

縮環型立体保護基によって安定化された 発光性ジシレン化合物

近畿大学 理工学部 応用化学科 准教授 松尾 司

1 はじめに

新しい分子や物質を創り出す上で、化学構造を決定し、望みの物性や機能を引き出す置換基の役割は重要である。第三周期以降の高周期元素の不飽和結合は、反応性が高く不安定であり、長いあいだ存在しないとされてきた。しかし、1981年にウィスコンシン大学の West らによってケイ素-ケイ素二重結合化学種「ジシレン」が、日本の吉藤らによってリン-リン二重結合化学種「ジホスフェン」が、それぞれかさ高いメシチル基（2,4,6-トリメチルフェニル基）、スーパーメシチル基（2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェニル基）を用いて合成・単離された（図1）^{1,2)}。その後、「速度論的安定化」の概念に基づき、多くの化学者によって種々の「立体保護基」が提案され、高周期元素の不飽和結合化学種が合成されてきた³⁾。例えば、有機ケイ素化学では、ケイ素を含む芳香環である「シラベンゼン」⁴⁾、sp 混成のケイ素原子を含む「トリシラアレン」⁵⁾、ケイ素-ケイ素三重結合化学種「ジシリル」の合成が相次いで成し遂げられた⁶⁾。筆者らは、四つのケイ素原子が環状に配列した化合物「テトラシラシクロブタジエン」を初めて合成し、電荷分離した菱形構造を明らかにした⁷⁾。

単離可能なジシレンの発見から四半世紀以上を経た今日、立体保護基を用いた高周期元素不飽和結合の基礎科学はさらに深化を続けている。そして、これらの「新しい不飽和結合」に内在する「新しいπ結合」「新しいπ電子」を物質創製や物質変換の鍵として活用する研究が活発化している^{8,9)}。本稿では、最近我々が開発した「縮環型立体保護基（Rind基）」とそれを用いて合成した空气中で安定な発光性ジシレン化合物について紹介する。

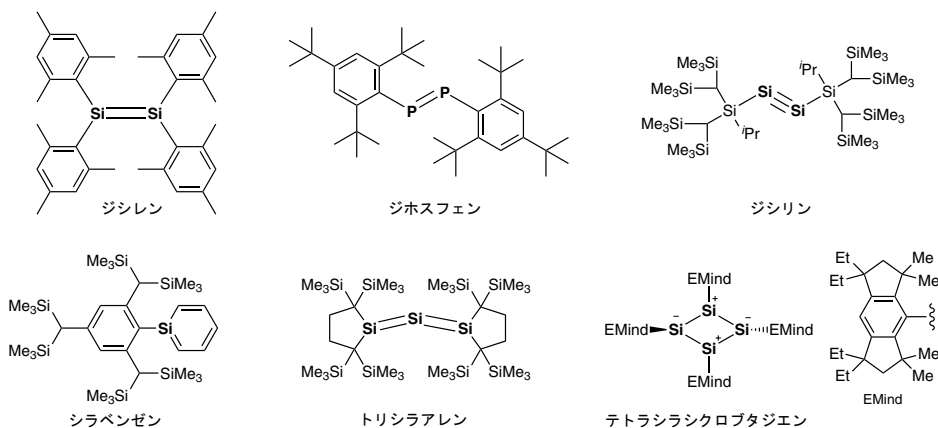


図1. 高周期元素の不飽和結合化学種の例

2 縮環型立体保護基 (Rind 基) の開発

生来、高周期元素の不飽和結合は反応性に富み、空気や湿気に対して不安定である。また、それ自身で容易にオリゴマー化や多量化を起こしてしまう。これを防いで安定な化学結合として取り扱うためには、かさ高い置換基である「立体保護基」を用いた「速度論的安定化」の手法が不可欠である。しかし、複数の立体保護基を不飽和結合に置換すると、保護基同士の立体反発により不飽和結合周りの構造は大きく歪んでしまう。このジレンマを解消し、高周期元素不飽和結合を構成単位とする新しい π 共役電子系を構築するために、筆者らは汎用性の高い立体保護基として「縮環型立体保護基 (Rind 基)」を設計・開発した (図2)¹⁰⁾。

