

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 1 日現在

機関番号：12608
研究種目：基盤研究(C)
研究期間：2012～2014
課題番号：24550042
研究課題名(和文) ホウ素、ケイ素およびリン複合共役系分子の構築

研究課題名(英文) X-SHAPED B/Si/P CONJUGATED MOLECULES

研究代表者

三治 敬信 (SANJI, Takanobu)

東京工業大学・フロンティア研究機構・特任教授

研究者番号：00287484

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：アリーレンエチニレン骨格の側鎖にホウ素、ケイ素およびリンのうち、異なる2種類を導入した交差共役系の合成と光物性について検討した。

1,4-(ビスフェニルあるいはトリメチルエチニル)-2,5-ジプロモ-ベンゼンを出発原料として、ジメチルフェニルシリル基、ジメチルボリル基あるいはジフェニルホスホリル基を導入した。また酸化反応によりリンの酸化も行った。これら化合物の吸収および蛍光スペクトルを測定し、光物性について検討したところ、ホウ素のpPi-Pi*共役、またケイ素のsigma*-Pi*共役LUMOが大きく低下し、吸収および蛍光は電荷移動性の強いものであることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：This work describes the design, synthesis, and photophysical properties of X-shaped aryleneethynylene containing two main group element moieties of B, Si, or P on the side chain. X-shaped conjugated aryleneethynylene containing main group element of B, Si, or P were synthesized. These compounds showed unique photophysical properties. For example, these compounds reduce HOMO-LUMO energy gaps compared to the parent -system, owing to a rise of the HOMO level (P) or a decline of the LUMO level (B, Si, and PO), which is also supported by DFT calculations. Additionally, for example, electronic and optical properties of boron- and phosphorus-containing -systems were changed by the simple chemical modifications such as coordination of fluoride, oxidation, and others.

研究分野：有機化学

キーワード：典型元素 パイ共役

1. 研究開始当初の背景

典型元素には、電子不足の元素である 13 族 (ホウ素やアルミニウム) 炭素と同族の 14 族 (ケイ素) あるいは非共有電子対を有し電子豊富な元素である 15 族 (リンやヒ素) などがあり、また高配位や多様な酸化状態をとることで構造や電子状態も変化する。これら典型元素を積極的に分子に導入することにより、多様な分子系を創製することが可能となる。

典型元素を導入した 共役系の機能性分子、ポリマーの報告例はここ数年増えているが、元素特性の活用は分子設計を含め未だ発展途上である。その主な理由は、合成方法が限定され多様な分子系の合成が困難なこと、また元素間相互作用による機能発現や構造の多次元化がほとんど行われていないためである。

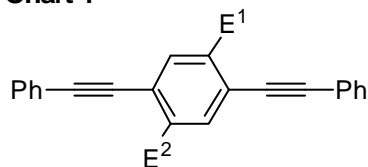
2. 研究の目的

本課題では、13 (B), 14 (Si), 15 (P) 族の典型元素の特性あるいは反応性、またこれら複数の元素の相乗的効果を巧みに利用した分子設計を行い、共役系へホウ素、ケイ素またリンなどの複数個の異なる典型元素を導入した複合 X 型交差共役系分子の合成と光物性、またフッ素アニオンの配位やフッ素交換反応の観測、など分子設計 - 合成 - 構造 - 物性の相関を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

共役系の側鎖または主鎖中にホウ素、ケイ素、あるいはリンを導入すると、電子とホウ素の空の p 軌道との p - * 共役、またケイ素との - あるいは * - * 共役、またリンの孤立電子対との n - 共役などの軌道間相互作用によって特異な電子状態また興味深い光物性を示す。ここで複数個の異なる典型元素を 共役系へ導入した場合には、同一分子内にそれぞれ p - 、 - 、 * - *、あるいは n - 共役が存在することになる。これらの複合型交差共役系 (チャート 1) を合成し、その電子状態および吸収、発光特性について検討した。

Chart 1



- X (Si/P): E¹, E² = SiMe₂Ph, PPh₂
 X(Si/PO): = SiMe₂Ph, P(O)Ph₂
 X(B/Si): = BMe₂, SiMe₂Ph
 X(B/P): = BMe₂, PPh₂
 X(B/PO): = BMe₂, P(O)Ph₂

