

機関番号：24403

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） Investigation of functional photoluminescent materials based on multiple introduction of heteroatoms

研究代表者

小川 昭弥 (OGAWA AKIYA)

大阪府立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：30183031

研究成果の概要（和文）：

イオウ、セレン、窒素、テルルなどのヘテロ原子を複合導入した π 共役系分子の合成手法を確立し、発光特性について検討した。種々の不飽和結合を有する化合物に対し、ヘテロ原子の複合導入が可能な光誘起ラジカル反応、または遷移金属触媒反応を適用することで、セレン、イオウ、テルル、窒素、リンの複合導入に基づく π 共役系分子の創生に成功し、生成した π 共役系分子の結晶構造、電気化学特性、および光機能の系統的測定を行った。イオウを含む高分子については高い発光特性を示すと同時に、金属種との錯形成が可能であることが示唆され、ヘテロ原子含有 π 共役系の発光機能が大きく向上した。

研究成果の概要（英文）：

Methods for the introduction of sulfur, selenium, nitrogen or tellurium atoms to π -conjugated molecules were established, and photoluminescence properties of the π -conjugated molecules were investigated. Highly selective photoinduced or transition-metal-catalyzed introduction of sulfur, selenium, tellurium, nitrogen, or phosphorus atoms into unsaturated bonds was carried out, successfully. Crystal structures, redox potentials, and photoluminescence properties of a series of π -conjugated molecules were measured. The sulfur containing polymers indicated strong photoluminescence and complexation with metal species was observed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	10,100,000	3,030,000	13,130,000
2008年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
総計	15,400,000	4,620,000	20,020,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学

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. 研究開始当初の背景

有機化合物を用いた導電性分子や有機超伝導の発見以来、 π （パイ）共役系を有する分子は大きな注目を浴びている。近年のナノテクノロジーの発展と歩みを合わせるように、これら材料化学分野における合成設計と

精密合成は、単分子自体の機能化という点で重要度が増ってきている。

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、

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。現在、比較的合成が容易な化合物について実用化に向けた様々な研究がなされているが、耐久性や輝度、波長などについて、さらに高機能な分子材料が強く求められている。しかし、ヘテロ原子を複合化させた材料開発は、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いない。また、有機超伝導や分子伝導材料の開発には、各元素を適切に配置する設計と合成が重要であり、材料として取り出すにあたり、結晶中での構造と分子配列が重要な要因である。結晶中での配列制御は多くのトライアルアンドエラーに基づく考察が必要となる。そこで、これらの問題を画一的に解決するために普遍的なヘテロ元素含有 π 共役系分子の効率的な創生が大きな意義を持つと考えられる。

2. 研究の目的

本研究は、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が、材料科学分野で興味深い対象となっていることから、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的同時導入法を駆使した、従来にない合成手法をもって、これらの元素を複合化させた広範な π 共役系を有する新規ヘテロ原子複合発光材料を開発することを目的としている。

3. 研究の方法

(1) 種々の不飽和結合化合物に対するヘテロ原子一段階合成法の開発

16族ヘテロ原子間単結合を有するジスルフィド、ジセレンド、および16族ヘテロ原子-水素単結合を有するチオール、セレンオールについて、骨格となる π 共役系分子との遷移金属触媒による付加反応、および光照射による付加反応を行った。特に π 共役系分子であるアセチレン骨格を合成化学的な構造ユニットと捉え、基本骨格に取り込む反応の開発を行うとともに、ヘテロ原子孤立電子対に基づく吸収、発光特性を調べた。

さらに、様々なヘテロ原子や置換基を有する化合物について共役系分子の一段階合成法について検討した。

(2) エチニルベンゼンを骨格とするヘテロ原子複合分子の合成と発光および電気化学特性の評価

共役系を有する骨格としてエチニルベンゼンに着目し、 π 共役系を広範囲に拡張した機能性分子の形成を試みた。電子移動特性を有するフェロセンや光機能を有するポルフィリンなどの共役系分子に対する、カルコ

