高周期元素の超原子価状態を利用した π 共役系骨格の電子状態制御

高分子化学専攻 重合化学分野博士後期課程3年谷村和哉

1) 研究背景・目的

地球上には周期表が示すように多様な元素が存在し、その組み合わせにより様々な有機分子が形成されている。特に生活に身近な光電子デバイスに用いられる π 共役系分子の多くは、炭素や窒素に代表される第二周期主要族元素(Main-Group Elements)で構成される(図1)。また、周期表上には各族の高周期元素が存在するが、一般的に取り扱いの難しさや毒性の観点から未開拓な部分は多い。しかし、「元素戦略」と呼ばれる高周期元素の特性評価と利用は、地球資源の有効活用という持続可能な発展につながる。また、高周期主要族元素ならではの反応性を利用した新奇機能性材料創出が期待できる。

このような背景から、我々は高周期元素の「**超原子価状態**| に着目した(図 2(a))。炭素などの主要族軽元素は、最外殻に最 大 8 個の価電子を有するオクテット則を満たすことが知られ る。一方で、高周期主要族元素では原子半径の大きさなどか ら、形式的にオクテット則を超える 9 個以上の価電子を有す る「超原子価状態」を比較的安定に形成する。超原子価状態 では、オクテット則を満たした状態では取りえない構造的特 徴や、三中心四電子結合と呼ばれる分極した弱い結合を形成 する電子的特徴を有し、これらの性質を π 共役系骨格と組み 合わせることで新奇機能性材料の創出が期待される(図 2(b))。 実際に先行研究にて、第5周期14族元素のスズを用いて超原 子価スズ化合物が合成された(図 2(c))[1, 2]。この分子は超原子 価状態の分極した結合に由来し、結合位置に応じて π 共役系 骨格に対し電子供与・求引性の官能基として働き、最高被占 軌道 HOMO と最低空軌道 LUMO の狭エネルギーギャップ化 という電子状態のチューニングを達成した。加えて中心元素 の Lewis 酸性に由来し、配位性分子との相互作用による発光 色変化を発現し機能性材料の新設計戦略として有望である。

以上の結果より、私は博士課程において、高周期元素の超原子価状態を用いた電子状態制御を志向して、「高周期主要 族元素種の開拓」と「機能性材料の開拓」という基礎物性から応用展開に至るまでの一貫した研究に取り組んでいる(図3)。以下、開発した化合物群と材料展開について概説する。

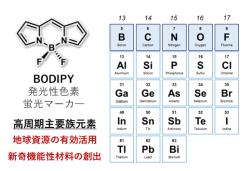
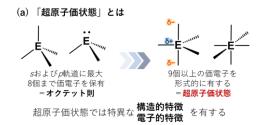
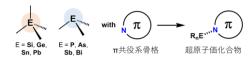


図1. 高周期主要族元素の利用



(b) 「超原子価状態」と「π共役系骨格」の融合



超原子価状態を用いたπ共役系骨格の電子状態制御

(c) <先行研究>超原子価スズ化合物

✓ 結合位置に応じた電子的効果 ✓ Lewis酸性に由来した応答性

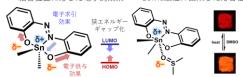


図 2. (a)超原子価状態の概略、(b)超原子価化

図 2. (a)超原子価状態の概略、(b)超原子価化 合物の設計指針、(c)先行研究における超原子 価スズ化合物の機能性評価

超原子価スズによる電子状態制御+機能性

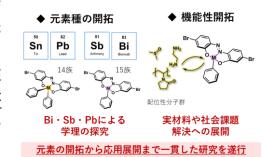


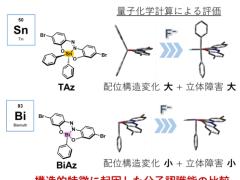
図3. 博士課程における研究の概略

2) 元素種の開拓[3]

利用可能な元素種を広げ高周期元素間での一般性や特異性を明らかにし、基礎的性質のみならず機能 化に向けた知見を得た。この他にも現在、**超原子価アンチモンおよび鉛化合物の合成に成功**している。

■ スズからビスマスへ:構造および Lewis 酸性の評価[3]

新たに超原子価ビスマス化合物の合成を行い、各種測定から超原子価状態の形成と、先行研究との比較からスズ同様の特異な電子的効果を明らかにした。加えて、中心元素の Lewis酸性について、自身が新たに実験的・量子化学計算的に評価することで、ビスマスはスズと比較して分子認識能が高く、その要因として配位構造変化や立体障害が小さいという配位性の起源を見出した(図 4)。以上より、元素種変換での電子的効果の一般性と構造的特徴の特異性を明らかにした。



構造的特徴に起因した分子認識能の比較

図4. 超原子価スズおよびビスマスの比較

3) 機能性開拓[3-5]

元素種の開拓において、スズとビスマスではその構造的特徴に由来して、異なる Lewis 酸性を持つことを明らかにした。そこで、配位性分子との応答によって様々な刺激応答性について評価を行った。

■ 超原子価スズ化合物の共役系高分子化と薄膜での応答性評価[4-5]

超原子価スズ化合物は、成型加工に有利な高分子化が可能であることを先行研究にて明らかにしている $^{[2]}$ 。そこで、超原子価スズ化合物を用いた共役系高分子化を行い、薄膜状態での応答性を評価した。結果、先行研究と同様のジメチルスルホキシド $(DMSO)^{[4]}$ やエチレンジアミン $(EDA)^{[5]}$ などの種々の配位子にて可逆な応答が得られ、センシング対象選択により認識能が変化することを明らかにした(図 5)。

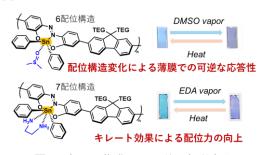


図 5. 高分子薄膜での可逆な色彩変化

■ 超原子価ビスマス化合物の大きい配位空間に着目した分子群の認識^[3]

先述の通り、超原子価ビスマス化合物はスズとの比較により、大きな配位空間による高い分子認識能を確認した。そこで、配位性分子の DMSO を用いると、最大二分子配位でき、色彩の鋭敏な変化を明らかにした(図 6)。現在は配位官能基を側鎖に有する高分子の配位と色彩変化についても明らかにしている。ここから、近年問題であるプラスチックの高効率リサイクルに向



図6. ビスマスの配位空間を用いたセンシング

けた純度評価への利用可能性を提示し、「**高分子」の視点から自身の分子の有用性を明らかに**している。

4)参考文献

- [1] Gon, M.; Tanaka, K.; Chujo, Y. Chem.-Eur J. 2021, 27(27), 7561–7571.
- [2] Gon, M.; Tanimura, K.; Yaegashi, M.; Tanaka, K.; Chujo, Y. Polym. J. 2021, 53(11), 1241–1249.
- [3] Tanimura, K.; Gon, M.; Tanaka, K. Inorg. Chem. 2023, 62(11), 4590–4597.
- [4] Gon, M.; Morisaki, Y.; Tanimura, K.; Tanaka, K.; Chujo, Y. Mater. Chem. Front. 2023, 7(7), 1345–1353.
- [5] Gon, M.; Morisaki, Y.; Tanimura, K.; Tanaka, K. Submitted.