

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月17日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22605001

研究課題名（和文） 元素戦略的視点に基づく立体混雑した高周期典型元素化合物の合成研究

研究課題名（英文） Synthetic study on sterically crowded heavier main-group-element compounds based on standpoint from elements strategy

## 研究代表者

佐々木 茂（SASAKI SHIGERU）

東北大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：90254143

研究成果の概要（和文）：立体混雑したトリアリールホスフィンと機能性部位、特に電子受容体が共役した高周期典型元素を鍵とする機能性分子モデルを合成し、これらが共役系本来の性質に加え Stokes シフトの大きな蛍光等トリアリールホスフィン特有の性質を有することを見出した。立体混雑したトリアリールニクトゲン及び各種誘導体の合成、構造、反応性を検討し立体混雑が性質に及ぼす効果が3価3配位化合物で顕著であることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Sterically crowded triarylphosphines bearing functional sites, especially electron acceptors, were synthesized as model compounds of the functional materials, and were revealed to exhibit properties typical of triarylphosphines such as fluorescence with large Stokes shift as well as those inherent to  $\pi$ -conjugated systems. Synthesis, structure, properties, and reactivities of sterically crowded triarylphosphines, arsines, stibines, and their derivatives such as oxides, onium salts, and radical cations were investigated. Influence of the steric crowding on the structure and properties is largest for three-coordinated trivalent compounds.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：時限

科研費の分科・細目：元素戦略

キーワード：合成化学、ナノ材料、電子・電気材料、光物性

## 1. 研究開始当初の背景

次世代の機能性材料、特に電子材料として期待される、EL素子、発光材料、分子性磁性体等の研究は、主として炭素、酸素、窒素等の第二周期典型元素により構成される $\pi$ 電子系或いは遷移金属を中心元素として行わ

れてきた。これは、これらが、電子材料構築の必要条件である安定な酸化還元系や開殻分子を与えるためであり、ここで高周期典型元素が欠落するのは高周期典型元素を中心とする分子の大半が不安定な酸化還元系であり安定な開殻分子を与えないためである。

一方、近年の典型元素化学における発展は目覚しく、特に立体保護された低配位化合物の中には、電子材料の構成要素となりそうなものも出てきていた。例えば、立体保護された低配位リン化合物の中には、可逆に還元されて安定なアニオンラジカルを与えるものがあり、応募者が関わった酸化還元部位を有するジホスフェン<sup>1</sup>、一連のホスファキノイド分子<sup>2</sup>は機能性分子志向の研究の一例であり、研究計画作成の時点で時任らのフェロセニルジホスフェン<sup>3</sup>、Protasiewiczらのポリ(フェニレンビニレン)のリンアナログ<sup>4</sup>等興味深い系が続出しており、低配位14族元素を鍵構造とする系としても玉尾らが報告したオリゴ(*p*-フェニレンジシレン)<sup>5</sup>等が知られていた。一方、応募者は「立体混雑したトリアリールホスフィン、アルシン、スチピン」の構造、特に典型元素周辺の結合角と酸化還元的性質との関係を系統的に検討した。その結果、このような立体混雑した15族元素化合物では、嵩高い置換基の導入で15族元素周辺の結合角が大きくなり、非共有電子対の軌道のp性が高くなった結果高いHOMOを15族元素上に有し、さらに嵩高い置換基による立体保護効果との相乗作用により低電位で可逆に安定な高周期典型元素中心カチオンラジカルへと酸化されることを見出した<sup>6</sup>。このことは高周期典型元素では混成軌道を作りにくく本質的に90度に近い結合角を取りやすい一方で、構造に柔軟性があり結合角を制御することで多様な電子状態を取らせることが可能であることを示している。特に立体混雑した高周期典型元素化合物で、特異な、あるいは元素が隠し持った性質を安定な形で発現させることができ、通常不安定な酸化状態が安定化されることは、高周期典型元素を用いて遷移金属や有機π電子系の肩代わりをさせたり、それらを上回る機能を発現させたりできることを示しており元素戦略の指導原理となる分子設計指針、反応設計指針へ展開できる可能性がある。単純に考えてもすべての高周期典型元素が遷移金属錯体のように安定な酸化還元系となるのであれば機能性分子や新規反応の設計において元素選択の可能性が爆発的に広がることになる。実際、立体混雑したトリアリールホスフィンを他の酸化還元部位や安定ラジカル等の機能性部位と連結させることにより多段階酸化還元系や多スピン系の構築

