

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 15 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23685010

研究課題名(和文) 新規な含高周期典型元素 d - 電子共役系の構築と機能に関する基礎研究

研究課題名(英文) Fundamental Studies on Creation of Novel d-pi Electron Systems Containing Heavier Main Group Elements and Their Functions

研究代表者

笹森 貴裕 (SASAMORI, Takahiro)

京都大学・化学研究所・准教授

研究者番号：70362390

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 22,400,000円、(間接経費) 6,720,000円

研究成果の概要(和文)：有機電子材料として期待されている、遷移金属元素ユニットと有機電子共役系を連結した「d-電子系化合物」は主に炭素を中心とした第二周期元素からなる電子系から成る。新規物性の探索という観点で、第二周期元素ではない高周期典型元素の利用を考え、本研究課題では、ケイ素やリンなどの高周期典型元素電子系で遷移金属d電子系を架橋した「新規な含高周期典型元素d-電子系化合物」を合成し、それらの性質・特性を解明した。今回開発したかさ高いフェロセニルユニットは、高周期元素d-電子系の構築に有効であり、またこれらは、従来の第二周期元素の系と比較して、元素特有の性質を反映したユニークな性質を有することが分かった。

研究成果の概要(英文)：The elevated interest that has recently emerged in d-pi electron systems of bimetallic complexes containing a pi-bond spacer is owed to their unusual electronic, optical, and magnetic properties. A systematic limitation for all the pi-electron systems in these compounds is the restriction to 2nd row elements. The chemistry of pi-electron systems containing heavier main group elements has recently received much attention even though they are known to be highly reactive. In this research project, we have developed a new bulky ferrocenyl unit as d-electron unit for the stabilization of such pi-bonds of heavier main group elements. Then, we have successfully applied it toward the synthesis of novel d-pi-electron systems containing heavier main group elements. A series of 1,2-bis(ferrocenyl)dipnictenes with a Pn=Pn(Pn=P, Sb, Bi) pi-spacer. The systematic comparison of their structural parameters and physical properties allow us to recognize they should be unique d-pi electron systems.

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：典型元素 d - 電子系 フェロセン 立体保護 酸化還元 混合原子価 結合 高周期元素

1. 研究開始当初の背景

近年、ポリアセン類に代表される有機 π 電子系化合物が有機電子材料として注目されている。高機能性材料の条件の一つとして、電子の授受が容易かつ可逆であり、還元体、酸化体が高い安定性を示すことが挙げられる。この観点で、遷移金属元素ユニット同士を有機 π 電子共役系で架橋・連結した「 d - π 電子系化合物」が、新しい有機電子材料として注目を集めている。これら d - π 電子系化合物において重要な役割を果たす有機 π 電子系の設計としては主に炭素を中心とした第二周期元素からなる長鎖 π 電子系のみが用いられてきた。しかし、新規物性の探索という観点では、第二周期元素の利用のみでは限界があると考えられる。新規 π 電子系の研究展開として、ケイ素やリンなどの高周期典型元素からなる π 電子系化合物が多く興味を集め、精力的に研究が行われてきたが、これらは非常に反応活性な化学種であり通常の条件下では単離困難であった。しかし最近では、かさ高い置換基を導入することで種々の高周期典型元素 π 結合化合物が合成・単離され、基本的な性質が明らかとなりつつある。これら高周期典型元素 π 電子系の化学を新規物性探索を中心とした機能・物性化学の観点から研究した例はほとんど無く、特に d - π 電子系への高周期典型元素の導入に関しては、研究例は皆無であった。

2. 研究の目的

主として炭素・酸素・窒素等の第二周期元素から成る従来の「有機 π 電子共役系化合物」に対し、本来単離出来ないと考えられてきた高周期典型元素 π 電子系化合物が立体保護の手法により合成・単離されるようになり、その機能が注目されている。本研究課題では、ケイ素やリンなどの高周期典型元素 π 電子系で遷移金属 d 電子系を架橋した「新規な含高周期元素 d - π 電子系化合物」を合成・単離し、それらの性質・特性を解明することで、高周期典型元素 π 電子系の電子輸送能の評価と特異な d - π 電子系の機能解明という観点で基本的な概念を確立することを目的とする。