ゲン導入反応を適用し、合成した新規化合物に関する酸化還元電位、および蛍光波長の変化について詳細に調べた。また、テルル原子の複合導入についても検討し、カルコゲン原子によるレドックス中心への影響について、系統的な検討を行った。

(3) 金属配位が可能なヘテロ原子複合分子の設計・合成と構造特性の検討

ヘテロ原子複合共役系のさらなる伸張を目指し、配位性カルボニル部位の導入を行った。カルボニル基とヘテロ原子の導入における位置および立体選択性は、X線結晶構造解析により明らかにした。すなわち、生成物の単結晶化に成功し、X線結晶構造解析による分子構造、分子配列について詳細に調べた。

(4) ヘテロ原子複合分子と金属化合物との錯形成挙動

合成したヘテロ原子導入 π 共役系化合物と種々の金属塩との錯形成挙動について、吸収、発光スペクトル、および $^1\text{H-NMR}$ 測定によって検討した。

さらに、特異な π 共役系分子の創出を目的として、孤立電子対を有する窒素の導入のために、イソシアニド基を有する化合物の変換反応の開発を行った。

(5) ヘテロ原子複合 π 共役金属錯体巨大分子の創成

高分子体は堅ろう性、耐久性に非常に優れ、かつ単位ユニット光特性を保持していると考えられることから、本研究において開発したヘテロ原子導入反応を用いて、ヘテロ原子含有巨大金属 π 共役分子を合成し、金属種との配位挙動、および光吸収・発光特性について調べた。

4. 研究成果

(1) 種々の不飽和結合化合物に対するヘテロ原子一段階合成法の開発

ヘテロ原子間単結合、ヘテロ原子-水素単結合を有する一連の化合物に対し、光誘起ラジカル反応、および遷移金属触媒反応を用いた不飽和結合へのヘテロ原子同時導入反応を適用した。

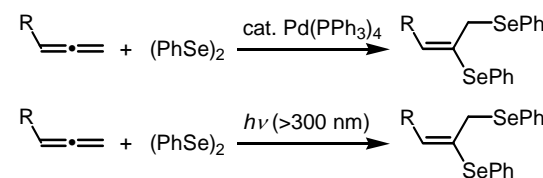


図1. Se-Se単結合化合物を用いた同時導入反応

これまでに開発してきた図1の反応をイオウ化合物について検討したところ、光誘起ラジカル反応では混合物を与えるにとど

まったが、遷移金属触媒反応では、高い立体選択性と収率で生成物を得ることに成功した (図2)。

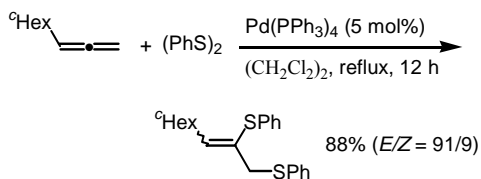


図2. S-S単結合化合物を用いた同時導入反応

さらに光励起ラジカル反応をリン-セレン複合反応系に適用したところ、高収率、高位置および立体選択的にリン、およびセレンを複合導入することが可能となり、加えてフッ素官能基の導入にも成功した。

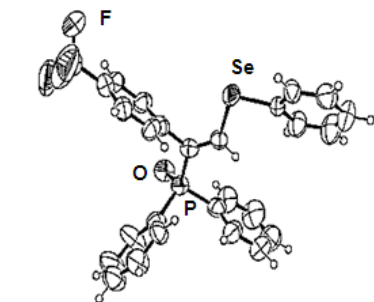
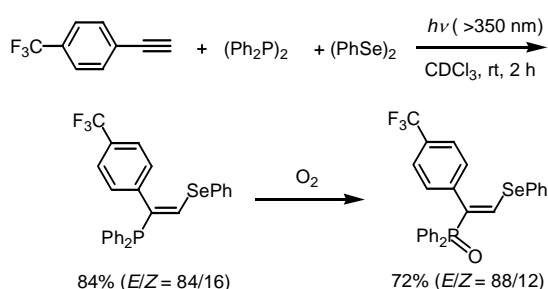