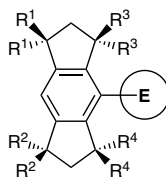
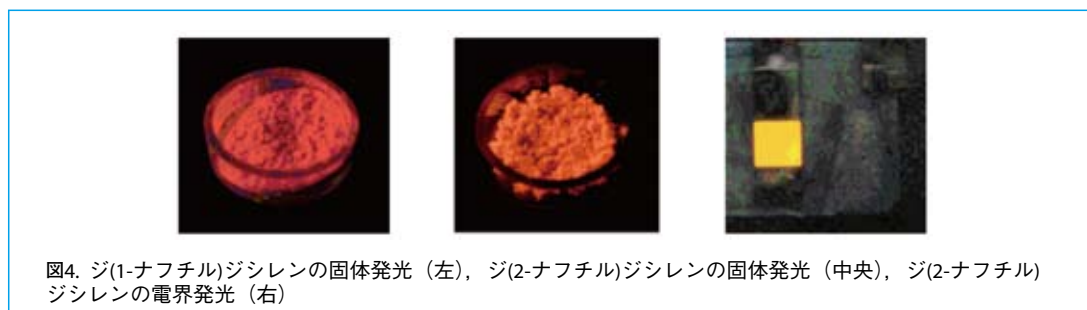
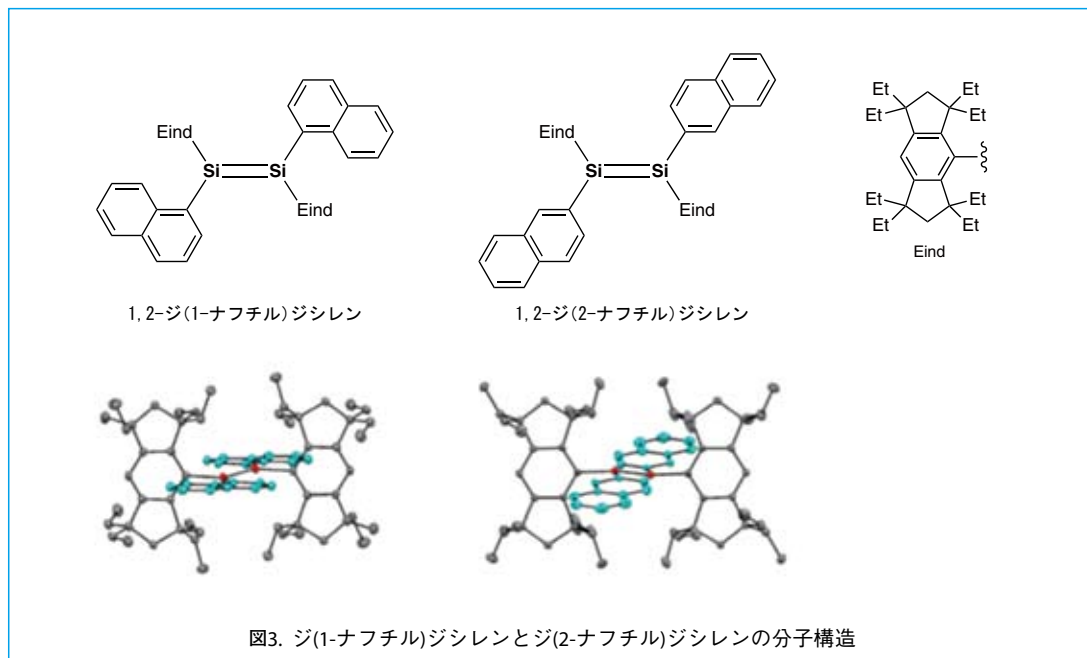


図2. Rind基

この立体保護基は、五員環と六員環が縮環したヒドロインダセン骨格を有しており、「Rind 基 (octa-R-substituted *s*-hydrindacene の略)」と名付けた。Rind 基の主な特徴は以下の通りである。①簡便な合成法：分子内フリーデル・クラフツ反応によって種々の誘導体を合成できる。②側鎖の選択が自由自在：目的に応じてベンジル位に側鎖 ($R^1 \sim R^4$) を修飾できる。③立体効果を選択可能：内側の側鎖 (R^3 と R^4) によってかさ高さを調節できる。④物理的性質を調節可能：外側の側鎖 (R^1 と R^2) によって溶解性や結晶性を制御できる。⑤化学的安定性：剛直な縮環構造をもち、反応性の高いベンジル位は全て置換されている。⑥化学構造を操る力：オルト位の置換基は回転しないため、元素中心や主鎖骨格のためのスペースを確保できる。⑦二官能性立体保護基：パラ位が空いており、次元性をもたせることができる。筆者らは、側鎖に種々のアルキル基やアリアル基をもつ一連の Rind 基を開発した。分子内フリーデル・クラフツ反応による二重環化と臭素化との組み合わせにより、種々のかさ高い臭化アリアル「(Rind)Br」を収率良く合成できる。合成法の詳細は文献を参照されたい¹⁰⁾。なお、「Rind」は英語で果物などの「皮・外皮」を意味しており、まさに立体保護基の役割を言い得ている。

