

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2007 ~ 2010

課題番号：19350095

研究課題名 (和文) 異種ヘテロ原子複合化による機能性発光材料の創生

研究課題名 (英文) Luminescent Materials Functionalized by Heteroatom-Mixed System

研究代表者

小川 昭弥 (OGAWA AKIYA)

大阪府立大学・工学研究科・教授

研究者番号：30183031

研究代表者の専門分野：合成化学、ヘテロ原子化学、有機金属化学、有機材料化学、触媒化学  
科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：パイ共役系分子・ヘテロ元素・複合同時導入法・有機発光素子・ラジカル反応・遷移金属触媒反応・ヘテロ原子複合材料・ヘテロ環化合物

### 1. 研究計画の概要

近年、有機超伝導に代表される伝導性有機化合物の応用展開は多様性を増してきており、特に、セレン、イオウ、窒素、テルルなどの孤立電子対を有するヘテロ環化合物は、それらの電子状態に基づいた新機能を有する魅力的な研究対象であるだけでなく、材料、医療といった精密合成を必要とする学問領域の発展には欠くことのできない構造体となっている。しかし、ヘテロ原子を複合させた材料開発は、その合成の複雑さ、困難さから普遍的な製造法が確立されておらず、ヘテロ元素含有パイ共役系分子の効率的な創生がこの分野の発展に大きな意義を持つと考えられる。本研究では、これまでに開発してきた遷移金属触媒、光照射によるヘテロ原子複合同時導入法を駆使し、新規ヘテロ原子複合発光材料の創生を行うものである。

### 2. 研究の進捗状況

アセチレン骨格へのヘテロ元素導入については、イオウ、セレン、テルル、窒素、リンの選択的な導入が可能となっただけでなく、これらの元素の複合導入についても良好な結果を得た。さらに、光物性、電子移動特性について検討を行うために、従来の低分子に加え、フェロセン、ポルフィリンなどに本複合同時導入法を適用した結果、これら複雑な機能性骨格に対しても反応が良好に進行することを見出した。ポルフィリン骨格を持つ化合物からは、イオウ-セレン、イオウ-テルル、セレン-セレンなどの組み合わせによる同時導入の結果、吸収波長の長波長シフトが

観測され、16族ヘテロ原子の複合同時導入による光物性の変化を系統的に捉えることに成功した。さらに、フェロセン骨格を持つ化合物からは、複合同時導入化合物の酸化還元電位がアノードシフトすることを確認し、系統的な酸化還元電位の変化から、共役系と接続したヘテロ原子が物性に大きく影響を及ぼすことが明らかとなった。

これらの複合系を展開し、含窒素化合物の複合同時導入反応を達成した。また、リン-ヨウ素複合系を利用した選択的ビニルヨウジドの合成も可能となった。

ベンゼン骨格を有するアセチレンへの選択的なイオウ導入を行った化合物については、高分子量体で大きな発光を観測した。これに基づき、イオウ部位のカチオン化によって、光機能の増加を図った。具体的には、ビニルスルフィドのイオウ部位に対してメチル化を行ったところ、カチオン化を行っていない化合物に比べると、発光量は6倍に増大する結果を得た。

### 3. 現在までの達成度

①当初の計画以上に進展している。

(理由) 研究計画に沿って、イオウ、セレン、テルル、窒素などから構成されるヘテロ環化合物元素を複合させた広範な共役系を有する新規ヘテロ原子複合発光材料を作り出すことができるようになり、ヘテロ元素の導入に基づく発光現象を、光化学、電気化学的考察とともに明らかにすることが可能となった。この研究の中で、イオウを含む高分子量体が大きな発光特性を有し、位置選択的な

合成反応が容易であることが明らかとなった。さらに、ヘテロ元素のカチオン化が発光量に強い影響を与えることも判明し、当初の計画以上の新事実が明らかとなりつつある。

#### 4. 今後の研究の推進方策

これまでに得られた知見をもとに、研究計画に従って、ベンゼン骨格を有するヘテロ元素含有共役系高分子の金属配位による蛍光特性を明らかにし、実用的発光材料への展開を検討している。これに加え、イオウ、セレン、ヨウ素など、日本での産出量が多い元素群を取り入れた共役分子系の特性発現と、これらの複合ヘテロ元素化合物とベースメタルとの配位特性、および発光特性について調査する予定である。

#### 5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計18件)

① Kawaguchi S., Ohe T., Shirai T., Nomoto A., Sonoda M., Ogawa A., Highly Selective Phosphinotelluration of Terminal Alkynes Using a (Ph<sub>2</sub>P)<sub>2</sub>-(PhTe)<sub>2</sub> Mixed System upon Visible Light Irradiation: Straightforward Access to 1-Phosphino-2-telluro-alkenes. *Organometallics*, 査読有, 29, 312-316, 2010.