図3. リン、セレンの光励起複合同時導入反応と生成物のX線結晶構造解析結果

以上のように、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、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。

(2) エチニルベンゼンを骨格とするヘテロ原子複合分子の合成と発光および電気化学特性の評価

共役系を拡張するためには、個々の構成ユニットにおける共役系拡大が必須であることから、非ベンゼン系π共役分子やポルフィリンなどの巨大π共役系の利用について検討した。

エチニル基を有するポルフィリンに対し、遷移金属触媒反応によるイオウ、またはセレンの同時導入を行ったところ、立体選択的に

反応が進行しZ体を与えた (図4)。

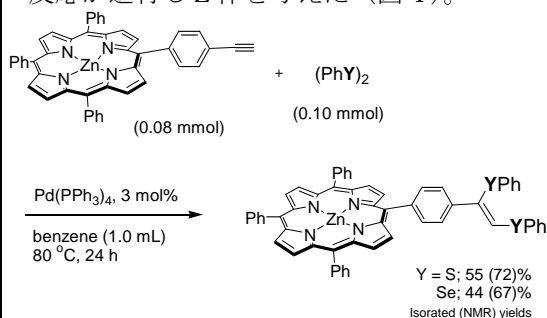


図4. ポルフィリン誘導体へのイオウ、セレンの導入

生成物の蛍光スペクトルを測定したところイオウに比べてセレンを含むポルフィリンの方が蛍光の減少が見られ、現在、この現象が重原子効果によるものか検討中である。

さらに、光励起イオウ、セレン、テルル原子導入反応をフェロセン誘導体に適用したところ、反応は良好に進行し、X線単結晶構造解析により、位置および立体選択性が明らかとなった。

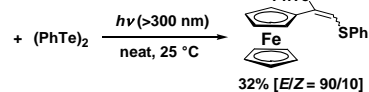
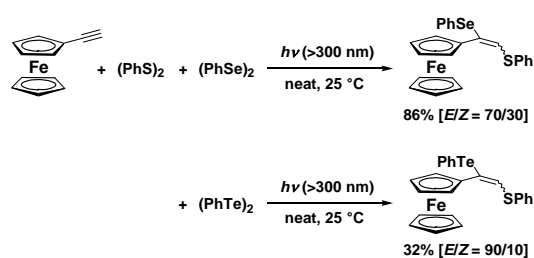


図5. エチニルフェロセンを基質とした複合導入反応

一連のフェロセン誘導体の酸化還元電位を測定したところ、カルコゲンの電子的影響だけではなく、共役系の介在がレドックス作用に大きく影響することが明らかとなった。

以上のように、特異な光特性を有する共役系分子であるポルフィリンやレドックス機能を有するフェロセンへのヘテロ原子導入を可能にした。

(3) 金属配位が可能なヘテロ原子複合分子の設計・合成と構造特性の検討

金属種に対する配位点を導入することを目的として、配位性を有し、かつ光機能性に大きな影響を及ぼさないと考えられるカルボニル部位の導入を行い、合成した化合物の平面性と構造特性について単結晶X線結晶構造解析により、詳細に調べた。

これまでの検討から、イオウ、セレンの同時導入反応にカルボニル基を複合させることを可能にしてきたが、その構造特性については全く未知であったため、X線結晶構造解析を試みた。

