

平成 21 年 5 月 29 日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）
 研究期間：2007-2008
 課題番号：19850032
 研究課題名（和文） 縮環型立体保護基を用いたケイ素不飽和化学種オリゴマー群の合成
 および物性の解明
 研究課題名（英文） Synthesis and Characterization of Unsaturated Silicon Oligomers
 Stabilized by Protecting Groups derived from Fused Ring Systems
 研究代表者
 鈴木 克規（SUZUKI KATSUNORI）
 独立行政法人理化学研究所・機能性有機元素化学特別研究ユニット・基幹研究所研究員
 研究者番号： 60455350

研究成果の概要：

本研究は新しい共役系機能性分子としての共役系ジシレンオリゴマーの応用へむけた合成法の開発および構造、物性の比較を目標として研究を行った。合成法の開発において重要な中間体となるジプロモジシレンの合成および反応性について詳細に研究を行い、ジプロモジシレンを用いたモノアリール化、ジアリール化反応を見出した。この反応を用いることでこれまでに例のない様々なジシレン群を合成し、その物性について明らかにした。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,350,000	0	1,350,000
2008 年度	1,350,000	405,000	1,755,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,700,000	405,000	3,105,000

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：(1)ケイ素不飽和化学種 (2)機能性共役分子 (3)ハロゲン置換ジシレン (4)縮環型立体保護基 (5)共役系ジシレン

1. 研究開始当初の背景

安定なケイ素 - ケイ素二重結合化学種（ジシレン）の単離は、1981 年の West らによるジシレンの合成にはじまり、国内・国外の両方における精力的な研究により、様々なものが合成された。ジシレンは対応する炭素類縁体であるオレフィンと比べて、顕著に高い HOMO および LUMO をもち、可視領域に吸収を有するなどオレフィンとは異なった興味深い物性を示す。このジシレンを炭素共役系に組み込むことにより、新しい機能性分子系を構築できると期待されるが、ジシレンの反応性の高さから非常に困難な課題となっ

ていた。このような背景の中、当研究室では、反応活性な化学種を効果的に安定化するための保護基として、新たに縮環型立体保護基を開発し、安定なジシラスチルベン合成を行った。さらにこの化合物の光物性について解析を行いジシレンとベンゼン環の顕著な共役効果の実験的な観測に成功した。この結果はケイ素 - ケイ素不飽和結合と炭素平面パイ電子系の共役による新しい機能性材料の開発が実現可能になったことを示している。

2. 研究の目的

そこで、不飽和ケイ素共役系の化学を機能性材料の化学へと展開するため、より拡張した不飽和ケイ素共役系の化学を研究することとした。共役系骨格として機能性炭素ポリマーである PPV(ポリフェニレンビニレン)、ポリエチレン(ポリアセチレン)に注目し、それらに不飽和ケイ素を導入したケイ素 PPV およびケイ素ポリエチレンを設計した。本研究ではこれら新しい共役電子系化合物のモデルとして単一分子量を有するオリゴマーを合成し電子物性について系統的に評価することを目的とした。このようなオリゴマー単位での物性変化の解明は、将来的に不飽和ケイ素を主鎖骨格としたポリマー材料等への応用に向けて重要な研究であるといえる。

3. 研究の方法

不飽和ケイ素共役系の合成を行うためには、(1)反応性の高いジシレン部位の立体保護基による安定化、(2)その効率的な合成法の開発、の二つが重要な鍵となる。以下、この二つについて詳細に説明する。

(1) 立体保護基による安定化

立体保護基として当研究室で開発した縮環型立体保護基を用いることとした。この縮環型立体保護基のもつ従来の保護基にはない優れた特徴として、剛直な縮環構造のため、反応活性なジシレン部位を効果的に保護できること、汎用性が高く、縮環骨格上のアルキル基を選択することで目的の化合物にあわせて保護能や溶解性を調節できること、顕著な異方性をもつ構造であり、保護基周辺の構造を平面に規制することがあげられる。これらの優れた特徴により、ジシレンとベンゼン環の共役した化合物であるジシラスチルベン¹の合成および物性の解明が行われている(図1)。本研究で目的としている不飽和ケイ素共役系においても同様の安定化が可能であり、また平面性の高い不飽和ケイ素共役系の合成および物性の解明ができる。