4. 研究成果

フェニレンエチニレンの側鎖にケイ素とリンを導入した X(Si/P) およびその酸化物 X(Si/PO)、またホウ素とケイ素を導入した X(B/Si) の合成は、1,4-ビス (フェニルエチニル) -2,5-ジプロモベンゼンを出発原料とし、段階的なリチオ化により、フェニルジメチルシリル基およびジフェニルホスホリル基を導入した X(Si/P) を合成した。さらに X(Si/P) を酸化することにより X(Si/PO) を合成した。また同様な合成経路により X(B/Si) も合成した。一方、側鎖にホウ素とリンを導入した X(B/PO) の合成は、1,4-ビス (トリメチルシリルエチニル) -2,5-ジプロモベンゼンをリチオ化し、ジメチルシリル基、次いでジフェニルホスフィノ基を導入後に TBAF で脱保護し、ヨードベンゼンとの菌頭反応により合成した。なお、X(Si/P)、X(Si/PO)、X(B/Si)、および X(B/PO) は各種 NMR また HRMS あるいは元素分析にて構造をそれぞれ確認した。

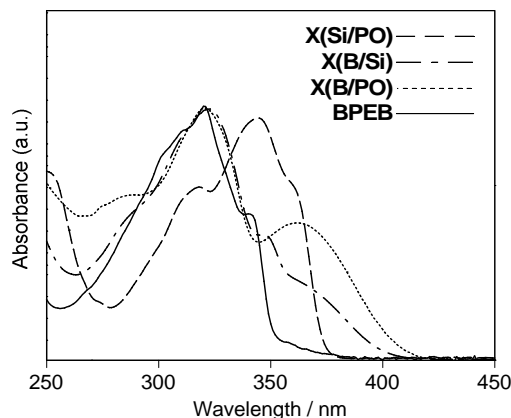


Figure 1. Absorption spectra of X(Si/PO), X(B/Si), X(B/PO), and BPEB in CH₂Cl₂.

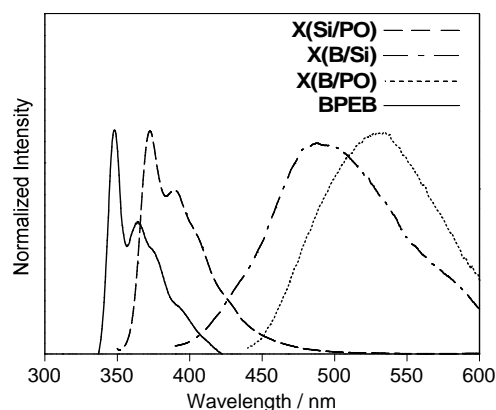


Figure 2. Fluorescence spectra of X(Si/PO), X(B/Si), X(B/PO), and BPEB in CH₂Cl₂.

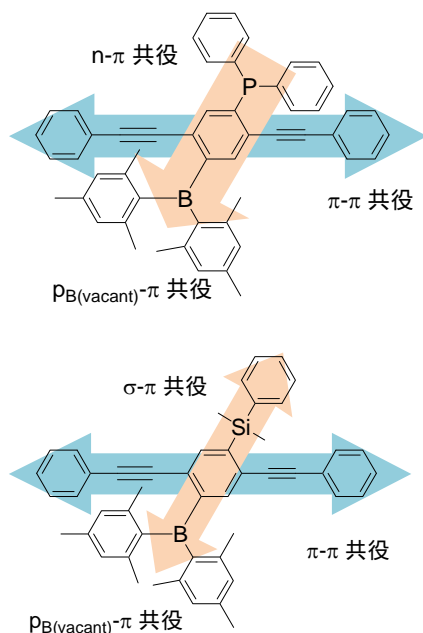
X(Si/PO)、X(B/Si)、および X(B/PO) の吸収および蛍光スペクトルを図 1 および 2 に示した。吸収スペクトル (図 1) では、X(Si/PO) は 345 nm にフェニレンエチニレン部位の π - π* 遷移に帰属される吸収極大を示し、母体となる 1,4-ビス (フェニルエチニル) ベンゼン BPEB よりも 25 nm の長波長シフ

トが観測された。一方、ジメシチルボリル基を導入した X(B/Si) および X(B/P0) は 320 nm 付近の吸収極大の他に、350~400 nm 付近にも弱い吸収を示した。

また、蛍光スペクトル (図 2) では、X(Si/P0) は 370~400 nm 付近に蛍光を示したが、X(B/Si) および X(B/P0) は 490 nm および 530 nm 付近に大きくストークスシフトした蛍光がそれぞれ観測された。また、X(B/P0) は溶媒の極性の増加に伴い蛍光の長波長シフトが観測された。別途、TD-DFT 計算の結果、350~400 nm 付近の吸収は母体のフェニレンエチニレン部位に局在した HOMO からフェニレンエチニレン部位とホウ素上に局在した LUMO への遷移であること、また遷移エネルギーの計算値は 2.89 eV (428 nm) であることが示された。