が可能であり機能性分子への展開が可能であることを申請者らは実験的に明らかにしていた<sup>7</sup>。そこで本研究ではトリアリールホスフィンを中心として行ってきた立体混雑した化合物の研究を更に発展させるとともに13~16族元素について系統的に展開し元素戦略の指導原理となる分子設計指針、反応設計指針の確立と立体混雑した高周期典型元素を鍵とする機能性分子や合成反応の開発への展開を目指すこととした。

参考文献 1) S. Sasaki et al., *Helv. Chim. Acta*, **85**, 3842–3847 (2002). 2) F. Murakami et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8926–8927 (2005). 3) N. Nagahora et al., *Chem. Eur. J.*, **10**, 6146–6151 (2004). 4) J. D. Protasiewicz et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 2268–2269 (2004). 5) A. Fukazawa et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 14164–14165 (2007). 6) S. Sasaki et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **124**(50), 14830–14831 (2002); S. Sasaki et al., *Curr. Org. Chem.*, **11**, 17–31 (2007). 7) S. Sasaki et al., *Organometallics* **25**(1), 140–147 (2006); K. Sutoh et al., *Inorg. Chem.*, **45**(3), 992–998 (2006); S. Sasaki et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **80**(9), 1791–1798 (2007).

## 2. 研究の目的

(1) 立体混雑した高周期典型元素化合物の合成、構造、性質

反応性の低い立体混雑したアリール銅(I)試剤等の有機金属試剤と典型元素ハロゲン化合物との反応により立体混雑した高周期典型元素化合物を合成し典型元素周辺の結合角に代表される構造と酸化還元的性質との関係を系統的に明らかにする。

(2) 特異な酸化状態を有する立体混雑した高周期典型元素化合物の合成

立体混雑した高周期典型元素化合物ではラジカルカチオン等に代表される特異な、あるいは通常不安定な酸化状態を有する化合物を安定に単離することができることが期待される。これらの構造、性質、反応性を明らかにする。

(3) 立体混雑した高周期典型元素化合物を鍵とする機能性分子の合成研究

従来遷移金属あるいは有機π電子系の専売特許であった多段階酸化還元系、多スピン系、混合原子価系を立体混雑した高周期典型元素化合物を鍵構造として構築しその性質を明らかにする。さらに、立体混雑した高周期典型元素化合物に電子材料や発光材料の分子設計指針を適用することによる新規機能性分子開拓を行う。

#### (4) 立体混雑した高周期典型元素化合物の反応の開拓

立体混雑した高周期典型元素化合物の特異な反応性を明らかにする。特に複数の安定な酸化状態を取ることで、立体保護された安定な化合物を与えることに着目し、酸化、還元等の有機合成反応を開拓する。還元反応と水素貯蔵のように反応と機能が表裏一体となっている可能性があり、反応性の研究が新しい材料への展開となることも期待できる。

本研究では元素戦略への独創的なアプローチとして構造を自在に制御し立体混雑した系を構築し高周期典型元素の隠れた資質を引き出したり元素のより一般的な性質に迫ることにより遷移金属や $\pi$ 電子系特有とされる機能を発揮させることを目指した。立体混雑した高周期典型元素化合物では、嵩高い置換基により電子状態の変化と立体保護による系の安定化が相補的に行われており、機能性部位として理にかなった分子設計となっている。

### 3. 研究の方法

(1) 嵩高い置換基を有するアリール銅(I)試剤等の比較的反応性の低い有機金属化合物と高周期典型元素ハロゲン化物等との反応により副反応を抑え、立体混雑した高周期典型元素化合物を合成し、その構造を各種分光学的手法、X線結晶構造解析により明らかにし、さらに酸化還元的性質を電気化学的手法により解明し、吸収及び発光スペクトルによりその電子状態を明らかにする。