イオウ、およびセレンの各場合において、分子構造はほぼ同じであり、計算化学の結果

から、カルコゲン-カルボニル酸素間に相互作用が働き、5員環を形成することが明らかとなった。現在、この部位への金属配位について検討している。

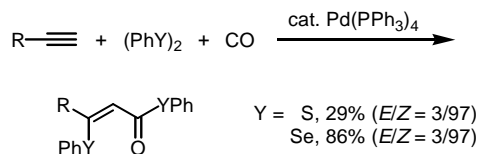


図6. カルボニル部位導入反応

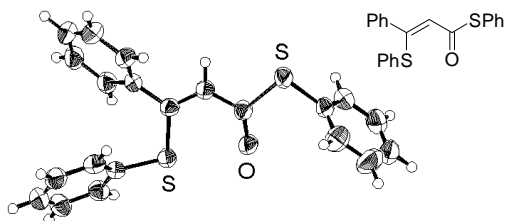


図7. イオウ-カルボニル複合分子のX線結晶構造解析

(4) ヘテロ原子複合分子と金属化合物との錯形成挙動

合成した化合物に関して、発光特性を調べるとともに、金属との配位挙動について、各種スペクトル測定により検討した。

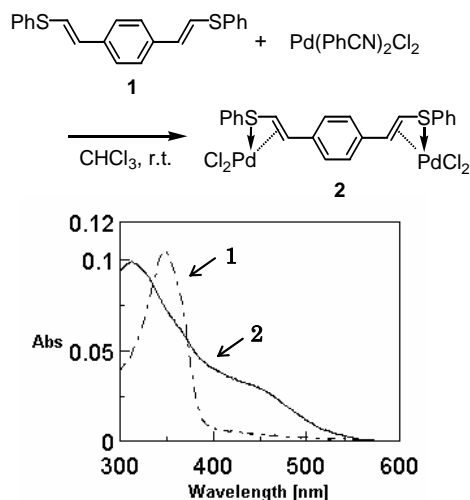


図8. バンシウム配位と吸収光変化

配位性を確認するため、種々の金属塩との錯形成について NMR による追跡を行ったところ、パラジウムとの配位が確認された。

UV-vis スペクトルにおいて吸収光の変化が観測され、蛍光スペクトルにおいて明確な消光が観測された。これは光誘起電子移動による消光と考えられ、イオウ複合共役分子が金属と錯体を形成することが明らかとなった。

また、配位部位として新たに金属配位に基づく発光性発現が可能な窒素に着目し、イソシアニド化合物への本ヘテロ原子複合導入

法の適用を試みた。

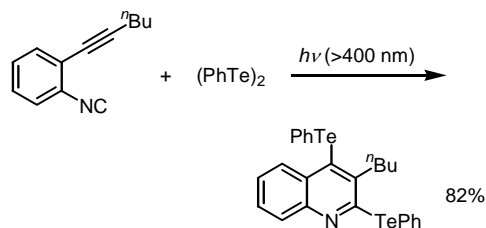


図9. 窒素-テルル環化複合系

光励起ラジカル反応が高効率で進行し、窒素を含む環状化合物が選択的に生成した。

本項目における予想外の成果として、この合成した窒素-テルル環化複合化合物が高い緑色発光性を示した。現在、この現象については継続的に調査を行い、発光色素としての実用化検討を行っている。

(5) ヘテロ原子複合π共役金属錯体巨大分子の創成

以上の研究を統括発展させるため、強固な巨大π共役系の構築を目指し、高分子量ヘテロ原子含有巨大π共役分子を合成し、金属種との複合体形成について検討した。

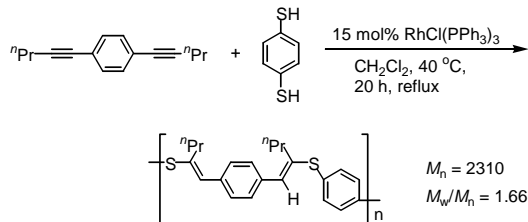


図10. ヘテロ原子含有巨大π共役分子の合成

これまでの研究から、ジエチルベンゼン誘導体とジチオールをウィルキンソン触媒存在下で反応させると、高位置および立体選択的に高分子量体を与えることをNMRにより確認している。

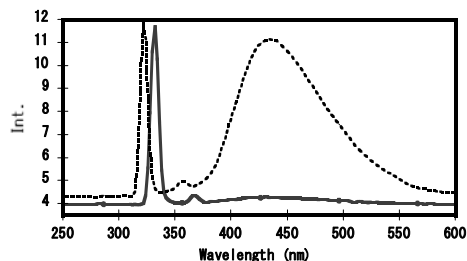
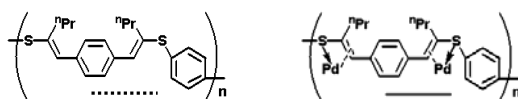