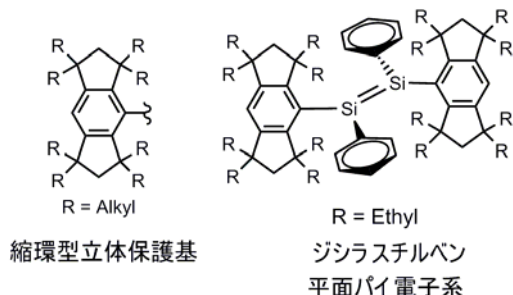


図1 縮環型立体保護基とジシラスチルベン

(2) 効率的な合成法の開発

さらに共役系オリゴマー等の複雑な骨格を構築するためには、還元的縮合反応に代表

される従来のジシレン合成法では困難であるといえる。本研究では、不飽和ケイ素共役系の新しい合成法としてジプロモジシレンを鍵中間体とする方法を提案した(図2)。この合成法を開発することで、様々な共役系を有する、またはオリゴマー等の複雑な骨格をもつジシレンを効率的に合成できる。

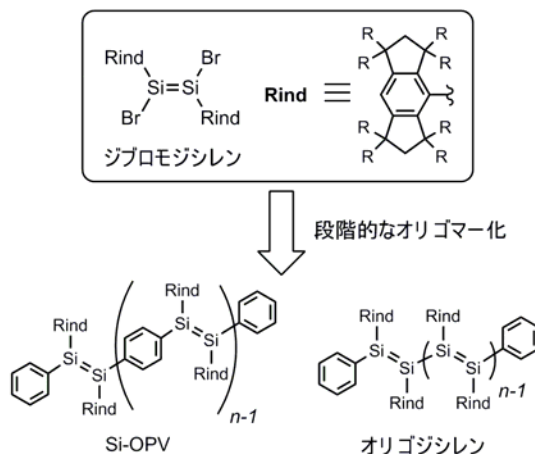


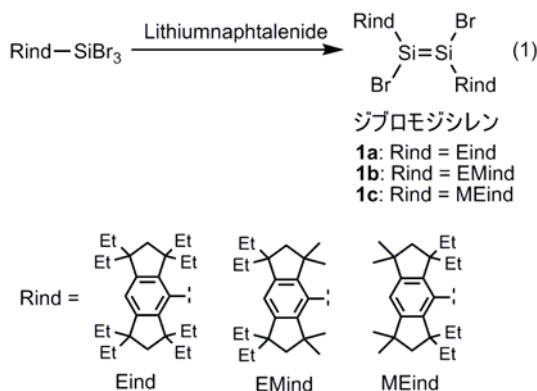
図2 ジプロモジシレンを用いたオリゴマー合成法の模式図

4. 研究成果

(1) 縮環型立体保護基を有するジプロモジシレンの合成

本研究は機能性共役系ジシレンオリゴマーの応用へむけた合成法の開発および構造、物性の比較を目的としている。まず合成法の開発において重要な中間体となるハロゲン置換ジシレンの合成について研究を行った。

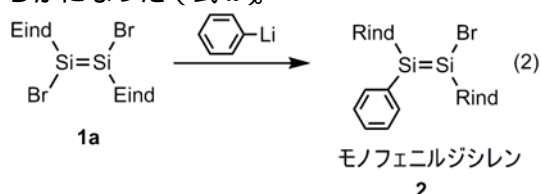
出発原料として縮環型保護基をもつトリプロモシランを用い、その還元的縮合反応により縮環型立体保護基を持つジプロモジシレン1a-cの合成および単離に成功した(式1)。



(2) 縮環型立体保護基を有するジプロモジシレンのフェニル化反応

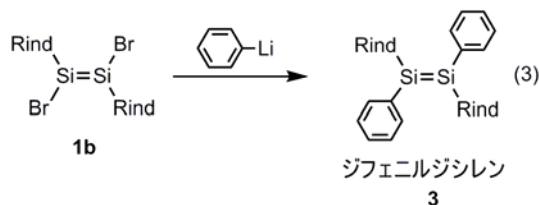
合成したジプロモジシレン1の官能基化による効率的なオリゴマー合成法の開発を検討した。まずオリゴマー化へむけて鍵反応となるジプロモジシレン1のフェニル化反応に

