

令和元年6月3日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K19128

研究課題名(和文) 不飽和ビスマスの導入を鍵とした第6周期元素含有共役系の合成と機能探索

研究課題名(英文) Synthesis of Bismuth-incorporated Conjugated Systems and Exploration of Their Function

研究代表者

鈴木 克規 (Suzuki, Katsunori)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：60455350

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では第6周期典型元素の重原子効果と有機共役系に由来する電子物性を併せ持つ機能性材料の探索を目的として、ビスマスを含む有機共役系化合物の合成とその物性の解明について研究を行った。その成果としてビスマスを含むベンゼン、ビスマベンゼンの求電子剤との反応による官能基変換、また酸化カップリングを見出し、ビスマスを含む共役系の合成を行った。またその物性について各種分光学的手法を用いて研究を行い、第6周期元素を含む共役系の物性を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機共役系化合物は有機発光素子や半導体など有機電子材料としての応用が期待される化合物群である。有機共役系のサイズや置換基の電子的効果によりその物性は様々に変化し、その機能を発現する。本研究では従来の有機共役系の設計とは異なるアプローチとして第6周期元素の導入を提案した。有機共役系の機能に重原子効果を付与することで従来にはない機能を持った共役系がデザインできると期待される。また重原子を含む共役系の研究はほぼ未開拓である。この重原子を含む共役系の化学を世界に先駆けて開拓することが本研究の学術的意義である。

研究成果の概要(英文)：In this research, to reveal the unique properties derived from heavy atom effect of sixth period main group element and conjugated organic framework, we investigated synthesis and characterization of bismuth-incorporated organic conjugated systems. As a result, we found the substitution of bismabenzene by a reaction with electrophiles and oxidative coupling of bismabenzene. The structures and electronic properties of bismuth-incorporated conjugated systems were revealed by spectroscopic as well as theoretical studies.

研究分野：有機元素化学

キーワード：共役系 ビスマス 第6周期元素 芳香族 ビスマベンゼン

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機共役系化合物は、発光材料や半導体など有機電子材料への応用むけて盛んに研究が行われている化合物群である。その骨格は主に炭素で構築されており、その共役系の拡張、置換基による電子的摂動などを用いて様々な電子物性を持つ共役系が合成されてきた。また共役系骨格に窒素や硫黄などの典型元素を組み込むことで、その電子状態を顕著に変化させることが知られている。しかし、従来の機能性材料科学において用いられる元素は炭素に加えて、窒素や酸素、硫黄など、第2周期や第3周期の典型元素に限られている(図1右)。この有機共役系材料に第6周期典型元素を組み込むことで、有機共役系の電子物性に対して重原子効果による特異な物性を付与することができる。具体的には第6周期典型元素を組み込むことで、元素由来の6p軌道による共役系の狭HOMO-LUMOギャップ化を利用した吸収発光波長の制御が可能になる。また重原子効果による項間交差の促進を利用することで高効率なりん光発光などが期待できる。以上のように重原子効果と共役系の物性を合わせることで従来にはない設計指針での新しい材料開発が可能になる。しかし、第6周期元素を含む不飽和結合が高い反応性を持つため、共役系に組み込むことは困難であった。研究代表者の例(引用文献①)を除くと、不飽和ビスマスを含む環状共役系の実験的な研究は一例もなく、未知の研究領域である。

これまでに研究代表者は、独自の分子設計と合成法の開発により、第6周期典型元素ビスマスを含むベンゼン、ビスマベンゼン(化合物1)の合成および単離を行い、その構造を明らかにしている(図1右)。この1は単離可能な不飽和ビスマスを含む環状共役系として初めての例である。この研究から、適切な分子設計を施すことでビスマスを含む共役系が合成可能であることが示された。そこで、研究代表者の知見をもとに未知の領域である第6周期元素ビスマスを含む環状共役系の合成と物性解明、さらにその機能性の探索について研究を行った。