図11. ヘテロ原子含有巨大π共役分子の発光挙動

この化合物について、発光性、および金属との錯形成能について検討した。その結果、

低分子では弱い発光性しか示さなかった含イオウ共役系分子が、高分子体では、大きな発光性を示すことが明らかとなった。さらに金属種との錯形成について調べたところ、パラジウムの配位により明確な消光を示し、含イオウ高分子との錯体形成が示唆された。

以上のように、高分子量化に伴い、発光性が増強されるとともに、金属-ヘテロ原子含有巨大共役系の形成が可能であることが示された。

ヘテロ原子の多くは金属への配位性が高いため、触媒反応が限定されており、ラジカル反応についても画一的な調査例は限られたものとなっている。

しかしながら、高純度ヘテロ元素は日本の生産比率が高い貴重な戦略元素であり、一連の機能性物質の合成、高機能化は重要な課題となってきた。本研究ではヘテロ原子を複合した一連の化合物に対する迅速な合成法を確立し、合成した新規分子の特性を詳細に調査し、高い機能性を付与可能であることを明らかにした。

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 33 件)

① Mitamura T., Iwata K., Ogawa A., Photoinduced Intramolecular Cyclization of *o*-Ethenylaryl Isocyanides with Organic Disulfides Mediated by Diphenyl Ditelluride. 査読有, *Journal of Organic Chemistry*, 76, 2011, 3880-3887.

② Mitamura T., Ogawa A., Synthesis of 2,4-Diiodoquinolines via the Photochemical Cyclization of *o*-Alkynylaryl Isocyanides with Iodine. 査読有, *Journal of Organic Chemistry*, 76, 2011, 1163-1166.

③ Mitamura T., Daitou M., Nomoto A., Ogawa A., Highly Regioselective Double Hydrothiolation of Terminal Acetylenes with Thiols Catalyzed by Palladium Diacetate. 査読有, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2011, 413-415.

④ Ozaki T., Kamiya I., Kawakami J., Nomoto A., Ogawa A., Transition-metal-catalyzed cyano-chalcogenation of alkynes with chalcogenocyanates. 査読有, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2011, 155-163.

⑤ Kawaguchi S., Ohe T., Shirai T., Nomoto A., Sonoda M., Ogawa A., Highly Selective Phosphinotelluration of Terminal Alkynes Using a (Ph₂P)₂-(PhTe)₂ Mixed System upon Visible Light Irradiation: Straightforward Access to 1-Phosphino-2-telluro-alkenes. *Organometallics*, 査読有, 29, 2010, 312-316.

⑥ 川口真一、小川昭弥、ジホスフィンを用

いた炭素-炭素不飽和結合への高選択的なリン官能基導入法の開発、査読無、*有機合成化学協会誌*, 68, 2010, 705-717.

⑦ Mitamura T., Iwata K., Ogawa A., (PhTe)₂-Mediated Intramolecular Radical Cyclization of *o*-Ethenylaryl Isocyanides Leading to Bistellurated Quinolines upon Visible-Light Irradiation". 査読有, *Organic Letters*, 11, 2009, 3422-3424.

⑧ 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, 2009, 309-318.

⑨ 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, 2009, 965-971.

⑩ 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, 2008, 7928-7933.

⑪ Shirai T., Kawaguchi S., Nomoto A., Ogawa A., Photoinduced highly selective thiophosphination of alkynes using a (PhS)₂/(Ph₂P)₂ binary system. 査読有, *Tetrahedron Letters*, 49, 2008, 4043-4046.

⑫ Mitamura T., Tsuboi Y., Iwata K., Tsuchii K., Nomoto A., Sonoda M., Ogawa A., Photoinduced thiotelluration of isocyanides by using a (PhS)₂-(PhTe)₂ mixed system, and its application to bisthiolation via radical cyclization. 査読有, *Tetrahedron Letters*, 48, 2007, 5953-5957.

