

機関番号：15301

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21750043

研究課題名 (和文) 高周期 14 族元素の多重結合合成を指向した新しい鍵反応試薬の開発

研究課題名 (英文) Development of novel key reagent for synthesis of multiple bond of heavier group main group elements.

研究代表者

田嶋 智之 (TAJIMA TOMOYUKI)

岡山大学・大学院環境学研究科・講師

研究者番号：90467275

研究成果の概要 (和文)：

立体保護能のいかさ高い置換基として、(Tip)₂C₆H₃ 基、(Mes)₂C₆H₃ 基、および(Dip)₂C₆H₃ 基を用い、ゲルマニウム元素上に、*t*BuMe₂Si 基および SiMe₃ 基を導入したジヒドロゲルマンの合成に成功した。さらに、ゲルマニウム上の水素を一つだけ臭素に置き換えた化合物**1**を合成することに成功した。**1**はゲルマニウム上にシリル基、臭素、水素という3つの異なる官能基が配置されているため、反応試薬の違いにより、アニオンを作り分けられる。この結果は高周期 14 族元素の多重結合を効率的に合成するための鍵試薬として用いることができる可能性をしめしており、大変興味深い。

研究成果の概要 (英文)：

The author wishes to describe control of reactivity of tri- and tetraanions containing group 14 atom in the mild condition. When a chemical reaction is to be carried out selectively at one (two or three) site in a multifunctional compound, other reactive sites must be temporarily blocked. I design a new type of element, which has a several protective groups on the atom. A number of anion is easy to control depend on the kind of reagents or trigger groups on the element. We can easy to create new four bonds on the element. The strategy might be applicable for synthesis of more intricate doubly-bonded systems such as heavier analogues of vinylolithium and 1,1-dilithio-dimetalene containing group 14 elements.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			0
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：

科研費の分科・細目：

キーワード：ゲルマニウム、高周期元素、アニオン種、フラーレン、デンドロン、フラロデンドロン

1. 研究開始当初の背景

有機化学において有機リチウム試剤に代表されるカルボアニオンは、様々な基質に対し高い反応性を示すことから、新たに炭素-炭素結合を作るための合成中間体として広範囲に用いられている。こういった有機化学におけるカルボアニオンの重要性から、同族で高周期に位置するケイ素、ゲルマニウム、およびスズといった高周期 14 族元素のアニオン種にも関心が持たれ、その研究が盛んに行われてきた。中でも、14 族元素上に二つのリチウムを有する二官能基性のジアニオン種のジリチオメタランは、高周期 14 族元素を含んだ二重結合化学種への鍵試剤として利用可能であることから、近年特に注目されている化学種である(*Chem. Lett.*, **1999**, 931; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10231; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 1598.)。特に、高周期 14 族元素のジアニオン種を利用することで、これまで合成法に乏しかった非対称のケイ素-ケイ素二重結合化合物 (ジシレン) や Schrock 型のシリレン錯体 (*J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 16024) の合成などが可能となった。こういった背景から、高周期元素を含むトリアニオンやテトラアニオンを反応試剤として用いる事ができれば、異核の高周期三重結合化合物やメタリレン錯体を簡便に合成することが可能となり、様々な元素の性質や、結合に関する理解を基礎化学的に明らかにできると期待される。このような背景から、申請者は以前より、高周期 14 族元素のトリアニオン等価体の研究を行ってきた。

しかし、反応性を制御し、新規な化学種の合成素子へと応用した例はない。これは、トリアニオン等価体を発生させるために、還元剤やアルキルリチウムなどの試薬を過剰に用いなければならないため、求電子試薬がの等量コントロールが難しく手法が確立していないことが原因である。即ち、高周期 14 族元素のトリアニオンを穏やかな条件化で発生させ、その反応を精密に制御する概念と方法論は、現在でも未解決の問題であるといえる。そのため、無機合成化学、有機化学の力量が問われる研究領域となっている。

2. 研究の目的

上述した問題を打開すべく、トリアニオンとして振る舞うアニオン種を開発し、合成化学的にも困難な異核の高周期14族元素の三重結合を合成する手法を確立させることを目的とする。すなわち、高周期14族元素の異核結合の解裂を鍵とし、段階的にアニオン種を発生させ、「形式的にトリアニオンやテトラアニオン種として振る舞う化学種」の設計・開発を行う。前駆体より、ジアニオンを発生させ、一旦、高周期14族元素の二重結合を合成する。その際、アニオン化可能な置換基(ホウ素、ケイ素、*p*-メトキシフェニル基等)を高周期14族上に残しておき、再度アニオン化するという手法である。

3. 研究の方法

本研究の成果を含高周期元素多重結合化合物への精密合成素子開発へ応用するためには、

多量化しやすい多重結合を立体保護できる「中程度にかさ高い立体保護基」に加え、アニオンへと誘導可能な異なる置換基を複数個導入する必要がある。そこで、初期研究対象元素として、原子半径が大きく元素周りの反応空間を確保しやすいスズとゲルマニウムを選択する。スズとゲルマニウムには、その導入に際して四価と二価化合物からの合成ルートが利用可能であるという点があり、合成的な戦略を設計しやすい。またスズにおいては多核NMRにて様々な情報を得やすいという利点もある。