(2) 立体混雑した(ブロモアリール)ホスフィン等を鍵合成中間体とし、鈴木カップリング等の有機金属試剤を用いた反応を鍵反応として立体混雑した高周期典型元素化合物を機能性部位と連結した機能分子モデルを構築する。さらに、その構造を各種分光学的手法、X線結晶構造解析により明らかにし、さらに酸化還元的性質を電気化学的手法により解明し、吸収及び発光スペクトルによりその電子状態を明らかにする。

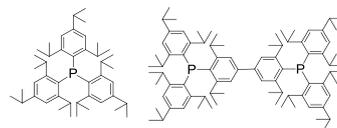
### 4. 研究成果

#### (1) 2010年度

##### ① 立体混雑したトリアリールホスフィンの酸化還元過程

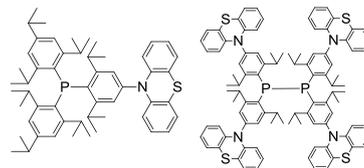
立体混雑したトリアリールホスフィンの酸化還元過程の詳細を明らかにすることを目

的として電気化学的な酸化による立体混雑したトリアリールホスフィンの酸化を紫外可視吸収スペクトルでモニターすることにより検討した。トリス(2,4,6-トリイソプロピルフェニル)ホスフィンの過塩素酸テトラ $\mu$ -ブチルアンモニウムジクロロメタン中での酸化では、ホスフィンの吸収の消失と対応するラジカルカチオンの吸収の成長が容易に観測できたが、トリアリールホスフィン部位を2つ有する系では酸化に対する分子の安定性が低下し同様の条件でラジカルカチオンの生成を明確に観測することは出来ず、より厳密な条件が可能な化学的酸化が好ましいことが分かった。



##### ② 電子供与体と連結した立体混雑したトリアリールホスフィンの合成と性質

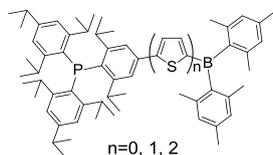
高周期典型元素を鍵とする安定な多段階酸化還元系の構築を目指して、高周期典型元素から成る可逆な酸化還元系である立体混雑したトリアリールホスフィン及びテトラアリールジホスファンがフェノチアジンと連結した分子を合成し、電子供与体同士を連結した系でも適当な酸化還元部位を用いることにより可逆性の良い多段階酸化還元系を構築できることを明らかにした。



##### ③ ボリル基と連結した立体混雑したトリアリールホスフィンの合成と性質

立体混雑したトリアリールホスフィンと電子受容体が有効に共役した化合物の構築を目的として、立体混雑したトリアリールホスフィンとボリル基が共役した分子をブロモアリール基を有するトリアリールホスフィンのリチオ化及び適当な求電子試剤との反応等により中程度の収率で合成できることを明らかにした。これらの分子は橙色を呈し、対応する吸収が400 nm付近に、トリアリールホスフィン特有のStokesシフトの大きな蛍光が低量子収率ながら補色領域に観測された。また、サイクリックボルタモグラムではホスフィン部位の酸化とボラン部位の還

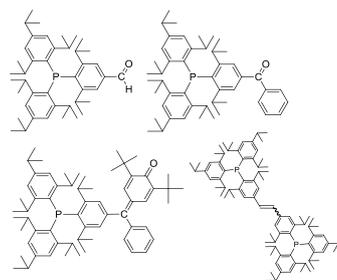
元に対応する酸化還元波が観測されたが還元系の安定性が乏しかった。これらは著名なポリルアミン系発光材料のリン版に相当し、大きな Stokes シフトに代表されるトリアリールホスフィン特有の性質が見られ興味深い。