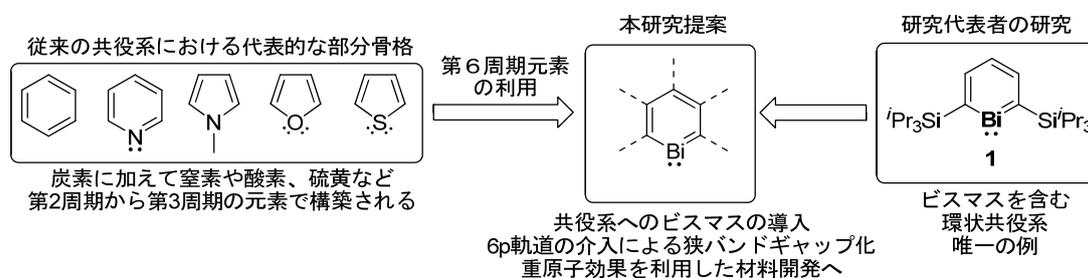


図1. 本研究概要

2. 研究の目的

本研究の目的は第6周期元素をその骨格に導入した共役系の合成とその物性の解明を通して、第6周期典型元素由来の重原子効果を併せ持つ有機共役系の機能性を探索することである。第6周期典型元素としてビスマスを選択し、これを含有する共役系の合成に取り組み、得られた化合物群の構造とその物性について研究を行った。

3. 研究の方法

第6周期典型元素を含む共役系の研究は極めて限られており、実験的に単離されたものは、研究代表者が合成を報告したビスマベンゼン一例のみである(引用文献①)。ここでは研究代表者の合成したビスマベンゼンを出発原料としてその反応性を利用したビスマス含有共役系化合物の合成に取り組んだ。具体的には次項目に述べる研究成果(1)ビスマベンゼンの求電子置換反応に着手し、その過程で得られた知見から項目(2)ビスマベンゼンの酸化的カップリング反応の開発を行った(図2)。また本研究過程で得られた知見をもとに項目(3)高周期14族元素を含有した芳香族化合物の合成研究にも取り組んだ。



図2. 本研究検討内容

4. 研究成果

(1) ビスマベンゼンの求電子置換反応

ビスマベンゼン(化合物1)を出発原料としてビスマス含有共役系化合物の合成法の開発を研究した。芳香族求電子置換反応による変換を目指し、化合物1と各種求電子剤との反応を検討した(図3)。その結果、化合物1に対してトリフェニルメチルカチオンが付加することを明

らかにした。この付加反応からはビスマベンゼニウムカチオン（化合物 **2**）が生成する。これを塩基で処理することで再芳香族化が進行し、トリフェニルメチル基置換ビスマベンゼン（化合物 **3**）が得られた。この一連の反応から、塩基処理を施すことで Friedel-Crafts アルキル化反応に類似した求電子置換反応がビスマスを含む共役系でも進行することが示された。また求電子剤として塩化アシルを用いたところ、ルイス酸存在下で付加反応が進行し、塩基による芳香化を経ることでアシル置換ビスマベンゼン（化合物 **4**）が得られることがわかった。これらの成果は第6周期典型元素を含有するベンゼンにおいても求電子剤との反応により置換反応ができることを示した初めての例である。

