

重いヘテロ原子の特性を活かした非線形光学材料の開発

Development of the NLO Materials Containing a Heavy Heteroatom

研究代表者 山口大学理学部化学・地球科学科 講師

村藤 俊宏

Lecturer, Department of Chemistry, Faculty of Science, Yamaguchi University

Toshihiro Murafuji

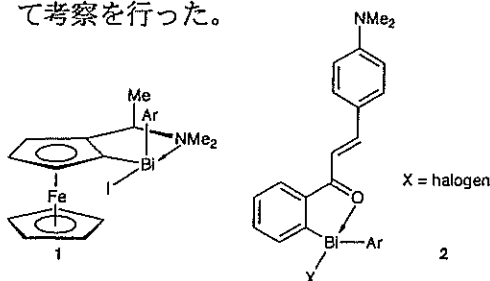
Iodobismuthane **1**, the first example of an optically pure organobismuth compound, was synthesized with exclusive stereoselectivity. The specific rotation of **1**, $[\alpha]_D^{23} -546$, is negatively much larger than that of **5**, $[\alpha]_D^{23} -330$, which is considered to be the result of generation of the optically active center at bismuth. Furthermore, conjugated organobismuth compound **2** was synthesized and characterized by UV/VIS spectra.

1. 研究目的

近年、有機分子集合体が示す機能性に多くの関心が寄せられており、要求される物性が発現するように構成分子を設計し、その集合状態を制御する必要がある。非線形光学材料の開発では、分子レベルでの合成設計と分子配向を考慮した結晶レベルでの分子集合体としての合成設計が必要であるが、後者に関しては、現在のところ有効な方法論は見い出されていない。最近になって、結晶中で特異な分子間相互作用を行う置換基を導入して分子の集合状態を制御する手法が検討されるようになり、水素結合、遷移金属-ヘテロ原子間の配位結合や、ハロゲン-カルコゲン、カルコゲン-カルコゲン原子間等の相互作用が効果的であることが明らかにされている。

本研究では、周期律表の下方に位置する重いヘテロ原子を軽原子から構成される π 電子系に導入した複合電子系分子を設計、合成し、結晶構造や物性にどのような効果が現れるか検討を行った。

具体的には、第15族の最後部に位置し、自然界で安定に存在し得る最も高原子量の原子であるビスマスに着目し、ビスマス原子を光学活性中心とする光学活性有機ハロゲン化ビスマス化合物**1**を合成することで、光学活性ビスマス中心が分子の旋光性に及ぼす効果を調べるとともに、結晶構造をX線構造解析により検討した。更に、拡張共役系にビスマス原子を導入した含ビスマス共役系化合物**2**を合成し、その電子状態について考察を行った。



