の C_4 部位には結合交替が存在しており、ブタジエンとしての性質が色濃く現れていた。アルモール **9** の電子受容能を明らかにする目的で、種々の金属還元剤を作用させたところ、金属リチウムを用いた場合において **9** が二電子還元されたジアニオン **10** をリチウム塩として合成・単離することに成功した。ジアニオン **10** では AlC_4 環には結合交替が見られず、 π 電子が AlC_4

環内に非局在化していると考えられる。また、ジアニオン **10** に対し、ヨウ素や種々の金属ハロゲン化物を作用させたところ、二電子酸化が進行しアルモール **9** が再生した。



4) 平成 25 年度の計画

1) ジアルメン-ベンゼン付加体の反応性解明と新奇低原子価アルミニウム化学種合成への展開

平成 24 年度の検討で、ジアルメン-ベンゼン付加体 **2** から穏和な条件でアレーン及びアセチレンへのジアルメン移動が起こることを見出し、**2** がジアルメン **3** の等価体としての反応性を有することを明らかにした。平成 25 年度の検討では、まず反応の速度論解析および理論化学計算にもとづいて、ジアルメン移動反応の機構解明を目指す。また付加体 **2** と、アルケンやアルキンといった不飽和炭化水素や、水素や一酸化炭素などの小分子との反応を検討し、低原子価アルミニウム化学種による有機分子の活性化反応の開拓を目指す。

2) アルモールの高い電子受容性を活用した分子活性化反応の開発

平成 24 年度の検討では、含アルミニウム 4π 電子系化合物であるアルモール **9** の合成に成功しており、ホウ素類縁体であるボロールと同様にジェン的な性質が強いことを X 線結晶構造解析および各種スペクトル測定から明らかとした。さらに、アルモール **9** の還元によって、 6π 電子系化合物であるアルモールジアニオンをリチウム塩として安定に合成・単離することにも成功している。ジアニオン **10** の生成は、アルモール **9** がボロールと同様に高い電子受容性を有することを示しており、**9** と不飽和炭化水素やカルボニル化合物などのルイス塩基性を持つ基質との反応にも興味もたれる。しかしながら、**9** はアルミニウム上に導入した Mes^* 基のかさ高さのために他の分子に対する反応性が低下しており、分子活性化反応への応用は困難と考えられる。そこで平成 25 年度は、アルミニウム上の置換基を縮小した新規アルモールの合成を検討し、得られたアルモールを用いた不飽和炭化水素、カルボニル化合物、水素、一酸化炭素などの活性化反応への展開を図る。

5) その他

特になし

研究成果

(1) 論文、著書

著者、題名、掲載誌名、発行所、巻号、pp 開始頁ー最終頁、発行年、査読の有無など

吾郷友宏、川島隆幸、「ホウ素の特性を活用した機能性 π 共役分子の合成と性質」、有機合成化学協会誌、公益社団法人有機合成化学協会、71 巻、2013 年（査読有・掲載予定）

(2) 国際会議における発表

発表者、題名、発表した学会名、論文等の番号、場所、月・年、口頭・ポスターの別、査読の有無など

- 1) Tomohiro Agou, Koichi Nagata, Heisuke Sakai, Yukio Furukawa, and Norihiro Tokitoh, “Synthesis, Structure, and Properties of a Stable 1,2-Dibromodialumane”, The 12th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, Kyoto, Japan, November 12~16, 2012 (ポスター).
- 2) Ulrich, F. J. Mayer, Tomohiro Agou, Norihiro Tokitoh, “Synthesis, Structure, and Reactivity of Aminostannylenes Coordinated by *N*-Heterocyclic Carbenes”, The 10th International Conference on Heteroatom Chemistry, Uji, Kyoto, Japan, May 20~25, 2012 (ポスター).
- 3) Tomohiro Agou, Yusuke Sugiyama, Takahiro Sasamori, Daisuke Hashizume, Heisuke Sakai, Yukio Furukawa, Nozomi Takagi, J.-D. Guo, Shigeru Nagase, and Norihiro Tokitoh, “Synthesis of Stable 1,2-Dihydrodisilenes and Elucidation of Their Thermal Isomerization mechanism”, The 10th International Conference on Heteroatom Chemistry, Uji, Kyoto, Japan, May 20~25, 2012 (ポスター).
- 4) C. Lescop, M. El Sayed Moussa, W. Shen, B. Nohra, F. Friess, T. Agou, V. Vreshch, J. Crassous, P. Leclère, and R. Réau, The 10th International Conference on Heteroatom Chemistry, Uji, Kyoto, Japan, May 20~25, 2012 (口頭).
- 5) T. Agou, K. Nagata, H. Sakai, Y. Furukawa, and N. Tokitoh, “Synthesis and Properties of a Stable 1,2-Dibromodialumane”, The 25th International Conference on Organometallic Chemistry, Lisbon, Portugal, September 2~7, 2012 (ポスター).

(3) 外部資金の獲得状況

資金団体、プログラム名、種目、資金額(間接経費除く)、代表者・分担者の別、実施期間など

(例) (独)日本学術振興会、科学研究費補助金、若手研究 B、〇万円、代表者、平成 21 年 4 月～平成 23 年 3 月)

- 1) 科学研究費補助金、基盤研究 (C)、1 2 0 万円、代表者、平成 2 4 年 4 月ー平成 2 7 年 3 月
- 2) 公益財団法人京都技術科学センター平成 2 4 年度研究開発助成、1 0 0 万円、代表者、平成 2 4 年 4 月ー平成 2 5 年 3 月