3 空气中で安定な発光性ジシレン化合物の開発

かさ高い Rind 基を導入することで、ケイ素-ケイ素二重結合を含む「 π 共役系ジシレン化合物」やリン-ケイ素二重結合を含む「 π 共役系ホスファシレン化合物」の構築が可能となった^{8d,8f,11,12)}。Rind 基が主鎖骨格に対して直交して置換し、内側の側鎖 (R^3 と R^4) が主鎖骨格を上下からインターロックするため、共平面性に優れた主鎖構造を実現できる。これは先に述べた「化学構造を操る力」ともいべき Rind 基の特長である。代表的な例として、Eind 基が置換した 1,2-ジ(1-ナフチル)ジシレンと 1,2-ジ(2-ナフチル)ジシレンの分子構造を図3に示した^{11b,11d)}。これらのジシレン化合物は、固体状態では数年以上ものあいだ空气中で安定なうえに、室温で顕著な発光を示すなど (図4)、従来のケイ素不飽和化合物の常識を打ち破る安定性と光・電子物性を備えている。さらに、1,2-ジ(2-ナフチル)ジシレンが、有機 EL 素子の発光層として機能することを明らかにした¹³⁾。これはジシレンの有機電子デバイスへの初めての応用である。

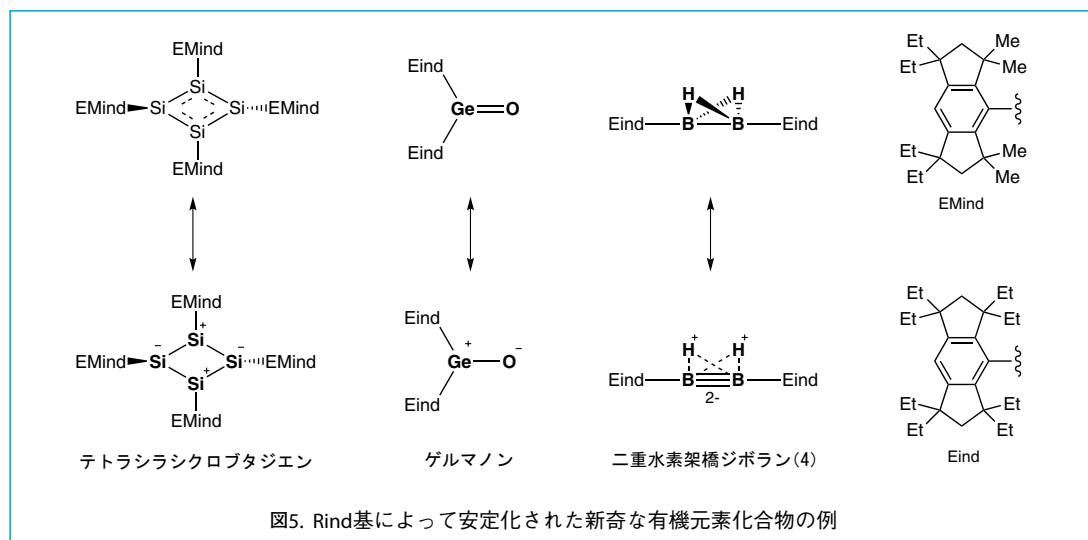


4 おわりに

本稿では、新しい汎用性立体保護基である Rind 基とそれを用いて合成した空气中で安定な発光性ジシレン化合物について紹介した。ケイ素の π 結合や π 電子に由来する物性や機能の多くは謎に包まれたままであり、今後の研究展開にける期待は大きい。ケイ素は自然界に豊富に存在する汎用元素であるため、従来にない「ケイ素の π 共役電子系」化合物の化学は、将来のグリーン・イノベーション分野で重要な役割を果たす機能性物質科学の新分野の開拓に貢献できる可能性を秘めている。