3. 研究の方法

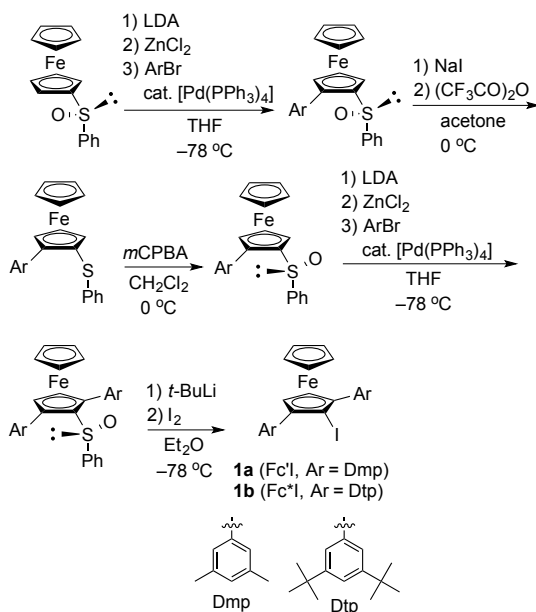
高周期元素を含む d - π 電子系化合物の合成法の開発および遷移金属 d 電子系と含高周期元素 π 電子系との分子軌道相互作用を介した電子相関の理解、といった基礎化学的知見は未だ確立されてはいない。そこで本研究課題では、これらの基本的概念の確立を目的とし、二つのフェロセンユニット (d 電子系) を高周期典型元素 π 電子系で架橋した新規 d - π 電子共役系について、合成および性質の解明を行うこととした。まずは、通常反応活性な高周期典型元素 π 電子系を安定化する立体保護能を併せ持つメタロセンユニットを開発する。まずメタロセンユニットとしては、有機化学的手法により分子修飾法が確立して

いるフェロセンを用いることとする。高周期典型元素 π 電子系として、高周期 15 族元素である $P=P$, $As=As$, $Sb=Sb$, $Bi=Bi$ の系について検討を行い、次いで 14 族元素へと展開する。それぞれ元素の特性がどのように反映されるか、系統的に検討を行う。

4. 研究成果

(1) かさ高いフェロセニル基の合成

種々の典型元素 π 結合を安定化できる d 電子ユニットとして、かさ高いフェロセニル基を設計した。フェロセンの中心部位のリチオ化により典型元素を容易に導入できる置換基ユニットとして、中心部位の両端にかさ高いアリール基を持つ、1-ヨード-2,5-ジアリールフェロセンを合成することとした。以下の Scheme 1 に従い、フェロセニルフェニルスルホキシドを出発物質とし、5段階で、1-ヨード-2,5-ジアリールフェロセン **1a**(Fc^I)および **1b**(Fc^{I*})を合成した。これらかさ高いヨードフェロセンは、 Et_2O 中 $-78^\circ C$ で $t-BuLi$ を作用させることで対応するリチオ体を生じることがわかり、任意の典型元素を容易に導入可能であると期待できる。

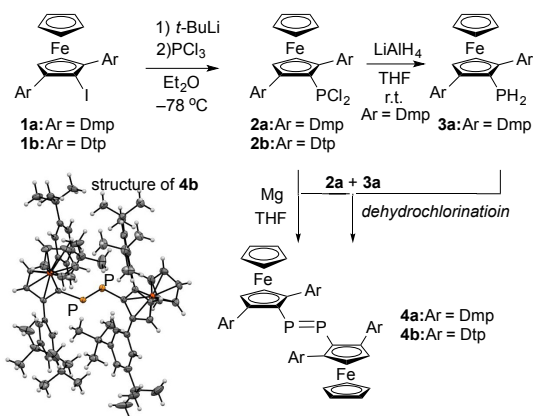


Scheme 1. Synthesis of bulky ferrocenyl groups.