## (2) 2011 年度

### ①電子受容体と共役した立体混雑したトリアリールホスフィンの合成と性質

立体混雑したトリアリールホスフィンが電子受容体と有効に共役した push-pull 型機能性色素の構築を目的として、ケトン、アルデヒド、キノメタン等の電子受容体と共役した立体混雑したトリアリールホスフィンをブromoアリール基を有するトリアリールホスフィンを鍵合成中間体として合成し、その構造と性質を明らかにした。X線結晶構造解析の結果からは電子受容体との共役によるリン原子周辺の構造変化は認められなかった。これらの立体混雑したトリアリールホスフィンのサイクリックボルタモグラムではホスフィン部位の酸化に対応する可逆な酸化還元波と電子受容体部位の還元に対応する非可逆な酸化還元波が観測された。これらの化合物は橙色から赤色を呈し、対応する可視部の  $\pi$   $\pi^*$  吸収及び補色領域での (すなわち Stokes シフトの大きな) 弱い発光が観測され、酸化電位と還元電位の差に対応した極大吸収波長及び極大蛍光波長の長波長シフトが見られた。また、吸収、発光スペクトルともに極性溶媒中での長波長シフトが見られ、その効果は発光スペクトルでより顕著であり、励起状態での大きな分極が示唆された。一方アルデヒドの McMurry カップリングにより得られた2つの立体混雑したトリアリールホスフィン部位を有するスチルベン誘導體では共役長は長くなるが、吸収、発光の長波長シフト、溶媒効果ともに電子受容体と連結した系に比べて小さくなった。これらの検討から立体混雑したトリアリールホスフィンを電子受容体と共役させることにより比較的簡便に長波長領域に吸収帯を有し Stokes シフトの大きな蛍光を発光する色素が合成できることが分かった。

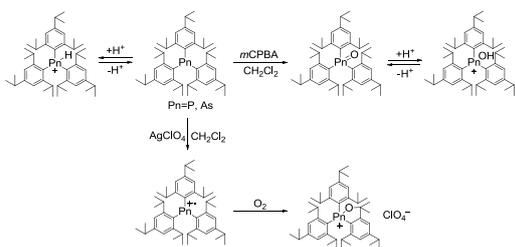


## (3) 2012 年度

### ①立体混雑した高周期典型元素化合物の反応性

立体混雑したトリアリールホスフィン及びアルシン、トリス (2, 4, 6-トリイソプロピルフェニル) ホスフィン及びアルシンについてプロトン化によりホスホニウム塩、*m*CPBA 酸化により対応するオキシド、ラジカルカチオンと酸素との反応により5員環構造を有するホスホニウム及びアルソニウム塩が生成することを明らかにし、その構造と性質を明らかにした。このように酸化手法により明確に生成物が異なる例は少なく興味深い。これらの立体混雑したトリアリールホスフィンやアルシンでは、高周期典型元素周辺の構造変化に由来する高周期典型元素上に分布する HOMO の上昇と立体保護効果により、酸化電位の低下、安定なラジカルカチオンの生成、電子スペクトルの長波長シフト等の特異な性質を示すことが知られている。一方、今回新たに合成することができた4配位化合物であるオキシドでは母体化合物であるトリフェニルホスフィンオキシド、トリフェニルアルシンオキシドと比較した場合、X線結晶構造解析により得られた炭素-リン-炭素、或いは炭素-ヒ素-炭素結合角は置換基の高さを反映して多少拡大しているものの、電子スペクトル、 $^{31}\text{P}$  NMR スペクトル、IR スペクトルの  $\text{P}=\text{O}$  或いは  $\text{As}=\text{O}$  伸縮に関しては大きな差は無く、顕著な電子状態の変化は無いことが分かった。立体保護効果は還元反応等の反応性の低下に反映され、例えばホスフィンオキシドから通常還元反応の条件で3価のホスフィンへの変換を試みたがオキシドを回収した。3配位のホスフィンやアルシンで混成軌道を作りやすく小さい結合角を取りやすいことが結果的に立体混雑が性質に与える効果が大きいことの一因となっていると考えられ、立体混雑した構造を用いて特異な電子状態を創り出す今回の手法が通常小さい結合角を有する系に有効であ

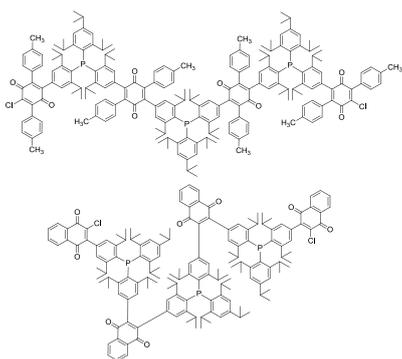
ることが反映されている。一方で対応するスチビンの *m*CPBA 酸化やプロトン付加反応ではアンチモン—炭素結合の開裂が見られた。



