

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 23 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25600020

研究課題名(和文)立体保護されたp性の高いリンを鍵構造とするリン版ポリアニリンの合成研究

研究課題名(英文) Synthetic study on phosphorus analog of polyaniline bearing sterically protected phosphorus atoms of high p-character as key structures

研究代表者

佐々木 茂 (Sasaki, Shigeru)

東北大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：90254143

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円

研究成果の概要(和文)：嵩高い芳香族置換基導入により結合角が大きく、高いlp性を有し、更に立体保護されたリン原子を鍵構造とするリン版ポリアニリンの合成を目指した合成研究を展開した。
嵩高い芳香族置換基を有するジクロロホスフィンへの求核置換及び還元反応により、2つの芳香族置換基を有するリン版ポリアニリンの部分構造に相当する2級ホスフィンを合成した。さらに遷移金属錯体を用いたクロスカップリング反応によるリン版ポリアニリン合成の単量体に相当する、2、6位にアルキル或はアリール基が置換した4-プロモフェニルホスフィン誘導体に対応するジクロロホスフィンやホスホン酸ジエステルの還元により合成し、その反応性を検討した。

研究成果の概要(英文)：The trivalent phosphorus atoms bearing bulky aryl groups have high p-character arising from the structural change around the phosphorus and sterically protected environment. In this project, diarylphosphine moieties bearing bulky aryl groups are employed as key structures for the phosphorus analogs of polyaniline to improve instability of the phosphine moieties and lack of the effective π -conjugation due to low p-character of the phosphorus atom, and synthetic studies on the substructures and polymers were carried out.
Diarylphosphines substituted by 2,6-disubstituted aryl group and various 4-bromoaryl groups were synthesized by the nucleophilic substitution of the corresponding dichlorophosphine followed by the reduction. 4-Bromophenylphosphines bearing bulky alkyl or aryl groups at 2,6-positions were synthesized by the reduction of the corresponding dichlorophosphines or diethyl phosphonates prepared from bromiodobenzene derivatives, and reactivities were studied.

研究分野：有機典型元素化学、物理有機化学

キーワード：リン ポリアニリン 立体保護 1級ホスフィン 2級ホスフィン クロロホスフィン ホスホン酸ジエステル クロスカップリング反応

1. 研究開始当初の背景

(1) 学術的背景

ポリアニリンは古くから知られている π 共役系、導電性高分子であり、電極材料、コーティング剤等から発光ダイオードや太陽電池の正孔注入層に至る広い用途に応用、実用化されている。ポリアニリンの窒素をリンに置き換えた「リン版ポリアニリン」はその電子状態や性質に興味を持たれるがその部分構造であるジフェニルホスフィン¹は容易に5価のリンへと酸化されるため実際に合成することは難しい。また、3価のホスフィン部位を有する高分子は遷移金属触媒の配位子という観点から広く合成されているが、そもそも通常のホスフィン²はリン原子上の軌道のp性がアミンと比較すると低く π 共役系、電子材料という点では有効でない。一方申請者は、リン原子上にp性の高い軌道を有する安定な酸化還元系である立体混雑したトリアリアルホスフィン¹や、リン原子上にp軌道を有し更に「リン版ポリアニリン」の酸化状態における部分構造に相当するジホスファキノイド化合物²を合成し、その構造と性質を明らかにしてきた。この手法を延長し立体保護されたp性の高い軌道を有するリンを共役系中に組み込むことにより「リン版ポリアニリン」でも有効かつ安定な π 共役系を構築することが可能になると期待できる。本研究ではこれらの知見、手法を駆使し、「リン版ポリアニリン」の合成に挑戦する。