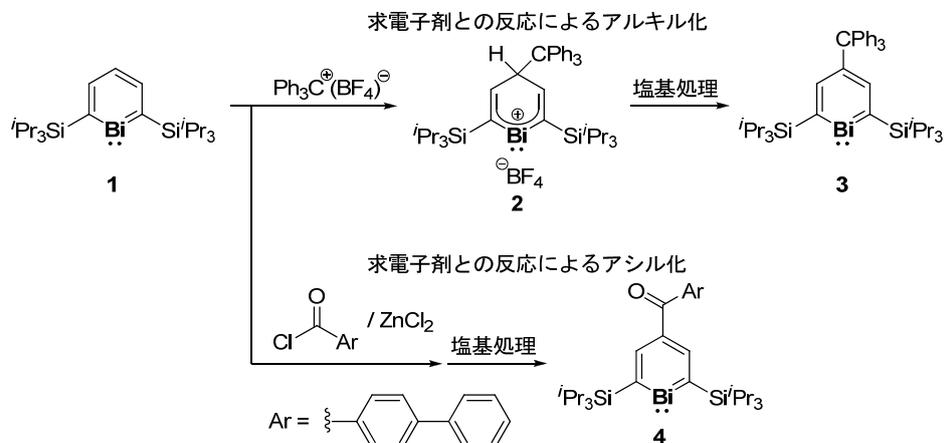


図3. ビスマベンゼンと各種求電子剤との反応

(2) ビスマベンゼンの酸化的カップリング反応

研究成果(1)からビスマベンゼンにおいて求電子置換型の反応が進行することが明らかになった。この成果を受けて求電子ハロゲン化によるビスマベンゼンのハロゲン化について研究を行った。このハロゲン化ができれば、続くクロスカップリング反応など、様々な反応を用いて多様な共役系化合物へと誘導することができる。実際にハロゲン化剤として *N*-ブロモスクシンイミドを用いた臭素化反応について研究を行った（図4 a）。その結果、目的のハロゲン化は進行しなかったものの、ビスマベンゼンが酸化的に二量化し、化合物 **5** が得られることが明らかになった。この生成物を還元することで芳香化が進行し、ビスマベンゼンが4位で連結した共役系化合物ビ(ビスマベンゼン)（化合物 **6**）を得た。この化合物の構造は X 線結晶構造解析により決定した（図4 b）。この構造解析から二つのビスマベンゼン環は不飽和性を有していることが示された。また紫外可視吸収スペクトルからは化合物 **6** が化合物 **1** に比べて長波長シフトした吸収を示すことがわかった（図4 c）。このことからビスマベンゼンの連結により共役系が拡張していることが明らかになった。