4. 研究成果

(1) トリアニオンとして振る舞う高周期 14 族元素化合物の合成
立体保護能のいかさ高い置換基として、(Tip)₂C₆H₃ 基、(Mes)₂C₆H₃ 基、および、(Dip)₂C₆H₃ 基を用い、ゲルマニウム元素上に、*t*BuMe₂Si および SiMe₃ 基を導入したジヒドロゲルマンの合成に成功した。さらに、ゲルマニウム上の水素を一つだけ臭素に置き換えた化合物1を合成することに成功した。1はゲルマニウム上にシリル基、臭素、水素という3つの異なる官能基が配置されているため、反応試薬の違いにより、アニオン化される部位が異なると予想される。実際に、リチウムナフタレニドを作用させると、ゲルマニウム上の臭素だけが、リチオ化されることを、D₂O や MeI などの各種求電子試薬との反応により明らかにした。こういった反応試薬の違いによりアニオンを作り分けられる結果は、高周期 14 族元素の多重結合を効率的に合成するための鍵試薬として用いることができる可能性をしめしており、大変興味深い。また、同族でより高周期のスズにおいても同様の研究を行った。

(2) フラーレンアニオン種を鍵試薬に用いた機能性分子の合成

研究代表者は、平成 21 年 4 月より、京都大学次世代開拓研究ユニットから、岡山大学大学院環境学研究科に異動したため、これら成果を用いたアニオン種の化学を礎に、環境適応型機能性材料として期待されているフラーレンへ展開する研究を行った。
C₆₀(H)(CH₂SiMe₃) および C₆₀(H)(CH₂SiMe₂(pentyl)) のベンズニトリル溶液に、塩基として *t*BuOK の THF 溶液を作用させ、対応するアニオン種を発生させた。その後、反応溶液に 3 当量のデンドロンブロミドを作用させ、65 度で 2 時間攪拌したところ、新規フラロデンドロン C₆₀(denndron)(CH₂SiMe₃) (収率 54%) と C₆₀(denndron)(CH₂SiMe₂(pentyl)) (収率 43%) を得た これらの構造は ¹H, ¹³C NMR, MALDI TOF-MS, IR, および UV-Vis-NIR の測定により同定した。UV-Vis-NIR スペクトルの測定では、クロロホルム中、443 nm (ε = 5850)に C₆₀ の 1,4-付加体に特徴的な吸収を観測した。合成した化合物はデンドロン骨格の付与により、トルエン、ベンゼン、クロロホルム□THF などの溶媒に対し極めて溶解性が高く、溶液プロセスでの取り扱いが簡便であった。そこで、フラロデンドロンと P3HT とを組み合わせたバルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池デバイスを作製し、擬似太陽光である太陽光標準スペクトル(AM1.5)を用いて性能試験を行った。現在までの予備的実験の結果、短路電流密度 $J_{SC} = 4.79 \text{ mA/cm}^2$, 開放電圧 $V_{OC} = 0.68 \text{ V}$, 曲線因子 $FF = 0.23$ という値が得られ、0.75%の変換効率を示した。作製したデバイス薄膜について、AFM や膜厚などの解析を行った。AFM 解析の結果、アニール温度やアニール時間を変化させると、構成するドメインサイズの大きさが変化し、太陽電池の

性能も変化することが明らかとなった。

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 3 件)

- ① 田嶋智之、山口幸恵、塩本洋平、高口 豊、
「Synthesis of Poly(amidoamine)
Dendrimer with a Diphenyl Diselenide」
Core, Phosphorus, Sulfur, and Silicon,
and the Related Elements, 査読有、186
巻、2011、2-11.
- ② 高橋宜大、田嶋智之、津川直樹、高口 豊、
「Optically pure fullerodendron formed
by diastereoselective Diels-Alder
reaction」 Tetrahedron 査読有、66巻、
2010、7787-7793.
- ③ 高口 豊、細川真希、馬屋原正俊、田嶋
智之、笹森貴裕、時任宣博、“Formation of
zwitterionic fullerodendron using a new
DBN-focal dendron”, *Sensors*, 審査有、
10巻、2010、613-624.

[学会発表] (計 6 件)

- ① 藤井啓太、田嶋智之、高橋 宜大、福
留良平、高口 豊、「C₆₀の1,4-付加体を構
成要素として持つ新規フラロデンドロンの
合成と光電変換デバイスへの応用」第25
回中国四国地区高分子若手研究会、2010
年11月11日
- ② 高橋宜大、福田圭太郎、藤井啓太、福
留良平、田嶋智之、高口 豊、浜尾志乃、
久保園芳博「フラロデンドロン/P3HTを用
いた有機薄膜太陽電池の作製」、第7回有機
元素化学セミナー2010年11月1日
- ④ 福留良平、田嶋智之、藤井啓太、高橋宣
大、高口 豊「C₆₀の1,4-付加体を構成
要素として持つ新規フラロデンドロンの
合成と性質」日本化学会第90春季年会、
講演番号 3E7-30 (2010年3月)
- ⑤ 福留良平、田嶋智之、高口 豊「(トリ
メチルシリル)メチル基を有するC₆₀アニ
オン誘導体を用いた新規フラロデンド

の合成」第36回有機典型元素化学討論
会、講演番号 P06 (2009年12月)

- ⑥ 福留良平、田嶋智之、高口 豊「C₆₀ア
ニオン誘導体とデンドロンブロミドとの
求核置換反応を用いた新規フラロデンド
ロンの合成」第24回中国四国地区高分
子若手研究会、講演予稿集 p.16 (2009年
11月)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

<http://yuki.ecm.okayama-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田嶋 智之 (TAJIMA TOMOYUKI)
岡山大学・大学院環境学研究科・講師
研究者番号：90467275

(2) 連携研究者

高口 豊 (TAKAGUCHI YUTAKA)
岡山大学・大学院環境学研究科・講師
研究者番号：90467275