2. 研究経過

2. 1. 光学活性有機ビスマス

1) 分子設計

第15族元素ではリンやヒ素、アンチ

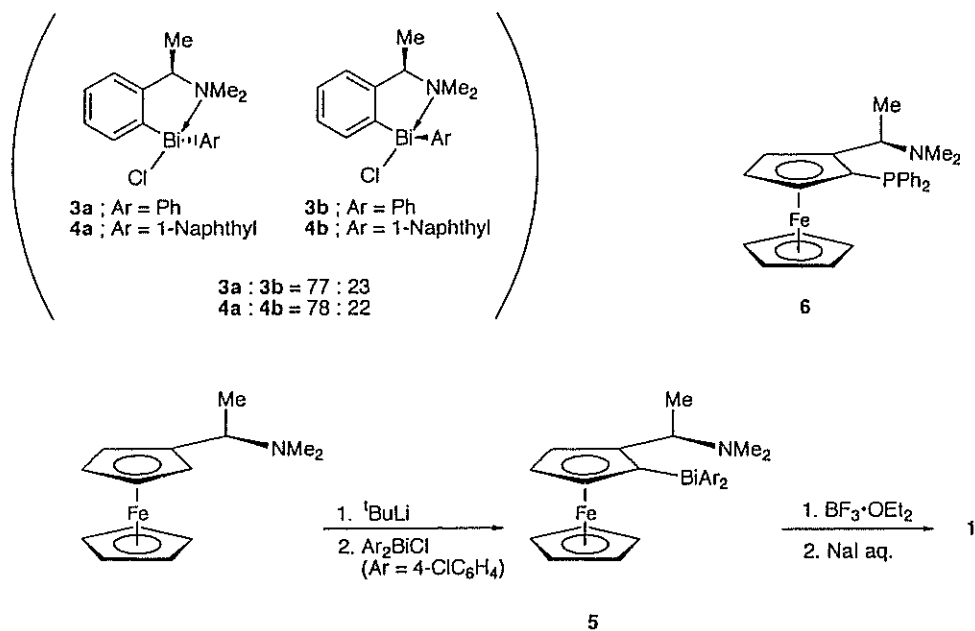
モンが安定な不斉中心として存在することは古くから知られており、これらの光学活性化合物は既に単離されている。一方、光学活性有機ビスマス化合物は、その合成法が全く確立されていないために未だ報告例がない。我々は、近年、2-[(*R*)-1-ジメチルアミノエチル]フェニル基をキラル補助配位子に用いてビスマス原子上に不斉誘導を行うことで、光学活性有機ビスマス化合物 **3**、**4** をジアステレオマー混合物として合成することに成功している。しかし、ビスマス原子上のアリール基をフェニル基からより崇高い 1-ナフチル基に置換してもジアステレオ比の改善がほとんど見られず、さらに、**3** の2つのジアステレオマーが結晶中で 1 : 1 の対を形成することから、この系におけるジアステレオマーの分割は困難であると判断した。

そこで、フェロセンの面性キラリティ

を利用した光学活性有機ビスマス化合物の立体選択的合成を検討することにした。2-[(*R*)-1-ジメチルアミノエチル]フェロセニル基をキラル補助配位子に用いてビスマス原子上に不斉誘導を行うと、先の **3**、**4** の場合とは異なり、2種のジアステレオマーのうちの片方のみが立体選択的に生成すると期待される。すなわち、ビスマス原子のまわりの結合角は約 93° であるため、**3**、**4** のベンゼン環をフェロセンに置換した化合物 **1** ではアリール基とシクロペンタジエニル環との立体反発により *endo* 体は立体的に不利となり、*exo* 体のみが立体選択的に生成する。

2) 合成

1 の合成は、(*R*)-*N,N*-ジメチル-1-フェロセニルエチルアミンのジアステレオ選択的オルトリチオ化を利用し、以下の経路で行った (Scheme 1)。



Scheme 1

2. 2. 含ビスマス拡張共役系

1) 分子設計

代表的なスチリル系化合物の一つであるカルコンを基本骨格とし、スチリル基のパラ位に電子供与性のジメチルアミノ基を、カルボニル基のオルト位にビスマス原子を導入した分子内 CT 型分子 **2** を設計した。この分子では、① X (ハロゲン) の導入によりカルボニル酸素-ビスマス原子間に分子内配位結合が形成され、キノイド構造の寄与により、高度な分子内 CT 状態が発現がする、② ビスマス原子の周りの結合角が約 93° であることから、分子内配位によりコンホーメーションを固定することで、カルコン部は共平面となり、Ar 基との π - π 相互作用 (ホモ共役) が可能となる、③ ビスマス-ハロゲン分子間配位結合、および直角に近い結合角が、結晶中での分子の配向性に反映される、の 3 種の効果が期待される。

2) 合成

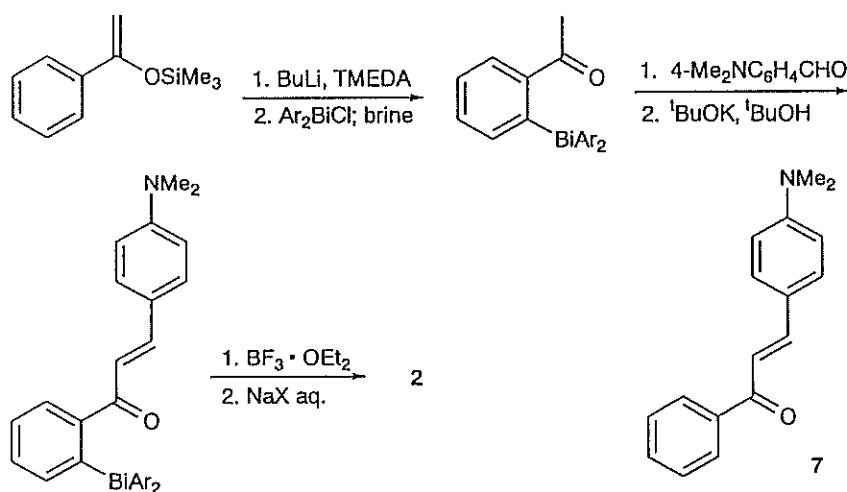
2 の合成は、アセトフェノントリメチルシリルエノールエーテルを出発物質とし、オルトリチオ化を利用して以下の経路で行った (Scheme 2)。