⑬ Kodama S., Nishinaka E., Nomoto A., Sonoda M., Ogawa A., A Novel Palladium(0)-Catalyzed Addition of Diphenyl Disulfide to Allenes Leading to Vicinal Disulfides and its Application to Carbonylation with Carbon monoxide. 査読有, *Tetrahedron Letters*, 48, 2007, 6312-6317.

[学会発表] (計 93 件)

① Ozaki T., Tsuneda Y., Nomoto A., Ogawa A., Synthesis of novel Chelating Agents Bearing Dithiocarbamate Moieties for Heavy Metals and Rare Metals. Pacifichem 2010. 2010年12月18日、Honolulu (アメリカ)

② 大江高史、川口真一、野元昭宏、小川昭弥、15族ヘテロ原子のラジカル反応特性を活かした炭素-炭素不飽和結合への高選択的ヘテロ官能基導入反応の構築、第37回有機典型元素化学討論会、2010年11月26日、室蘭市市民会館(北海道)

③ 三田村健範、小川昭弥、16 族ヘテロ原子のラジカル反応特性を利用した含窒素複素環合成、日本プロセス化学会 2010 サマージンポジウム、2010 年 7 月 15 日、タワーホール船堀（東京）

④ 草野大樹、野元昭宏、小川昭弥、複数のイオウまたはセレン部位を位置選択的に導入したフェロセン誘導体の電気化学特性、日本化学会第 90 春季年会、2010 年 3 月 26 日、近畿大（大阪）

⑤ 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）

⑥ Ogawa A., Photoinduced Radical Addition Reactions of Ditellurides to Unsaturated Bonds and their Application to Radical Cyclization. The 4th Pacific Symposium on Radical Chemistry, 2009 年 11 月 20 日, Hope Hotel（上海、中国）

⑦ Nomoto A., Minatobe Y., Ogawa A., Coordination Behavior of Divinylbenzene Derivatives and Complexes Including Chalcogen 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）

⑧ Nomoto A., Shiino G., Ogawa A., Palladium-Catalyzed Regioselective Introduction of Chalcogen Moieties into Porphyrin Bearing an Ethynyl Group. 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）

⑨ Nomoto A., Ogawa A., 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 5 件）

① Ogawa A., Nomoto A., Sonoda M., Eds by Anpo M., Mizuno K., Nova Science Publishers, Inc., “Creation of new organic molecules, new reactions based on heteroatom chemistry (In Environmentally Harmonious Chemistry for the 21st Century)”, 2010, pp 123-136.

② Nomoto A., Ogawa A., Ed by L. Kollar, VCH-Wiley, “Carbonylation of allenes (In Modern Carbonylation Methods)”, 2008, pp 291-300.

③ Nomoto A., Ogawa A., 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：脱シリル化物の製造方法及び脱シリル化剤

発明者：小川昭弥、野元昭宏、山田昌宏、斉藤道雄

権利者：公立大学法人大阪府立大学、大阪瓦斯株式会社

種類：特願

番号：2010-048978

出願年月日：2010 年 3 月 5 日

国内外の別：国内

②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

③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〕

ホームページ等

<http://www.chem.osakafu-u.ac.jp/ohka/ohka8/index.html>

<http://chemistryjpn.wordpress.com/2011/04/19/photoinduced-intramolecular-cyclization-of-o-ethynylaryl-isocyanides-with-organic-disulfides-mediated-by-diphenyl-ditelluride/>

Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol. 84, No. 2 Selected Paper, 2011, 155-163.

アウトリーチ活動

2007 年 JST 新技術説明会（大阪府立大）

非公開型科学技術情報交換会（大阪・兵庫・和歌山地区）

<http://jstshingi.jp/abst/p/10/1035/osaka404.pdf>

26 人に助成金授与 エネ・総合防災分野で小川昭弥、電気新聞、2009 年 3 月 6 日

6. 研究組織

(1)研究代表者

小川 昭弥 (OGAWA AKIYA)

大阪府立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：30183031

(3)連携研究者

野元 昭宏 (NOMOTO AKIHIRO)

大阪府立大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：60405347