について研究を行った。その結果、このジプロモジシレン **1** とフェニルリチウムとの反応は、ジシレン上の置換基の高さにより顕著に変化することを明らかにした。嵩高い Eind 基をもつジプロモジシレン **1a** においては、選択的にモノアリール化が進行し、モノフェニルジシレン **2** が収率よく得られることが明らかになった (式 2)。



この反応により得られたモノフェニルジシレン **2** およびジプロモジシレン **1** は、ジシレンオリゴマーの合成においてそれぞれ中央部および末端となる骨格であり、今後のオリゴマー化に向けて重要な化合物である。

また同様のフェニル化反応を比較的高い小さな置換基を有するジプロモジシレン **1b** を用いて検討した。その結果、ジアリール化反応が進行し、ジフェニルジシレン **3** が得られることを見出した (式 3)。ジプロモジシレンのジアリール化反応は、これが初めての例である。



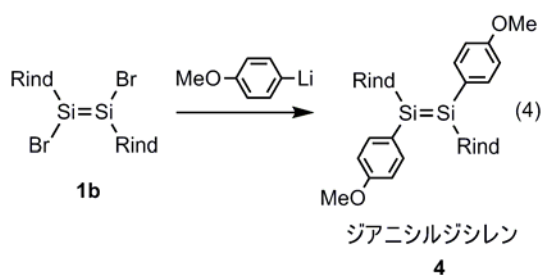
本研究では、効率的なケイ素共役系オリゴマーの合成法に向けて、ジプロモジシレン **1** のモノフェニル化およびジフェニル化を明らかにした。現在、これらの化合物および反応を用いたオリゴマー化について継続して検討を行っている。

(3) 電子的にチューニングされたジシラスチルベン合成

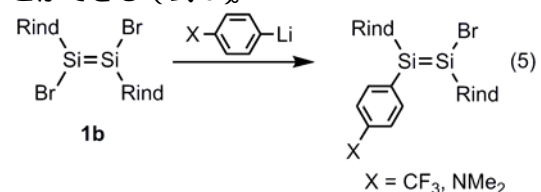
本研究で見出したジアリール化反応は、共役系オリゴマーの段階的な合成において重要な反応であるばかりでなく、これまでに合成困難であった様々なアリール基を導入したジシレンの合成にも応用可能である。この反応を応用し、様々な電子的効果をもつアリール基を対称型、または非対称 push-pull 型に導入することで、ジシレン共役系の機能をさらに引き出すことができると期待される。

そこで様々なアリールリチウムとジプロモジシレンとの反応について研究を行った。まず電子供与性の強いアニシル基を導入したジシレンの合成を検討したところ、目的の

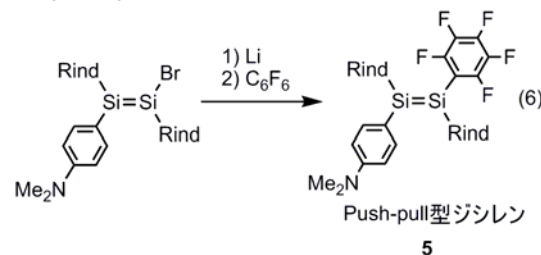
ジアニシルジシレン **4** を合成することに成功した (式 4)。



このジアリール化反応は導入するアリール基の種類に敏感であり、*p*-トリフルオロメチルフェニル基や *p*-ジメチルアミノフェニル基をもつものにおいては、反応が遅くジアリール体を単離するには至らなかった。しかし、反応を選択的に行うことが可能であり、対応するモノアリール体を合成、単離することができる (式 5)。



ここで得られた *p*-ジメチルアミノフェニル基を有するモノアリール体に対して、リチオ化次いでヘキサフルオロベンゼンとの反応を行うことにより、電子供与性の強い *p*-ジメチルアミノフェニル基と吸引性のペンタフルオロフェニル基を push-pull 型に有するジシレン **5** を合成、単離することに成功した (式 6)。