(2) 安定な 1,2-ビス(フェロセニル)ジホスフェンの合成

$P=P$ π 結合は非常に反応性が高く、二つのフェロセニルユニット(Fc)をリン-リン二重結合($P=P$)で架橋した 1,2-ビス(フェロセニル)ジホスフェン($FcP=PFc$)は、 $-40^\circ C$ 以上で二量化してしまふと報告されている。本研究課題で開発したかさ高いフェロセニルユニットを用いれば、室温で安定な化合物として単離できるものと期待した。かさ高いヨードフェロセン **1a,b** をリチオ化し、三塩化リンと反応させることで、対応するジクロロホスフィン **2a,b** を得た。ジクロロホスフィン **2a** を一級ホスフィン **3a** へ変換した後に、**2a** と **3a** の縮

合反応を行う、あるいは、**2b** を直接 Mg による還元反応を行うことで、それぞれ安定なジホスフェン **4a,b** を単離することに成功した (Scheme 2)。各種スペクトル測定等により化合物を同定し、最終的に X 線構造解析によって分子構造を明らかにした。ジホスフェン **4a,b** の P=P 結合長は約 2.0 Å であり、一般的な P-P 単結合長よりも十分短いことから、十分な π 結合性を有しているといえる。また UV/vis 測定を行ったところ、550 nm 付近に $d-\pi^*$ 遷移に帰属される吸収が観測され、溶液中で Fe の d 電子から P=P の π^* 軌道への分子内 CT が起こることが分かった。

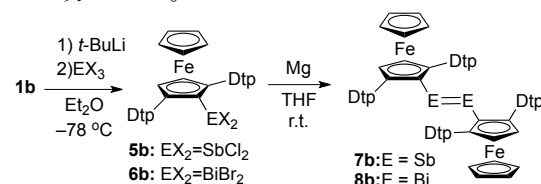


Scheme 2. Synthesis of diphosphenes **4a,b**

(3) 安定な 1,2-ビス (フェロセニル) ジスチベンおよびジビスマテンの合成

開発したかさ高いフェロセニルユニットが P=P π 結合の安定化に効果的であることがわかったので、中心の π 電子系について系統的な研究を進めるため、第五周期元素のアンチモン (Sb=Sb), 第六周期元素のビスマス (Bi=Bi) の系へ展開した。Sb=Sb や Bi=Bi 部位を π スペーサーとして組み込んだ $d-\pi$ 電子共役系を構築することができれば、それぞれの特性を反映した特異な物性発現が期待される。そこでまず、**1a** を用いて対応するジハロスチベンおよびジビスマチンの合成を検討したが、立体保護能が十分ではなく、単離には至らなかった。一方、よりかさ高い **1b** を用いた結果、ジクロロスチベン **5b** およびジプロモビスマチン **6b** を安定な化合物として単離し、さらにこれらを Mg で還元することにより 1,2-ビス(フェロセニル)ジスチベン **7b** およびジビスマテン **8b** を安定な化合物として単離することに成功した。X 線構造解析によって明らかとした、これらの Sb=Sb および Bi=Bi 結合長は、それぞれ 2.6700(7) および 2.8307(3) Å であり、既に我々が報告しているジアリール置換ジスチベンおよびジビスマテンの結合長と近い値であった。構造パラメータおよび各種スペクトル測定の結果は、今回得られたフェロセニル置換ジスチベンおよびジビスマテンの中心結合が十分な π 結合性を有することを強く支持している。ジニクテン **7b** および **8b** の UV/Vis 測定の結果、

それぞれ 600 nm 付近に $d-\pi^*$ 遷移に対応する吸収が見られた。ジスチベンやジビスマテンのより低い π^* 軌道レベルを反映して、 $d-\pi^*$ 遷移が **4b** と比較して長波長シフトしていることが分かった。



