

平成17年度採択分

平成19年 3月31日現在

研究課題名(和文) 高周期典型元素不飽和化合物の化学：
新規物性・機能の探求

研究課題名(英文) The Chemistry of Unsaturated Compounds of Heavier
Main Group Elements: Pursuit of Novel Properties and Functions

研究代表者

時任 宣博 (TOKITOH NORIHIRO)

京都大学・化学研究所・教授



推薦の観点：創造的・革新的・学際的学問領域を創成する研究

研究の概要：含高周期典型元素不飽和化合物は、ポリアセチレンやPPV(ポリフェニレンビニレン)に代表される有機電子系化合物の新たな展開として注目を集めている化合物であるが、本来非常に反応性が高いためにその合成・単離は困難であった。しかし最近、「速度論的安定化」の手法がほぼ確立し、「適切な立体保護基を用いれば、含高周期元素不飽和化合物を安定な化合物として手に取ることができる」ことが実証されつつある。本研究課題では、これまで合成・単離と基本的性質の解明を目的としていた含高周期元素不飽和結合化合物の化学を、物性・機能化学的要素の開発を主眼として新たに展開することを目的とする。特に、新規な光物性、電気化学的特性の発現を目的とし、高周期元素を含む新規な拡張電子系を構築し、その物性・特性の解明を行う。

研究分野/科研費の分科・細目/キーワード：化学/基礎化学・有機化学/高周期典型元素

1. 研究開始当初の背景

ポリアセチレンやポリフェニレンビニレン(PPV)等に代表される有機電子系は、有機エレクトロニクスデバイスとして注目されている化合物であるが、これらは炭素・酸素・窒素といった第二周期元素のみから構成されている。一方、有機電子系の新たな展開として、含高周期典型元素不飽和化合物について興味を持たれ積極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、通常の条件下では容易に多量化や加水分解等の副反応を起すため、安定な化合物として合成・単離された例は皆無であった。しかし、立体保護基を用いて多量化を防ぐ「速度論的安定化」の手法を用いることで、1981年に、Si=Si二重結合化合物である「ジシレン」(米・Westら)およびP=P二重結合化合物である「ジホスフェン」(日・吉藤)が、初めて安定な化合物として合成・単離され、注目を集めた。以後、世界的に本研究分野は発展し、種々の含高周期元素不飽和結合化合物が合成・単離されてきた。

2. 研究の目的

含高周期元素不飽和化合物の新規物性の発現を目指し、以下の検討を行う。

含高周期元素不飽和結合を電子系に組み込んだ、新規な拡張電子系分子

の設計・合成およびその性質と電子相互作用の解明

物性の解明、新規物性発現の探求
元素特性と物性の相関に関する系統的
研究に基づく、元素特性の解明

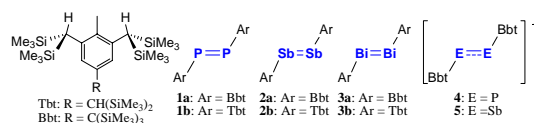
3. 研究の方法

高周期元素不飽和結合を、従来の有機電子系ユニット(フェニレンやオレフィンなど)や遷移金属d電子系ユニット(フェロセンなど)と連結することで、新規な含高周期元素不飽和結合電子拡張共役系化合物を合成し、その性質や物性を詳細に解明し、新規な機能・物性を探求する。

4. これまでの成果

以下に記すような新規な含高周期元素不飽和結合化合物の合成・単離に成功し、それらの特異な構造・物性を解明することに成功した。

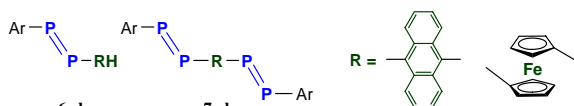
(1) 高周期15族元素間不飽和結合の基本的性質の解明と電子受容能の評価



[4 . これまでの成果 (続き)]

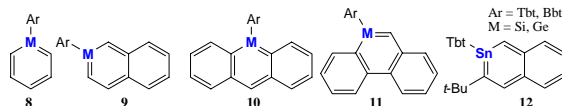
図に示す一連の高周期 15 族元素間二重結合化合物 (**1b**, **2b**, **3b**) について、その電子受容能について、実験化学・理論化学の両面から詳細に検討を行った。これらの二重結合化合物は容易に一電子還元を受け、特にアンチモンの系である **2b** が最も低い還元電位を示すことが明らかとなった。また対応する安定なアニオンラジカル種 **4** および **5** の合成・単離に成功しその性質を解明した。