これらの吸収および蛍光スペクトルは、ジメシチルボリル基と母体電子との p - * 共役、シリル基の導入による * - * 共役、またリンの n- 共役および電子吸引性の強いホスフィニル基によって、母体BPEBの電子系の電子状態が大きく変化することを示しており、特にX(B/Si) およびX(B/P0) ではLUMO が大きく低下し、観測される吸収および蛍光は電荷移動性の強い電荷移動性の強いものであることが示唆された (チャート 2)。

Chart 2



さらに、X(B/P0)あるいはX(B/P0)にフッ化物アニオンを添加すると、添加量の増加とともに、吸収および蛍光スペクトルは大きく変化し、特に蛍光スペクトルにおいては青色蛍光の消光が観測された。これは、ホウ素とフッ化物アニオンとの錯形成が起き、p - * 共役が起きなくなったことに起因すると考えられる。

以上のことより、電子系へのホウ素、ケイ素、あるいはリンの導入により、母体電子系の電子状態を大きく調整することが可能となり、また導入した典型元素の特異な反応性に基づく、光物性変化やセンシング機能が観測された。

さらに、これらの研究途中で、トリメチルシリルエチニル基とペンタフルオロフェニル基を同一分子内に有する化合物に触媒量のフッ化物アニオンを添加することで、連鎖的に重縮合が進む、全く新しいメタルフリーの重合反応の開発を行った。

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)

T. Sanji, A. Motoshige, H. Komiyama, J. Kakinuma, R. Ushikubo, S. Watanabe, T. Iyoda, Transition-Metal-Free Controlled Polymerization for Poly(*p*-aryleneethynylene)s, 査読有, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 492-496. DOI: 10.1039/c4sc02872d

T. Sanji, T. Iyoda, Transition-Metal-Free Controlled Polymerization of 2-Perfluoroaryl-5-trimethylsilylthiophenes, 査読有, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10238-10241. DOI: 10.1021/ja505282z

K. Nose, T. Iyoda, T. Sanji, Terminal Defined Chain-Growth Polycondensation of 4-Chloropyridine, 査読有, *Polymer* **2014**, *55*, 3454-3457. DOI: 10.1016/j.polymer.2014.05.052

K. Shiraishi, T. Sanji, M. Tanaka, Luminescent Aggregates of 1,2,3,4,5-Pentaphenylphosphole Oxide for Nitroaromatic Explosive Detection, 査読有, *J. Mol. Eng. Mater.* **2013**, *1*, 1340001-1 - 1340001-4. DOI: 10.1142/S2251237313400017

[学会発表](計 8 件)

三治敬信・彌田智一, ケイ素置換パイ電子系の連鎖的重縮合, 第 63 回高分子討論会, 2014 年 9 月 24~26 日、長崎大学(長崎県・長崎市)

三治敬信・彌田智一, ケイ素置換パイ電子系の連鎖的重縮合, 第 63 回高分子年次大会, 2014 年 5 月 28~30 日、名古屋国際会議場(愛知県・名古屋市)

三治敬信・彌田智一, ケイ素置換パイ電子系の連鎖的重縮合, 第 94 回日本化学会春季年会, 2014 年 3 月 27~30 日、名古屋大学(愛知県・名古屋市)

Takanonu Sanji, Aggregation-Induced Emission Active Materials for Melamine

and Biogenic Amine Sensing, The 13th Pacific Polymer Conference (PPC2013), 2013/11/17-22, Kaohsiung, Taiwan

三治敬信、X 型 B/P 共役系分子の合成，第 61 回高分子討論会，2012 年 9 月 19～21 日，岡山大学津島キャンパス（岡山県・岡山市）

三治敬信、シグマ-パイ共役系高分子の光学活性誘起，第 61 回高分子討論会，2012 年 9 月 19～21 日，岡山大学津島キャンパス（岡山県・岡山市）

三治敬信，ケイ素系高分子の構造制御と機能，12-1 無機高分子研究会，2012 年 10 月 19～20 日，和光純薬（株）湯河原研修所（神奈川県・湯河原町）

Takanobu Sanji, "Advances in Organic/Inorganic Hybrid Materials" US-Japan Workshop, 2012/ 5/16-18, University of Michigan, Michigan, USA

〔図書〕(計 2 件)

T. Sanji, M. Tanaka, Biogenic Amine Sensing with Aggregation-Induced Emission-Active

Tetraphenylethenes, "Aggregation-induced Emission: Phenomena, Materials and Application, -Applications-"; Chapt 7, pp157-164, A. Qin, B. Z. Tang, Eds, Wiley, 2013

オリゴシランとポリシラン，有機ケイ素化学、13 章, Dojin Academic シリーズ，坂本健吉・三治敬信・辻 勇人，玉尾皓平・吉良満夫 監修，化学同人，2013 .

6 . 研究組織

(1)研究代表者

三治 敬信 (SANJI, Takanobu)

東京工業大学・フロンティア研究機構・特任教授

研究者番号：00287484