これらのジシレン群には、電子的効果の異なる様々な置換基が置換している。これらの物性を評価することで、ジシレン共役系に対する電子的効果の影響を明らかにできる。そこでこれらの紫外可視吸収スペクトルによる物性の比較を行った (図 3)。ヘキサン中、室温で、ジフェニルジシレン **3**、ジアニシルジシレン **4** および push-pull 型ジシレン **5** の紫外可視吸収スペクトルを測定した。その結果、ジフェニルジシレン **3** の極大吸収波長が 451 nm ($\epsilon = 24000$) に観測されるのに対し、電子供与性の強いアニシル基をもつジシレン **4** では、極大吸収波長が 440 nm ($\epsilon =$

24000) と約 10 nm 程度、短波長シフトすることが明らかになった。一般に炭素パイ共役系において、電子供与性の強い置換基は、極大吸収波長の長波長シフトを示すことは対照的な結果である。また push-pull 型ジシレン **5** にの極大吸収波長は 470 nm ($\epsilon = 17000$) に観測され、ジフェニル体 **3** に比べて極大吸収波長の 20 nm 程の長波長シフトが見られた。

($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

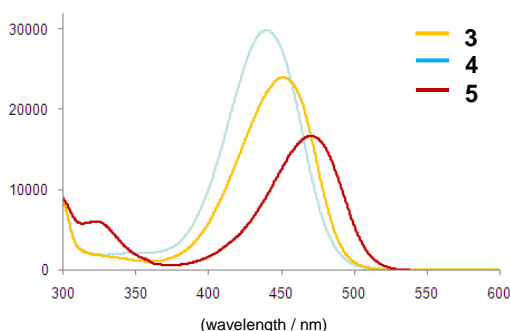
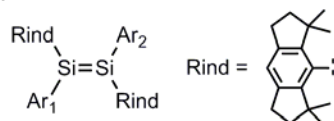


図3 ジシレン **3-5** の紫外可視吸収スペクトル (ヘキサン中、室温)

この極大吸収波長のシフトについて DFT 計算を用いて考察を行った。対応するモデル化合物の HOMO および LUMO のエネルギー準位を B3LYP/6-31G(d) レベルで見積もった (図4)



- 3': Ar₁ = Ar₂ = Ph
 4': Ar₁ = Ar₂ = p-MeOPh
 5': Ar₁ = p-Me₂NPh, Ar₂ = C₆F₅

	HOMO(eV)	LUMO(eV)	ΔE (eV)
ジアニルジシレン 4'	-4.092	-0.945	3.138
ジフェニルジシレン 3'	-4.313	-1.243	3.100
Push-pull 型ジシレン 5'	-4.326	-1.348	2.978

図4 モデルジシレン群 **3'-5'** の HOMO、LUMO のエネルギー準位 (B3LYP/6-31G(d))

この計算からもジアニル体 **4'**、ジフェニル体 **3'**、push-pull 体 **5'** と HOMO-LUMO ギャップ (ΔE) が減少していくことが示された。この傾向は紫外可視吸収スペクトルにより得られた結果と一致している。さらに HOMO および LUMO のエネルギー準位の値から、HOMO の準位に比べて LUMO の準位が大きく変化していることがわかる。これらの結果からジシレン共役系の物性は、LUMO の変化に大きく依存していることが示唆される。そのためアニル基のように LUMO と相互作用しにくい置換基はジシレン部位

との共役が弱く、エネルギーギャップが広がると説明できる。また push-pull 体においては、電子供与性および吸引力の両方の効果でジフェニル体に比べ、HOMO の上昇および LUMO の下降が見られるためエネルギーギャップが小さくなっていると理解できる。

本研究では、ジプロモジシレン **1** のジアリール化反応により、これまでに例のない様々な電子効果をもつ置換基を有するジシレンの合成に成功した。これらの物性評価からジシレン共役系の物性に対する置換基の効果が明らかになった。この結果は、ジシレン炭素パイ共役系の電子的なチューニングと結ぶ意味で先駆的な研究であり、将来的な機能性分子への応用に向けて重要な知見であるといえる。

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)

[学会発表](計 11 件)

鈴木克規、嵩高い Rind 基を有するジプロモジシレンを前駆体としたビス(置換フェニル)ジシレンの合成と物性、日本化学会第 89 春季年会、2009 年 3 月 27 日、日本大学(船橋)