筆者らは、かさ高い Rind 基の導入によって、初めてのケイ素アヌレン化合物「テトラシラシクロプタジエン」、ヘビー級ケトン「ゲルマノン」、二重水素架橋ジボラン (4) などの特異な電子構造を有する新奇な有機元素化合物の合成にも成功している (図 5) ^{7,14-19)}。これらは従来の結合論の化学的常識の枠を超える学術的にも極めて価値の高い分子群であり、実験化学と理論化学のインタープレイから得られた知見は当該分野のみならず広く化学全体に波及すると予想される。特に、電荷がプラスとマイナスに大きく分かれた化学結合は、典型元素を用いた小分子の活性化や新しい酸・塩基反応などにつながる可能性を秘めており、幅広い分野に貢献することが期待される ⁹⁾。詳細は文献を参照

されたい。Rind 基を用いた有機金属化学や錯体化学への展開も行っており²⁰⁻²⁴⁾、例えば、単離可能なクプラート化合物は有機合成化学分野²⁰⁾、低配位構造の鉄錯体は磁性関連物理分野への波及効果が期待される²⁴⁾。



以上のように、現時点における研究成果からも「縮環型立体保護基 (Rind 基)」の学術的価値は極めて高く、機能性物質科学の新分野の開拓に貢献するだけでなく、幅広い化学分野や物理分野にまでその波及効果は現れはじめています。本稿で筆者らの研究活動に関心をもって頂ければ幸いです。

謝辞

本研究は、科学研究費補助金（特別推進研究 19002008「革新的な汎用性立体保護基の導入による新奇な有機元素化合物の構築と機能開発」研究代表者：玉尾皓平，研究分担者：松尾司 2007-2011 年度）、新学術領域研究「感応性化学種が拓く新物質化学」24109003 研究代表者：松尾司，2012-2016 年度）、JST さきがけ「新物質科学と元素戦略」研究代表者：松尾司，2011-2014 年度）の支援を受けて実施したものである。研究当初から御懇篤なる御指導を頂きました玉尾皓平先生に心から深謝いたします。本研究と一緒に推進した文献記載の共著者の先生方，研究員，テクニカルスタッフ，大学院生，学生諸氏に深く感謝いたします。

文献

- 1) R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, *214*, 1343.
- 2) M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4587.
- 3) For reviews: (a) R. Okazaki, R. West, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, *39*, 231. (b) P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463. (c) M. Kira, T. Iwamoto, *Adv. Organomet. Chem.* **2006**, *54*, 73. (d) Y. Wang, G. H. Robinson, *Chem. Commun.* **2009**, 5201. (e) R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4877. (f) Y. Va. Lee, A. Sekiguchi, In *Organometallic Compounds of Low-Coordinate Si, Ge, Sn and Pb*; John Wiley & Sons, Ltd.: West Sussex, U.K., 2010. (g) D. Scheschkewitz, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 2. (h) M. Asay, A. Sekiguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, *85*, 1245. (i) T. Sasamori, N. Tokitoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2013**, *86*, 1005.
- 4) K. Wakita, N. Tokitoh, R. Okazaki, S. Nagase, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 634.
- 5) S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, M. Kira, *Nature* **2003**, *421*, 725.