(2) 学術的特色及び意義

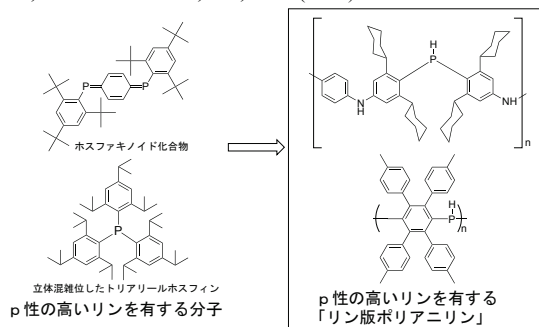
ポリアニリン中の窒素原子を単にリンに置き換えるのではなくリン原子周辺の立体構造の変化による電子状態の変化や立体保護を駆使し非共有電子対軌道のp性の高いリンに置き換えている点が本研究の学術的特色であり、申請者の現在までの経験が生かされている部分である。また本研究ではポリアニリンのリンアナログの部分構造、少量のホスフィン部位を有するポリアニリンからポリアニリンのリンアナログに至る幅広い範囲の化合物へのアプローチを前提としており有機典型元素化学から高分子化学、基礎科学から応用化学に至る幅広い範囲の化学を対象としている。また、本研究で合成する化合物については³¹P NMR、ESR等のリンだけをピックアップできる解析手法の適用が可能であり比較的容易に構造や性質にアプローチできる点も特色である。本研究の結果は、共役系高分子の長い π 電子系中における低配位リンやリン中心ラジカルの振る舞いの解明等の基礎科学的な興味から実用的な導電性高分子の開発に至る幅広い成果につながると期待できる。

(3) 本研究の斬新性、チャレンジ性

きわめて一般的な導電性高分子であるポリアニリンの窒素を一つ上の周期の元素であるリンに置き換えていったらどのような性質の高分子になるだろうか、これは一見誰でも考え付く興味深い課題であるが、実際にポ

リアニリンの窒素をそのまま非共有電子対の軌道のp性の低いリンに置き換えた分子はポリアニリンほど高いHOMOを持たず、さして興味深い電子状態を有するわけでもないうえに実際にはリン原子上が5価へと酸化されやすく合成も現実的ではない。一方、応募者はここ数年一貫してホスファキノイド分子等の低配位リンや立体混雑したトリアリアルホスフィン等のリン原子上にp性の高い軌道を有しリン上に低いLUMO(低配位リン)や高いHOMO(立体混雑したトリアリアルホスフィン)を有する系を開発してきた。これらの研究で開発してきたp性が高く立体保護されたリン原子は通常のリン原子とは異なり「ポリアニリンのリン版」の構成要素として電子状態、安定性両面から有力である。本研究の最大のポイントは「p性が高く立体保護されたリン」を用いることでありこれは斬新であるとともに多くの検討を重ねてきたという点で地に足の着いたアイデアである。一方で、低配位リンやリン中心ラジカル等の特異構造を有する化合物の巨大分子への展開や、これらの特異構造の長い π 共役系中での非局在化や振る舞いの解明は難度の高い未踏な分野でありチャレンジ性が高いと言えるが、応募者が現在までに培ってきた合成手法や³¹P NMR、ESRによるリンの電子状態の解析手法を総動員させることにより実現可能であると期待できる。高周期典型元素で π 共役系を構築する際の障壁として、低配位状態や多重結合の局在化が挙げられる。一方、ポリアニリンは酸化による π 共役系の構築とプロトン化により導電性が向上するユニークな系であり、酸化とプロトン化の併用による電子状態の変化が高周期典型元素 π 電子系の非局在化に寄与するのであれば、高周期典型元素 π 電子系構築においては大きな進歩になる。また、本研究では低配位リンやリン中心ラジカル等の特異構造が π 共役系マトリックス中に埋め込まれることになり特異構造の熱力学的かつ速度論的な安定化手法という点でも興味深い。完璧なポリアニリンのリン版は夢の分子である一方、本研究で合成するポリアニリン、ポリホスフィン共重合体の中には単に合成可能なだけでなくpracticalな意味で実用可能なものもあると期待できる。ポリアニリンが様々な用途で実用化されており、すでに相当額の市場規模があることを考慮すると、例えば、本研究で開発されたホスフィン部位が1%導入されたポリアニリンが興味深い性質を有するだけでも通常の基礎研究にはないインパクトがある。したがって本研究は基礎科学のみならず機能分子化学、応用、工業化学的側面からも波及効果の大きな課題であると考えている。

1). S. Sasaki et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 14830(2002); S. Sasaki et al., *Curr. Org. Chem.*, **11**, 17(2007). 2) S. Sasaki et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 340 (1999); F. Murakami, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 2574 (2002); F. Murakami, et