鈴木克規、嵩高い Rind 基により安定化されたジハロジシレンの変換反応、第 55 回有機金属化学討論会、2008 年 9 月 28 日、大阪府立大学(堺)

鈴木克規、Halo-disilenes Stabilized by Bulky Rind Groups as Precursors for Conjugated Disilene Oligomers、15th International Symposium on Organosilicon Chemistry、2008 年 6 月 3 日、Jeju, Korea

鈴木克規 (5 名中 2 番目)、Disila-stilbenes Stabilized by Bulky Rind Groups、15th International Symposium on Organosilicon Chemistry、2008 年 6 月 3 日、Jeju, Korea

鈴木克規 (6 名中 3 番目)、Development of Bulky Groups Derived from a Fused Ring System For Stabilization of Unsaturated Bonds of Heavy Elements、15th International Symposium on Organosilicon Chemistry、2008 年 6 月 3 日、Jeju, Korea

鈴木克規、Halo-disilenes Stabilized by Bulky Rind Groups as Precursors for Conjugated Disilene Oligomers、Post ISOSXV Symposium、2008 年 6 月 9 日、高崎

鈴木克規 (5 名中 2 番目)、Disila-stilbenes Stabilized by Bulky Rind Groups、Post ISOSXV Symposium、2008 年 6 月 9 日、高崎

鈴木克規 (6 名中 3 番目)、Development of Bulky Groups Derived from a Fused Ring System For Stabilization of Unsaturated Bonds of Heavy Elements、2008 年 6 月 10 日、高崎

鈴木克規、縮環型立体保護基を有するジシレン共役系オリゴマーの合成、日本化学会第88春季年会、2008年3月27日、立教大学(池袋)

鈴木克規(5名中3番目)、縮環型立体保護基の開発、日本化学会第88春季年会、2008年3月27日、立教大学(池袋)

鈴木克規(5名中2番目)、縮環型立体保護基を有するジシレン共役系モデル化合物の合成、日本化学会第88春季年会、2008年3月27日、立教大学(池袋)

〔産業財産権〕

出願状況(計4件)

名称:1,2,3,5,6,7-ヘキサヒドロ-s-インダセン骨格を有する化合物、ケイ素間二重結合含有化合物および蛍光材料

発明者:玉尾皓平、松尾司、富川友秀、鈴木克規

権利者:独立行政法人理化学研究所

種類:PCT

番号:JP2008/068444

出願年月日:2008年10月10日

国内外の別:国外

名称:新規ケイ素間二重結合含有化合物

発明者:玉尾皓平、松尾司、鈴木克規

権利者:独立行政法人理化学研究所

種類:特願

番号:2008-61204

出願年月日:2008年3月11日

国内外の別:国内

名称:1,2,3,5,6,7-ヘキサヒドロ-s-インダセン骨格を有する化合物

発明者:玉尾皓平、松尾司、富川友秀、鈴木克規

権利者:独立行政法人理化学研究所

種類:特願

番号:2007-265855

出願年月日:2007年10月11日

国内外の別:国内

名称:ケイ素間二重結合含有化合物および蛍光材料

発明者:玉尾皓平、松尾司、富川友秀、鈴木克規

権利者:独立行政法人理化学研究所

種類:特願

番号:2007-265886

出願年月日:2007年10月11日

国内外の別:国内

〔その他〕

Post ISOSXV symposium において「Halo-disilenes Stabilized by Bulky Rind Groups as Precursors for Conjugated Disilene Oligomers」について発表。Poster Awardを受賞。この受賞に対して理化学研究所、野依良治理事長から感謝状を授与。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鈴木 克規 (SUZUKI KATSUNORI)

独立行政法人理化学研究所・機能性有機元素化学特別研究ユニット・基幹研究所研究員
研究者番号:60455350

(3) 連携研究者

松尾 司 (MATSUO TSUKASA)

独立行政法人理化学研究所・機能性有機元素化学特別研究ユニット・副ユニットリーダー
研究者番号:90312800

玉尾 皓平 (TAMAOKOHEI)

独立行政法人理化学研究所・機能性有機元素化学特別研究ユニット・ユニットリーダー
研究者番号:60026218