3. 研究成果

3. 1. 光学活性有機ビスマス

1) 構造

X 線構造解析の結果、ビスマス原子は 2 つの炭素原子と孤立電子対をエクアトリアル位に、窒素、ヨウ素原子をそれぞれアピカル位に持つ歪んだ三方両錐型構造を取っていることが判明した。4-クロロフェニル基は予想通り *exo* 側に位置しており、ビスマス原子上の立体化学は完全に制御できたといえる。ビスマス-窒素間の分子内距離 (2.71 \AA) は **3** に比べ約 0.14 \AA 長く、配位は弱くなっている。ビスマス-ヨウ素原子間の結合距離 (2.97 \AA) は共有結合半径の和



Scheme 2

(2.79 Å) よりも長く、窒素-ビスマス-ヨウ素原子間にハイババレント結合が形成している。この分子のもう一つの特徴は、ビスマス-ヨウ素原子間の分子間距離 (3.99 Å) が van der Waals 半径の和 (4.24 Å) よりも短いことから、両原子間に相互作用が存在する点で、結晶中で有機ビスマス分子の配向性を制御する指針として利用できる。

2) 旋光度

比旋光度 $[\alpha]_D$ および分子旋光度 $[M]_D$ をそれぞれ示す。

化合物	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
5	-330	-2270
6	-361	-1593
1	-546	-3842

光学活性ビスマス化合物 **1** には、ビスマス原子上を含めて計 3 つの不斉中心が存在する。光学活性なビスマス中心の効果を明らかにするために、化合物 **5** との比較を行った。**1** の比旋光度および分子旋光度は **5** に比べるとかなり大きな値を示していることがわかる。また、このような大きな値は、単にビスマス原子を導入したことに由来するものではないことが、**5** と **6** の比較から言える。すなわち、これは光学活性中心であるビスマス原子の効果を反映していると考えられる。

3. 2. 含ビスマス拡張共役系

紫外/可視吸収スペクトル (CHCl_3) において、化合物 **7** の最長波長部の吸収極大値は 408 nm (ϵ 28300)であるのに

対し、**2** ($X = \text{Cl}$, $\text{Ar} = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$) では 74 nm も長波長シフトし [482 nm (ϵ 45700)]、モル吸光係数の値もかなり大きくなっている。このことは、酸素-ビスマス分子内配位結合の形成により、高度な分子内電荷移動状態が発現していることを示している。カルボニル基の配位は IR スペクトルから支持される。さらに、ビスマス原子上の Ar 基を Ph、4- ClC_6H_4 に変えたところ、吸収極大値はそれぞれ 484、488 nm と長波長側へシフトした。X を Br、I に変えても目立ったシフトがみられないことから、この長波長シフトは、単にビスマス原子上のルイス酸性が増加したためではなく、ホモ共役に由来する結果である可能性を示唆している。現在、**2** の分子構造および結晶構造を明らかにするために、X 線構造解析を検討中である。

4. 今後の課題と発展

光学活性有機ビスマス化合物 **1** および含ビスマス拡張共役系分子 **2** を合成し、その構造と物性を検討することで、これまで知られていなかったビスマス原子が持つ特性を明らかにすることができた。今後の課題として、キラル補助配位子であるフェロセニル基の除去により、ビスマス原子のみを光学活性中心とする光学活性有機ビスマスを合成し、光学材料への展開をはかりたい。

5. 発表論文リスト

- 1) T. Murafuji *et al.* The First X-ray Structure Determination of an Optically Pure Bismuthane. *Organometallics*, **1998**, *17*, 1711.