② Mitamura T., Iwata K., Ogawa A., (PhTe)<sub>2</sub>-Mediated Intramolecular Radical Cyclization of o-Ethynylaryl Isocyanides Leading to Bistellurated Quinolines upon Visible-Light Irradiation. 査読有, *Organic Letters*, 11, 3422-3424, 2009.

③ Kodama S., Nomoto A., Kajitani M., Nishinaka E., Sonoda M., Ogawa A., Transition-Metal-Catalyzed Hydrothiolation of Cyclohexylallene with Benzenethiol or Diphenyl Disulfide: Controlling the Reaction Courses and Regioselectivity. 査読有, *Journal of Sulfur Chemistry*, 30, 309-318, 2009.

④ Nomoto A., Shiino G., Ogawa A., Palladium-catalyzed regioselective introduction of chalcogen moieties into porphyrin bearing an ethynyl group. 査読有, *Research on Chemical Intermediates*, 35, 965-971, 2009.

⑤ Kawaguchi S., Nagata S., Nomoto A., Sonoda M., Ogawa A., A Highly Regioselective Palladium-Catalyzed Hydrophosphination of Alkynes Using a Diphosphine-Hydrosilane Binary System. 査読有, *Journal of Organic Chemistry*, 73, 7928-7933, 2008.

[学会発表] (計68件)

① 野元昭宏、湊邊悠太、小川昭弥、ビニルスルフィド骨格を有するパイ共役系分子の合成と発光特性、第36回有機典型元素化学討

論会、2009年12月10日、とりぎん文化会館(鳥取県)

② Ogawa A. (招待), Photoinduced Radical Addition Reactions of Ditellurides to Unsaturated Bonds and their Application to Radical Cyclization. The 4<sup>th</sup> Pacific Symposium on Radical Chemistry, 2009年11月20日, Hope Hotel (上海、中国)

③ Nomoto A., Minatobe Y., Ogawa A., Coordination Behavior of Divinylbenzene Derivatives and Complexes Including Calcogen Moiety. The 4th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials, 2009年6月4日, 大阪国際交流センター(大阪府)

④ Nomoto A., Ogawa A. (招待), Highly Selective Introduction of Heteroatom Groups into Unsaturated Bonds by Using Heteroatom-Mixed System. 10th International Symposium on Organic Free Radicals and 3rd Pacific Symposium on Radical Chemistry, 2008年8月4日, Heron Island (オーストラリア)

[図書] (計4件)

① A. Nomoto, A. Ogawa, Ed by L. Kollar, VCH-Wiley, "Carbonylation of allenes (In Modern Carbonylation Methods)", 2008, pp 291-300.

② A. Nomoto, A. Ogawa, Ed by L. Paquette, P. Fuchs, D. Crich, G. Molander, John Wiley & Sons, "Heneicosfluoro-n-decyl Iodide (In Handbook of Reagents for Organic Synthesis; Fluorine-Containing Reagents)", 2007, pp 289-292.

[産業財産権]

○出願状況 (計3件)

①名称: カルボニル化合物の製造方法  
発明者: 小川昭弥, 野元昭宏, 上田幸弘  
権利者: 公立大学法人大阪府立大学  
種類: 特開  
番号: 2008-303159

出願年月日: 2007年6月6日  
国内外の別: 国内

②名称: アミン化合物の酸化方法及びイミン化合物製造方法  
発明者: 小川昭弥, 野元昭宏, 上田幸弘  
権利者: 公立大学法人大阪府立大学  
種類: 特開  
番号: 2008-303158

出願年月日: 2007年6月6日  
国内外の別: 国内

[その他]

①2007年JST新技術説明会(大阪府立大)

②非公開型科学技術情報交換会(大阪・兵庫・和歌山地区)

③www.osakafu-u.ac.jp/research/pdf  
などを通してアウトリーチを行っている。