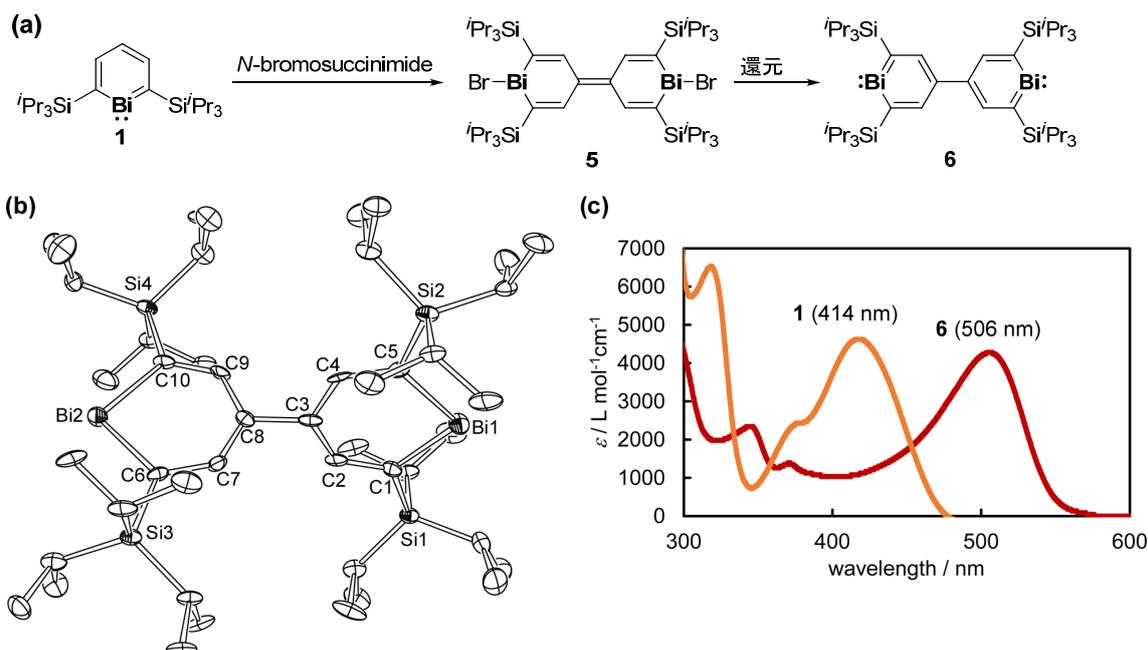


図4. (a) ビスマベンゼンの二量化反応、(b) ビ(ビスマベンゼン)の分子構造、(c) ビスマベンゼンおよびビ(ビスマベンゼン)の紫外可視吸収スペクトル

(3) 高周期 14 族元素を含有した芳香族化合物の研究

本研究で用いているビスマベンゼン (化合物 **1**) はアルミナシクロヘキサジエン (化合物 **7**) から合成される。本研究の過程でこの合成法が高周期 14 族元素にも適用可能であることを見出した。そこでこの反応を利用し、ゲルマニウムを含むベンゼン、ゲルマベンゼンの合成を行った。ゲルマベンゼンは過去に単離例のある化合物であるが、本研究では新たに官能基変換可能な置換基であるハロゲンをもつゲルマベンゼンの合成を検討した (図 5)。その結果、ハロゲンとして塩素を持つゲルマベンゼン (化合物 **8**) を発生させることに成功し、系中で求核剤と反応させることで様々な置換基を持つゲルマベンゼンが合成できることがわかった。特に多環式芳香族であるアクリジンに置換基を持つゲルマベンゼン (化合物 **9**) はゲルマベンゼンからアクリジンへの電荷移動型の吸収を示すことがわかった。

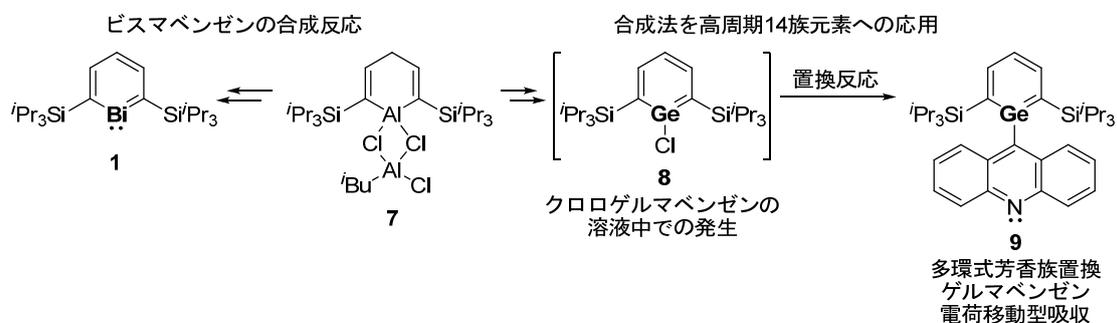


図 5. ビスマベンゼンの合成法を応用したゲルマベンゼンの合成

またより高周期の 14 族元素を導入した共役系についても研究を行った。第 5 周期 14 族元素であるスズを含有するベンゼンについては発生および溶液中での観測は行われているものの、その単離は達成されていなかった。そこで本研究では、スズを導入したベンゼンの合成について取り組んだ。その結果、化合物 **7** からスズを含有するベンゼン、スタナベンゼン (化合物 **10**) の合成および単離を行い、その構造解析に世界で初めて成功した (図 6)。この構造解析からスタナベンゼン環は平面であり、また環内の結合は不飽和性を有していることが明らかになった。この特徴は芳香族化合物のものと一致しており、第 5 周期 14 族元素においても芳香族性を示すことを示唆している。一方でその紫外可視吸収スペクトルから、スタナベンゼンの π - π^* 遷移に帰属される吸収が 368 nm に観測された。この値は対応するゲルマベンゼンの吸収に加えて長波長シフトしており、このことから第 5 周期元素を共役系に導入することでその HOMO-LUMO ギャップを狭めることができることが示された。