2. 研究の目的

ポリアニリン中の窒素原子を、「リン原子周辺の立体構造の変化による電子状態の変化や立体保護を駆使し非共有電子対軌道の p 性を高めたリン原子」に置き換えることにより「リン版ポリアニリン」でも有効かつ安定な π 共役系を構築することが可能になると期待できる。そこで「非共有電子対軌道の p 性が高い立体保護されたホスフィンユニット」を用いて「リン版ポリアニリン」の部分構造、「ホスフィン-アニリン共重合体」、「ホスフィン部位を少量組み込んだポリアニリン」、最終的には「リン版ポリアニリン」を合成し、その構造、電子状態、物性、反応性を明らかにする。共役系高分子の長い π 電子系中における低配位リン、リン中心ラジカル、二級ホスフィン、プロトン化により生じるホスホニウム等の振る舞いの解明等の基礎化学的な興味から実用的な導電性高分子、高周期典型元素を鍵構造とする電子材料や触媒、遷移金属配位子の開発に至る幅広い成果を目標とする。

3. 研究の方法

p 性の高い立体保護されたホスフィンユニットを用いて「リン版ポリアニリン」へとアプローチする。具体的には 1) 酸化状態でキノイド構造を与えるユニット、2) 酸化状態でリン-リン結合を生成しさらに安定なラジカルカチオンを与えるユニット、3) 酸化状態で安定なホスフィニルラジカルを与えるユニットの 3 通りを使い分けることにより電子状態を制御しながら巨大分子を構築する。p 性の高い立体保護されたホスフィンユニットを鍵構造として 1) 「リン版ポリアニリン」の部分構造を合成しその性質を明らかにし、2) ポリホスフィン-ポリアニリン共重合体を合成し、その構造と物性を明らかにし、3) ポリアニリンの一部をホスフィン部位に置き換えた高分子を合成し、その構造と物性を明らかにし、4) 「リン版ポリアニリン」の合成研究へとつなげる。

4. 研究成果

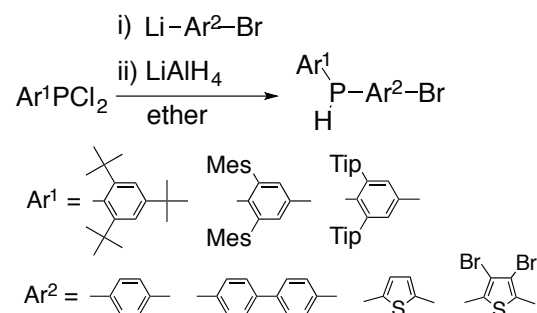
本研究の遂行に当たっては、研究期間中に東日本大震災後の新棟建設及び研究室の大規模な引越、研究室組織の改編が行なわれたこと、助成金額が申請金額の 6 割程度であったこと等により当初の申請通り研究を遂行出来ない部分が有った。実際の研究では、主に 1) 「リン版ポリアニリン」の部分構造を合

成しその性質を明らかにすること、2) 「リン版ポリアニリン」の合成研究の 2 点に重点をおいて検討を行った。

(1) 4-プロモアリアル基を有する立体保護されたジアリールホスフィン誘導体の合成と反応

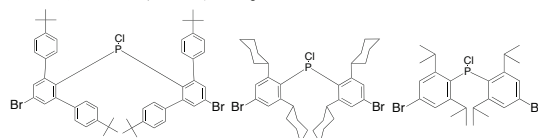
4-プロモアリアル基を有する立体保護されたジアリールホスフィン誘導体はリンを含む安定な π 共役系合成の鍵中間体となることが期待される。ポリアニリンの窒素がリンに置換された系のモデル化合物合成を目的として 4-プロモアリアル基を有する立体保護されたジアリールホスフィン誘導体の合成と反応について検討を行なった。

嵩高い置換基を有するジクロロホスフィンと 4-プロモアリアルリチウムとの反応によりクロロホスフィンを合成し、水素以下リチウムアルミニウムで還元することにより 2 級ホスフィンを合成した。



次に、これらのプロモアリアルホスフィンへのアリアルホスフィノ基連結の検討について検討した。2,4,6-トリ-*tert*-ブチルフェニル基を有する系についてはアリアルホスフィノ基導入及びジホスファキノイド化合物へ誘導出来ることが明らかになっているが、ターフェニル型置換基を有する系では低配位リン部位構築には至っていない。置換基の大きさや形が二級ホスフィン部位の変換に影響を与えていると考えている。