(2) 高周期典型元素不飽和結合を組み込んだ拡張電子共役化合物



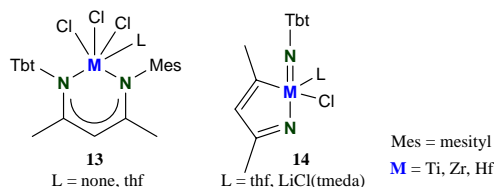
ジホスフェン部位とアントラセンまたはフェロセンと連結した拡張共役系化合物 **6**, **7** を安定な化合物として合成・単離し、光物性や電子物性を調べた。アントラセンあるいはフェロセンユニットと、ジホスフェンユニットの間に優れた電子的な相関が存在することが支持された。また、**6a** は、微弱ながら蛍光特性を示すことが判った。これまで蛍光特性は全く無いと報告されているジホスフェン類の中で、**6a** は初めての蛍光特性を有するジホスフェンとして重要な例となった。

(3) 含高周期元素ポリアセン系化合物



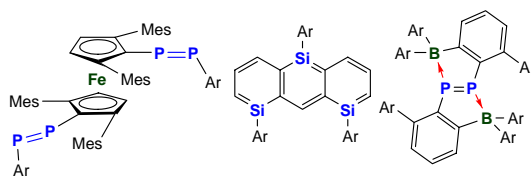
既に研究代表者らは初めての安定な含ケイ素および含ゲルマニウム芳香族化合物 **8-10** の合成について報告した。本研究課題において、9-シラおよび9-ゲルマフェナントレン **11** および2-スタンナナフタレン **12** を初めて安定な化合物として合成単離することに成功した。各種スペクトル測定やX線結晶構造解析、理論計算の結果から、これらの化合物は十分な芳香族性を有することが明らかとなった。メタラアントラセン **10** とメタラフェナントレン **11** はともに4電子環状共役系でありながら全く異なる共役形態であることが判り、メタラアントラセン類の方がその電子系が拡張されていることが示唆された。また、2-スタンナナフタレン **12** は、初めての安定な中性含スズ芳香族化合物として重要な化合物であり、第5周期元素であるスズの系でも環状電子共役系を構築でき、芳香族性の概念が適用できることを実証した点で各分野に大きなインパクトを与えた。

(4) 新規な含典型元素 - 遷移金属元素不飽和結合化学種の創成と触媒化学への応用



研究対象を遷移金属元素まで展開し、含遷移金属不飽和結合化学種の安定化のために、Tbt基およびMes(mesityl)基を有する非常にかさ高いβ-ジケチミナト配位子を開発した。この新規な配位子を活用し、四族金属元素 (Ti, Zr, Hf) 塩化物 **13** を安定な化合物として合成・単離することに成功した。化合物 **13** に対し KC_8 等を用いて還元反応を行ったところ、転位反応を経て $M=N$ 二重結合を有するイミド錯体 **14** ($M = Ti, Zr, Hf$) が得られた。**13** および **14** を触媒として、エチレン/1-ヘキセン共重合反応を検討したところ、従来装置では分子量測定不能な超高分子量高分子が得られた (住友化学との共同研究)。このようなかさ高い置換基を有する含高周期元素電子系化合物が、触媒化学にも展開可能であることを実証した。

5 . 今後の計画



化合物 **15** のように、「立体保護能を兼ね備えた d-π電子スパーサー」を開発・活用することで、より高周期元素の系の拡張電子系を構築する。また、新規物性発現を期待し、化合物 **16** や **17** の様に、より共役を拡張し、剛直な平面構造を有すると考えられる分子を設計・合成し、その性質・物性を解明する。

6 . これまでの発表論文等 (受賞等も含む) (研究代表者は太字、研究分担者には下線)

- (1) **笹森貴裕**、津留崎陽大、長洞記嘉、松田一成、金光義彦、渡辺恭彰、古川行夫、**時任宣博**、Synthesis and Properties of 9-Anthryldiphosphene, *Chem. Lett.* **35**, 1382-1383 (2006).
- (2) **笹森貴裕**、長洞記嘉、古川行夫、永瀬茂、**時任宣博**、他6名、One-Electron Reduction of Kinetically Stabilized Dipnictenes: Synthesis of Dipnictene Anion Radicals, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 12582-12588 (2006).
- (3) 松田一成、平成18年度文部科学大臣 若手研究者表彰(2006) など

ホームページ等

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