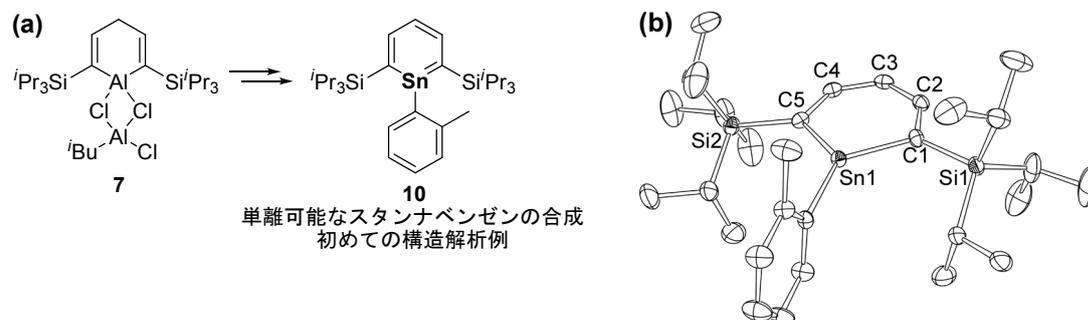


図 6. (a) スタナベンゼンの合成。(b) スタナベンゼンの分子構造

以上、本研究では、第 6 周期元素を含む共役系の反応性について研究を行い、ビスマス含有ベンゼンにおいて求電子剤に寄る置換反応が進行することを初めて明らかにした。またビスマベンゼンの連結に成功し、その共役効果を実験的に実証した。また本研究の新しい展開として、高周期 14 族元素を含むベンゼンの新しい合成法の開発と第 5 周期 14 族元素であるスズを含むベンゼン、スタナベンゼンの構造を明らかにすることに成功した。上記の結果は、高周期元素を含む共役系の基礎的な物性を世界に先駆けて明らかにしたものであり、この知見は未開拓な分野である高周期典型元素を用いた材料科学に対して端緒を切り拓いたものであり、当該分野の発展の礎となるものである。

<引用文献>

① Ishii, T.; Suzuki, K.; Nakamura, T.; Yamashita, M. An Isolable Bismabenzene: Synthesis, Structure, and Reactivity. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 12787-12790.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① Kaiya, C.; Suzuki, K.; Yamashita, M. A Monomeric Stannabenzene: Synthesis, Structure, and Electronic Properties. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 7749-7752. 査読有 DOI: 10.1002/anie.201902639
- ② Ishikawa, Y.; Suzuki, K.; Hayashi, K.; Nema, S.-y.; Yamashita, M. Chlorine-Substituted 9,10-Dihydro-9-aza-10-boraanthracene as a Precursor for Various Boron- and Nitrogen-Containing π -Conjugated Compounds. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 1722-1725. 査読有 DOI: 10.1021/acs.orglett.9b00278
- ③ Kaiya, C.; Suzuki, K.; Yamashita, M. Chlorine-Substituted Germabenzene: Generation and Application as a Precursor for Aryl-Substituted Germabenzenes. *Organometallics* **2019**, *38*, 610-613. 査読有 DOI: 10.1021/acs.organomet.8b00938
- ④ Noguchi, M.; Suzuki, K.; Kobayashi, J.; Yurino, T.; Tsurugi, H.; Mashima, K.; Yamashita, M. Planar and Bent BN-Embedded p-Quinodimethanes Synthesized by Transmetalation of Bis(trimethylsilyl)-1,4-dihydropyrazines with Chloroborane. *Organometallics* **2018**, *37*, 1833-1836. 査読有 DOI: 10.1021/acs.organomet.8b00294
- ⑤ Kitamura, R.; Suzuki, K.; Yamashita, M. Dimerization of boryl- and amino-substituted acetylenes by B_2C_2 four-membered ring formation. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 5819-5822. 査読有 DOI: 10.1039/C8CC02122H
- ⑥ Nakamura, T.; Suzuki, K.; Yamashita, M. A zwitterionic aluminabenzene-alkylzirconium complex having half-zirconocene structure: synthesis and application for additive-free ethylene polymerization. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 4180-4183. 査読有 DOI: 10.1039/C8CC02186D
- ⑦ Nakamura, T.; Suzuki, K.; Yamashita, M. Anionic indabenzene: synthesis and characterization. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 13260-13263. 査読有 DOI: 10.1039/C7CC08397A
- ⑧ Nakamura, T.; Suzuki, K.; Yamashita, M. Aluminabenzene-Rh and -Ir Complexes: Synthesis, Structure, and Application toward Catalytic C-H Borylation. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 17763-17766. 査読有 DOI: 10.1021/jacs.7b11127