- 6) A. Sekiguchi, R. Kinjo, M. Ichinohe, *Science* **2004**, *305*, 1755.
- 7) K. Suzuki, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *Science* **2011**, *331*, 1306.
- 8) (a) D. P. Gates, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *250*, 107. (b) T. Baumgartner, R. Réau, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4681. (c) D. Scheschkewitz, *Chem.–Eur. J.* **2009**, *15*, 2476. (d) T. Matsuo, B. Li, K. Tamao, *C. R. Chimie* **2010**, *13*, 1104. (e) J. I. Bates, J. Dugal-Tessier, D. P. Gates, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 3151. (f) T. Matsuo, M. Kobayashi, K. Tamao, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9203. (g) M. C. Simpson, J. D. Protasiewicz, *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 801.
- 9) P. P. Power, *Nature* **2010**, *463*, 171.
- 10) T. Matsuo, K. Suzuki, T. Fukawa, B. Li, M. Ito, Y. Shoji, T. Otani, L. Li, M. Kobayashi, M. Hachiya, Y. Tahara, D. Hashizume, T. Fukunaga, A. Fukazawa, Y. Li, H. Tsuji, K. Tamao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2011**, *84*, 1178.
- 11) (a) A. Fukazawa, Y. Li, S. Yamaguchi, H. Tsuji, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14164. (b) M. Kobayashi, T. Matsuo, T. Fukunaga, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15162. (c) K. Suzuki, T. Matsuo, D. Hashizume, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19710. (d) M. Kobayashi, N. Hayakawa, K. Nakabayashi, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 432.
- 12) (a) B. Li, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13222. (b) B. Li, T. Matsuo, T. Fukunaga, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *Organometallics* **2011**, *30*, 3453.
- 13) K. Tamao, M. Kobayashi, T. Matsuo, S. Furukawa, H. Tsuji, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1030.
- 14) L. Li, T. Fukawa, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 361.
- 15) (a) Y. Shoji, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8258. (b) Y. Shoji, T. Matsuo, D. Hashizume, M. J. Gutmann, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11058. (c) Y. Shoji, S. Kaneda, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, D. Hashizume, T. Matsuo, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1587.
- 16) T. Otani, M. Hachiya, D. Hashizume, T. Matsuo, K. Tamao, *Chem.–Asian J.* **2011**, *6*, 350.
- 17) M. Hachiya, M. Ito, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2666.
- 18) T. Agou, N. Hayakawa, T. Sasamori, T. Matsuo, D. Hashizume, N. Tokitoh, *Chem.–Eur. J.* **2014**, *20*, 9246.
- 19) B. Li, S. Tsujimoto, Y. Li, H. Tsuji, K. Tamao, D. Hashizume, T. Matsuo, *Heteroatom Chem.* in press, doi:10.1002/hc.21197
- 20) M. Ito, D. Hashizume, T. Fukunaga, T. Matsuo, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18024.
- 21) M. Tsimmerman, D. Mallik, T. Matsuo, T. Otani, K. Tamao, M. G. Organ, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10352.
- 22) J. Nishigaki, R. Tsunoyama, H. Tsunoyama, N. Ichikuni, S. Yamazoe, Y. Negishi, M. Ito, T. Matsuo, K. Tamao, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14295.
- 23) K. Tanifuji, N. Yamada, T. Tajima, T. Sasamori, N. Tokitoh, T. Matsuo, K. Tamao, Y. Ohki, K. Tatsumi, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 4000.
- 24) S. Goda, A. Okazawa, M. Ito, D. Hashizume, Y. Kobayashi, M. Kojima, K. Tamao, T. Matsuo, unpublished results.

執筆者紹介

松尾 司 (Tsukasa Matsuo) 近畿大学理工学部応用化学科 准教授

〔ご経歴〕 1999年 筑波大学大学院博士課程化学研究科 修了, 1999年 日本学術振興会 特別研究員 (PD), 1999年 筑波大学先端学際領域研究センター (化学系) 助手, 2001年 分子科学研究所錯体化学実験施設 助手, 2007年 理化学研究所フロンティア研究システム機能性有機元素化学特別研究ユニット 副特別研究ユニットリーダー, 2008年 理化学研究所基幹研究所機能性有機元素化学特別研究ユニット 副ユニットリーダー, 2012年 近畿大学理工学部応用化学科 准教授 (応用元素化学研究室 主宰), 現在に至る。

〔主な受賞歴〕 2000年 筑波学都資金財団 平成12年度教育研究特別表彰, 2001年 井上科学振興財団 第17回井上研究奨励賞, 2001年 日本化学会 BCSJ賞, 2001年 日本化学会 第15回若い世代の講演会証, 2003年 日本化学会 第52回進歩賞, 2010年 ケイ素化学協会 第15回ケイ素化学協会奨励賞, 2011年 日本化学会 BCSJ賞。

〔ご専門〕 典型元素化学, 有機金属化学, 錯体化学, 元素化学

〔連絡先〕 E-mail: t-matsuo@apch.kindai.ac.jp 松尾研ホームページ <<http://www.apch.kindai.ac.jp/>>

TCI関連製品

B4421	(Eind)(1-Naph)Si=Si(1-Naph)(Eind)	10mg	22,700円		
B4422	(Eind)(2-Naph)Si=Si(2-Naph)(Eind)	50mg	34,500円		
B4379	EMind-Br	5g	28,700円	1g	8,300円
B4380	Eind-Br	5g	31,700円	1g	9,200円