## ② 立体混雑した高周期典型元素化合物を鍵とする機能性分子の合成と性質

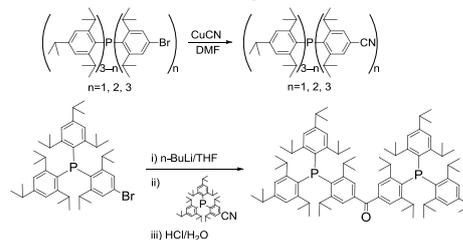
立体混雑したトリアリールホスフィンがキノン、エステル、ニトリル等の電子受容体が連結した化合物を合成し、その構造、酸化還元的性質、吸収及び発光スペクトルについて検討した。

本研究以前から検討を重ねてきたキノンと連結したトリアリールホスフィンについては、直鎖状にホスフィンと 1,4-ベンゾキノンあるいはナフトキノンが交互にそれぞれ計 3 個ずつ連結したオリゴマーまでを合成、単離し、分子内電荷移動の関係にあるホスフィン及びキノンの酸化電位と還元電位の差と分子内電荷移動の吸収波長、その数と分子内電荷移動吸収の強度に良い相関があることを明らかにした。一方、これよりも大きなオリゴマーも合成したが、我々の所有する GPC カラムでは分子量が大きすぎて単離することはできなかった。



電子受容体であるシアノ基と共役したトリアリールホスフィンに対応するブロモアリールホスフィンとシアン化銅(I)との反応により合成し黄色の個体として単離した。X線結晶構造解析から得られたリン原子周辺の結合角、結合距離はそれぞれ  $111^\circ$ 、 $1.84 \text{ \AA}$  台であり母体化合物であるトリス (2,4,6-

トリイソプロピルフェニル) ホスフィンと変わりはなく、電子受容体の影響は見られなかった。一方、シアノ基との共役により  $^{31}\text{P}$  NMR 化学シフトの低磁場シフト、吸収及び蛍光波長の長波長シフト、酸化電位の上昇が見られ、更にシアノ基の数が 2, 3 と増えるに従い HOMO の低下を反映し顕著な  $^{31}\text{P}$  NMR 化学シフトの低磁場シフト、吸収及び蛍光波長の短波長シフト、酸化電位の上昇が見られた。TD-DFT 計算から予測される可視部吸収の帰属は主にリンの非共有電子対に相当する HOMO からシアノ基及びシアノ基が置換した芳香環上に分布する LUMO への遷移であり、計算から予測された吸収波長と実験結果には良い相関がみられた。これらの化合物でもトリアリールホスフィン特有の Stokes シフトの大きな蛍光を吸収の補色領域に発するが量子収率も通常のホスフィン同様に小さかった。吸収、特に蛍光スペクトルでは極性溶媒中での長波長シフトが見られ、TICT 等の極性の大きな励起状態が示唆された。更にこれらシアノ基を有するトリアリールホスフィンが新たな共役系合成の鍵中間体となりうることを見出した。



本研究期間中に東日本大震災に見舞われ、被災及び研究活動中断、期間縮小の影響が大きく当初の予定に従って研究を遂行することはできなかった。結果的に比較的簡便な有機合成手法で対応できる系を中心に研究を展開せざるを得なくなり、高レベルの試薬や溶媒の純度や、酸素や水の除去が要求されるラジカルカチオン等の詳細な検討や新たな高周期典型元素化合物への展開については先送りとなった。

## 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 4 件)

① “Synthesis, Redox Properties, and Electronic Spectra of Sterically Crowded Triarylphosphines Conjugated with Electron Acceptors,” Shigeru Sasaki,

Kohji Sasaki, Mariko Watanabe, Kazunobu Ogawa, Noboru Morita, and Masaaki Yoshifuji, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **188** (1-3), 256-261 (2013) (DOI:10.1080/10426507.2012.741163) 査読有.

② “Reaction of lithium (2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silylphosphides with haloforms,” Shigeru Sasaki, Masaaki Yoshifuji, and the late Naoki Inamoto, *ARKIVOC*, **2012**, 15-23 (<http://www.arkat-usa.org/arkivoc-journal/browse-arkivoc/2012/2/>) 査読有.