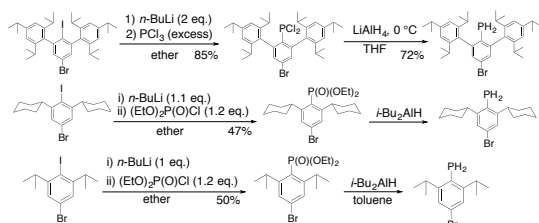
更に、2つの嵩高い 4-プロモアリアル基を有する 2 級ホスフィンユニットを新たに開発した。下記のプロモアリアル基を 2 つ有する誘導体は左からそれぞれリン-リン結合を生成しないユニット、酸化状態で比較的安定なホスフィニルラジカルを生成するユニット、酸化状態でリン-リン結合を生成しさらに安定なラジカルカチオンを与えるユニットに相当する。



(2) 4-プロモアリアル基を有する立体保護された 1 級ホスフィン類の合成と反応

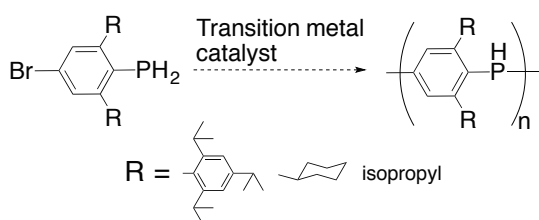
4-プロモアリアル基を有する立体保護されたホスフィン類はリンを含む安定な π 電子系の鍵合成中間体として期待される。特に 4-プロモアリアル基を有する 1 級ホスフィンは遷移金属触媒存在下リン-炭素結合生成に

よるポリアニリンのリン類縁体合成における単量体に相当する化合物であり、その合成及び反応性に興味を持たれる。そこで4-ブロモアール基を有する立体保護された1級ホスフィンの合成と反応性について検討した。2,6位に置換基を有する4-ブロモヨードベンゼン誘導体のヨウ素を選択的にハロゲン-リチウム交換した後、クロロリン酸ジエチル、三塩化リン等と反応させることによりホスホン酸ジエステル、ジクロロホスフィン等のリン化合物へと誘導した。さらに、ジイソプロピルアルミニウムヒドライド、水素化リチウムアルミニウム等で還元することにより対応する1級ホスフィン合成した。ホスホン酸ジエステルから1級ホスフィンへのジイソプロピルアルミニウムヒドライドによる還元では臭素部位の還元が起こらない反面、途中生成するアルミニウム化合物に由来すると考えられる反応性の低下が見られ過剰の試剤を要した。



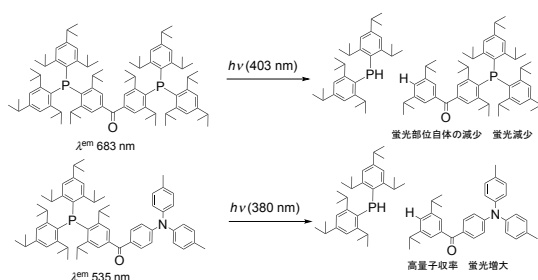
2,6位の置換基が小さくなるにつれて1級ホスフィンの空気中での安定性は低下し、特にジイソプロピル誘導体では空气中酸化時でもホスフィンオキドへの酸化だけでなくリン-リン結合の生成が観測され、ポリホスフィン合成時に注意が必要であることが分かった。

これら4-ブロモアールホスフィン類の反応性、特にリン版ポリアニリンへの最終ステップである遷移金属触媒存在下でのクロスカップリング反応については未だなお検討中であるが、近日中に発表出来るものと期待している。



(3) 関連研究

幾つかの新規な立体混雑したトリアリールホスフィン合成し、その構造と性質を明らかにした。特に、光分解でリン版ポリアニリンの部分構造であるホスフィニルラジカルへとホモリシスすることを考慮し、吸収、発光スペクトルに着目した。特徴的な結果としてカルボニル基が連結したトリアリールホスフィンでは光分解生成物に対応し発光の減少及び増大が観測された例が挙げられる。



5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

1) "Synthesis and structure of sterically crowded triarylphosphine bearing 4-bromo-2,6-bis(4-*tert*-butylphenyl)phenyl group," Shigeru Sasaki, Masatoshi Izawa, and Masaaki Yoshifuji, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **189**, 1–9 (2014). <http://dx.doi.org/10.1080/10426507.2014.907291> 査読有

2) "Synthesis, structure, and properties of [4-methyl-2,6-bis(2-methylphenyl)phenyl]bis(2,4,6-triisopropylphenyl)phosphine," Shigeru Sasaki, Yusuke Shimizu, and Masaaki Yoshifuji, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **190**, 672–676 (2015). <http://dx.doi.org/10.1080/10426507.2014.984031> 査読有