Scheme 3. Synthesis of dipnictenes **7b** and **8b**

(4) 安定な 1,2-ビス (フェロセニル) ジニクテン類の酸化還元挙動

得られた 1,2-ビス (フェロセニル) ジニクテン類 **4b**, **7b**, および **8b** について、サイクリックボルタンメトリー、微分パルスボルタンメトリーを用いた電気化学測定を行い、これらの酸化還元挙動を評価した。還元側は THF 中、酸化側は CH₂Cl₂ 中で -78 °C でそれぞれ測定を行ったところ、還元側では全てについて 1 電子 2 段階の可逆な酸化還元波が観測された。また酸化側ではジホスフェン **1b** については 1 電子 2 段階、**7b** および **8b** については 1 電子 3 段階の可逆な酸化還元波が観測された (Table 1)。かさ高いフェロセニル基 (Fc*) が、これらジニクテン類の酸化体および還元体を効果的に安定化していることが示唆された。2 段階観測された酸化電位 ($E^{\text{ox}}_{1/2}$) の電位差は、二つのフェロセニルユニット間の電子相関の強さを示している。ジホスフェン **4b**、ジスチベン **7b** やジビスマテン **8b** については、それぞれ $\Delta E^{\text{ox}}_{1/2}=0.55$ (**4b**), 0.42 (**7b**), 0.48 (**8b**) V であり、Fc-N=N-Fc について報告されている値 ($\Delta E^{\text{ox}}_{1/2}=0.21$ V) よりも十分大きく、高周期元素は効果的な π スペーサーになることが実証された。特に今回得られたフェロセニル置換ジニクテン類の中では、ジホスフェン **4b** が一番電位差が大きく、P=P が最も有効な π スペーサーとして機能することが分かった。また、第一還元電位については **7b** (Sb=Sb) が最も低く ($E^{\text{red}}_{1/2}=-1.33$ V)、とりわけ LUMO が低い Sb=Sb π 結合の性質を反映している。一方、第一酸化電位は **8b** (Bi=Bi) が最も低く、これも HOMO が高い Bi=Bi π 結合の性質を反映していると考えられる。

	4b	7b	8b
$E^{\text{ox}}_{1/2}$ ^{a)}	+0.23 V +0.78 V	+0.28 V +0.70 V +1.00 V	+0.09 V +0.57 V +0.82 V
$E^{\text{red}}_{1/2}$ ^{b)}	-2.05 V -3.02 V	-1.13 V -2.14 V	-1.56 V -2.37 V

Table 1. Redox potentials of **4b**, **7b**, and **8b**. Conditions: 4.0 mM, 0.1 M Bu₄NBF₄, -78 °C, (a) in CH₂Cl₂, (b) in THF.

以上の様に一連の新規な 1,2-ビス(フェロセニル)ジニクテンの合成に成功し、系統的な比較を行った結果、高周期典型元素 π 結合は、それぞれの元素特性に応じた性質を持つ効果的な π スペースとして機能し、新規な d- π 電子系の構築ユニットとして期待できる。今後、高周期典型元素 π 電子系を安定化する置換基の設計を工夫することにより、新たな機能性分子の開発へと展開する基礎的知見を得ることが出来たと言える。これらの知見は国内外でも高く評価され、公表した学術論文の一つは *Advances in engineering* にて紹介された。またこれらの成果を記した学術論文は日本化学会英文誌 BCSJ 賞受賞につながった。また、今回得られた成果が高く評価され、申請者は Alexander von Humboldt 財団より“Friedrich Wilhelm Bessel-Forschungspreis” (Bessel Award) を授与された。

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 35 件)