③ “Synthesis, structure, and properties of extended  $\pi$ -conjugated systems bearing sterically crowded triarylphosphines,” Shigeru Sasaki, Kohji Sasaki, Masaaki Yoshifuji, *J. Organomet. Chem.*, **696**, 3307-3315 (2011) (DOI:10.1016/j.jorganchem.2011.07.013) 査読有.

④ “Synthesis and Redox Properties of Sterically Crowded Triarylphosphine and Tetraaryldiphosphane Bearing Phenothiazinyl Groups,” (dedicated to Professor Kin-ya Akiba) Shigeru Sasaki, Midori Murakami, Fumiki Murakami, and Masaaki Yoshifuji, *Heteroatom Chem.*, **22** (3/4), 506-513 (2011) (DOI:10.1002/hc.20714) 査読有.

[学会発表] (計 9 件)

① シアノ基と共役した立体混雑したトリアリールホスフィンの合成、構造、性質

(東北大院理) ○佐々木茂 (口頭)

日本化学会第 93 春季年会, 2F3-15, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2013 年 3 月 23 日(土)

② シアノ基の置換した立体混雑したトリアリールホスフィンの合成、構造、性質

(東北大院理) ○佐々木茂 (ポスター)

第 6 回有機  $\pi$  電子系シンポジウム, 道後温泉 茶波瑠 (ちゃはる), 2012 年 12 月 14 日(金)

③ 立体混雑したトリアリールニクトゲンの反応性

(東北大院理) ○佐々木茂・須藤勝秀・加藤清敏・清水友輔・吉藤正明・森田昇 (口頭)

第 39 回有機典型元素化学討論会, 0-2, いわて県民情報交流センター (アイーナ), 2012 年 12 月 6 日(木)

④ シアノ基を有する立体混雑したトリアリールホスフィン及び関連化合物の合成、構造、及び性質

(東北大院理) ○佐々木茂・横山達矢・佐々木幸司・吉藤正明・森田昇 (口頭)

第 23 回基礎有機化学討論会, C25, 京都テルサ, 2012 年 9 月 21 日(金)

⑤ Synthesis, Structure, and Properties of Sterically Crowded Triarylphosphines Conjugated with  $\pi$ -Electron Systems

S. Sasaki, T. Yokoyama, N. Morita, K. Sasaki, K. Ogawa, M. Izawa, M. Yoshifuji (Oral)

19th International Conference on Phosphorus Chemistry (ICPC2012), 057, De Doelen Conference Centre, Rotterdam, The Netherlands, July 11, 2012,

⑥ Synthesis and Properties of Sterically Crowded Triarylphosphines Bearing Electron Acceptors

Shigeru Sasaki, Kohji Sasaki, Tatsuya Yokoyama, Masaaki Yoshifuji, and Noboru Morita (Poster)

The 10th International Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC-10), PA-01, Uji, Kyoto, Japan, May 21, 2012

⑦ 電子受容体と共役した立体混雑したトリアリールホスフィンの合成と性質

(東北大院理) ○佐々木茂・佐々木幸司・横山達矢・吉藤正明・森田昇 (口頭)

日本化学会 92 春季年会, 3M1-42, 慶應義塾大学日吉キャンパス・矢上キャンパス, 2012 年 3 月 27 日(火)

⑧ 電子供与体と連結した立体混雑したトリアリールホスフィンの一電子酸化

(東北大院理) ○佐々木茂・佐々木幸司・井澤雅俊・村上緑・須藤勝秀・村上史樹・吉藤正明・森田昇 (口頭)

日本化学会 91 春季年会, 4C6-16, 神奈川大学横浜キャンパス, 2011 年 3 月 26 日~29 日

(発表は 29 日、3/11 東日本大震災のため予稿集発表のみ)

⑨ Synthesis and properties of intramolecular charge transfer systems bearing crowded triarylphosphines Shigeru Sasaki; Kazunobu Ogawa; Naoto Iida; Kazuhiro Nakamura; Masatoshi Izawa; Masaaki Yoshifuji; Noboru Morita (Oral)

The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2010)

(2010 環太平洋国際化学会議)172, Honolulu, Hawaii, USA, December 15, 2010

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

佐々木 茂 (SASAKI SHIGERU)

東北大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：90254143

### (2) 研究分担者

該当無し

### (3) 連携研究者

該当無し