3) "Synthesis and properties of a sterically crowded triarylphosphine bearing an ester group," Shigeru Sasaki and Masaaki Yoshifuji, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **191** (3), 507–510 (2016). <http://dx.doi.org/10.1080/10426507.2015.1114943> 査読有

他 関連論文 3 報

[学会発表] (計 10 件)

1) 佐々木 茂

4-ブロモアール基を有する立体保護されたホスフィン類の合成と反応 (口頭) 日本化学会第 96 春季年会、4F7-20、2016 年 3 月 24 日～27 日、同志社大学 京田辺キャンパス (京都府京田辺市)

2) Shigeru SASAKI, Noboru Morita, and Masaaki YOSHIFUJI

Sterically crowded triarylphosphines and their material oriented derivatives (Oral), 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015), 226-1747, December 15–20, 2015, Honolulu, Hawaii, USA (ホノルル (アメリカ))

3) 佐々木 茂

4-ブロモアール基を有する立体保護されたジアリールホスフィン誘導体の合成と反応 (口頭)、日本化学会第 95 春季年会、2015 年 3 月 26 日～29 日、日本大学/理工学部船橋キャンパス・薬学部 (千葉県船橋市)

4) 佐々木 茂

立体混雑したトリアリールホスフィンの一電子酸化及び酸素化反応(口頭)、第 25 回基

礎有機化学

討論会 (第 44 回構想有機化学討論会/第 64 回有機反応化学討論会)、1B01、2014 年 9 月 7 日~9 日、東北大学川内北キャンパス・萩ホール (宮城県仙台市)

5) Shigeru SASAKI, Masatoshi IZAWA, Yukihiro YAMAMOTO, Kiyotoshi KATO, Yusuke SHIMIZU, Katsuhide SUTOH, and Masaaki YOSHIFUJI

Structures and Reactivities of Sterically Crowded Triarylphosphines, Arsines, and Their Radical Cations(Poster), the XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2014), 3P019, Royton Sapporo (Hotel), Sapporo, Hokkaido, Japan, July 13-18, 2014 (北海道札幌市)

6) Shigeru SASAKI, Masatoshi IZAWA, Yukihiro YAMAMOTO, Kiyotoshi KATO, Yusuke SHIMIZU, Katsuhide SUTOH, and Masaaki YOSHIFUJI

Structures and Reactivities of Sterically Crowded Triarylphosphines and Their Derivatives (Oral) The 20th International Conference on Phosphorus Chemistry (ICPC2014), University College Dublin (UCD), Dublin, Ireland, June 28-July 2, 2014 (ダブリン (アイルランド))

7) 佐々木 茂

カルボニル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 (口頭) 日本化学会第 94 春季年会、2B5_35、2014 年 3 月 27 日~30 日、名古屋大学・東山キャンパス (愛知県名古屋市千種区)

8) 佐々木 茂

チオカルボニル基を有する立体混雑したトリアリールホスフィンの合成、構造、性質 (口頭) 第 40 回有機典型元素化学討論会、0-10、2013 年 12 月 5 日~7 日、近畿大学 1 1 月ホール (大阪府東大阪市)

9) Shigeru Sasaki, Katsuhide Sutoh, Kiyotoshi Kato, Yukihiro Yamamoto, Masatoshi Izawa, Yusuke Shimizu, Masaaki Yoshifuji, Noboru Morita

Structure and properties of derivatives of sterically crowded triarylphosphines and arsines (Poster), International Symposim for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan (平成 25 年度化学系学協会東北大会), 3P100, September 28-30, 2013, Kawauchi-Kita Campus, Tohoku University, Japan (宮城県仙台市)

10) ○佐々木 茂

立体混雑した 4,4'-ビス (ジホスフィノアリール) ケトンの合成、構造、性質 (口頭) 第 24 回基礎有機化学討論会 (第 43 回構想有機化学討論会/第 63 回有機反応化学討論会)、2C04、2013 年 9 月 5 日~7 日、学習院大学目白キャンパス創立百周年記念会館 (東京都豊島区)

[その他]

ホームページ

<http://db.tohoku.ac.jp/whois/detail/ce5b45116a66298a9d106fbbf8b47d3f.html>

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