- ① Synthesis of a Rhodium Carbonyl Phosphaalkenyl-Phosphido Complex: A Phosphorus Congener of Schiff Base Type N,N'-Chelating Monoanionic Ligands, Matsumoto, T.; Sasamori, T.; Miyake, H.; Tokitoh, N., *Organometallics* **2014**, 33, 1341-1344 (doi: 10.1021/om500065n). [査読有]
- ② 1,2-Bis(ferrocenyl)dipnictenes: Bimetallic Systems with a Pn=Pn Heavy π -Spacer (Pn: P, Sb, and Bi), Sakagami, M.; Sasamori, T.; Sakai, H.; Furukawa, Y.; Tokitoh, N., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2013**, 86, 1132-1143 (doi: 10.1246/bcsj.20130174). [査読有]
- ③ 1,2-Bis(ferrocenyl)-Substituted Distibene and Dibismuthene: Sb=Sb and Bi=Bi Units as π Spacers between Two Ferrocenyl Units, Sakagami, M.; Sasamori, T.; Sakai, H.; Furukawa, Y.; Tokitoh, N., *Chem. Asian J.* **2013**, 8, 690-693 (doi: 10.1002/asia.201201227). [査読有]
- ④ 1,2-Bis(ferrocenyl)digermene: A d- π Electron System Containing a Ge=Ge Unit, Sasamori, T.; Miyamoto, H.; Sakai, H.; Furukawa, Y.; Tokitoh, N., *Organometallics* **2012**, 31, 3904-3910 (doi: 10.1021/om300064q). [査読有]
- ⑤ Synthesis of a stable 1,2-bis(ferrocenyl)diphosphene, Sasamori, T.; Sakagami, M.; Niwa, M.; Sakai, H.; Furukawa, Y.; Tokitoh, N., *Chem. Commun.* **2012**, 48, 8562-8564 (doi: 10.1039/C2CC33277A). [査読有]

[学会発表] (計 190 件)

- ① Chemistry of Double-bond Compounds between Heavier Group 15 Elements, Sasamori,

T., *The 1st International Symposium for Young Chemists (2nd International Symposium), Stimuli-responsive Chemical Species for the Creation of Functional Molecules* **2013**, 12.2-3. (Tokyo, Japan).

② Ferrocenyl-substituted Digermene, Sasamori, T.; Miyamoto, H.; Tokitoh, N., *14th International Conference on the Coordination and Organometallic Chemistry of Germanium, Tin and Lead (GTL 2013)* **2013**, 7.14-19. (Nova Scotia, Canada).

③ Synthesis of the First Stable Triphospha[3]radialene, Sasamori, T.; Miyake, H.; Tokitoh, N., *19th International Conference on Phosphorus Chemistry* **2012**, 7.8-12. (Rotterdam, Netherlands).

④ 高周期 15 族元素 π 電子系を基盤とする新規酸化還元系の構築, 笹森貴裕, 第 3 回統合物質シンポジウム「新エネルギーと物質創製」 **2012**, 6.1-2. (福岡県福岡市).

⑤ New Redox Systems Containing Heavier Main Group Elements, Sasamori, T., *MDF Workshop -Open-shell Organic Molecules -Synthesis and Electronic Structure Freedom* **2011**, 10.7-8. (Osaka, Japan).

[図書] (計 3 件)

① Low-Coordinate Main Group Compounds – Group 14 (Si, Ge), Tokitoh, N.; Sasamori, T., *Comprehensive Inorganic Chemistry, 2nd Ed., Vol. 1, Ed. by T. Chivers, Elsevier* **2013**, 567-577.

② ケイ素の結合の特徴-炭素の結合との比較, 笹森貴裕; 永瀬茂, 現代ケイ素化学; 吉良満夫、玉尾皓平 編 (化学同人) **2013**, 17-40.

③ ケイ素-炭素, ケイ素-ヘテロ元素多重結合化合物, 笹森貴裕; 時任宣博, 現代ケイ素化学; 吉良満夫、玉尾皓平 編 (化学同人) **2013**, 167-185

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://boc.kuicr.kyoto-u.ac.jp/www/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

笹森 貴裕 (SASAMORI, Takahiro)

京都大学・化学研究所・准教授

研究者番号 : 70362390