〔学会発表〕（計 13 件）

- ① 難波叶帆、石井拓弥、鈴木克規、山下誠、ビ（ビスマベンゼン）の合成、構造および物性、日本化学会 第 99 春季年会、2019 年
- ② 海谷河音、鈴木克規、山下誠、単離可能なスタンナベンゼンの合成及び構造、日本化学会 第 99 春季年会、2019 年
- ③ 海谷河音、鈴木克規、山下誠、プルンバベンゼニルアニオンの合成、第 45 回有機典型元素化学討論会、2018 年
- ④ 難波叶帆、石井拓弥、鈴木克規、山下誠、ビスマベンゼンにおける求電子置換反応の解明、第 49 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2018 年
- ⑤ 海谷河音、鈴木克規、山下誠、14 族元素上に様々な置換基を持つ高周期 14 族元素含有ベンゼンの合成、第 22 回ケイ素化学協会シンポジウム、2018 年
- ⑥ 難波叶帆、石井拓弥、鈴木克規、山下誠、ビスマベンゼンと求電子剤との反応、第 29 回基礎有機化学討論会、2018 年
- ⑦ 久野真揮、鈴木克規、仲村太智、山下誠、アニオン性アルミナベンゼンと求電子剤との反応、第 29 回基礎有機化学討論会、2018 年
- ⑧ Yasuho Nanba, Takuya Ishii, Katsunori Suzuki, Makoto Yamashita, Reactivity of Bismabenzene, International Symposium on Main Group Chemistry Directed towards Organic Synthesis (MACOS), 2018 年
- ⑨ Katsunori Suzuki, Ryo Kitamura, Makoto Yamashita, Reversible B_2C_2 Four-Membered ring Formation by Dimerization of Boryl- and Amino-substituted Acetylenes, The 15th International Symposium on Inorganic Ring Systems (IRIS-15), 2018 年
- ⑩ Canon Kaiya, Katsunori Suzuki, Makoto Yamashita, Synthesis of Germabenzenes Having Various Aryl Groups by Reaction of in-situ GGenerated Chlorogermabenzene, The 15th International Symposium on Inorganic Ring Systems (IRIS-15), 2018 年
- ⑪ 海谷河音、鈴木克規、山下誠、多環式芳香族炭化水素が置換したゲルマベンゼンの合成と性質、日本化学会第 98 春季年会、2018 年
- ⑫ 海谷河音、鈴木克規、山下誠、クロロ置換ゲルマシクロヘキサジエンの反応を用いたゲルマベンゼン誘導体の合成と性質、第 44 回有機典型元素化学討論会、2017 年
- ⑬ Katsunori Suzuki, Taichi Nakamura, Takuya Ishii, Makoto Yamashita, Heavy Group 13 and 15 Element-Incorporated Heterobenzenes: Synthesis and Characterization, International Symposium on Pure and Applied Chemistry 2017, 2017 年（国際学会招待講演）

〔図書〕（計 0 件）

なし

〔産業財産権〕

なし

[その他]
ホームページ等
<http://oec.chembio.nagoya-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究分担者
なし

(2) 研究協力者
研究協力者氏名：山下 誠
ローマ字氏名：(YAMASHITA, Makoto)

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。