

令和元年6月24日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04138

研究課題名(和文) 金属-ヘテロ元素複合ハイブリッド化による革新的拡張パイ共役系構築と発光物質創成

研究課題名(英文) Construction of innovative expanded pi-conjugation leading to the light-emitting materials by hybridization of metals and heteroatoms

研究代表者

小川 昭弥 (Ogawa, Akiya)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30183031

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 8,500,000円

研究成果の概要(和文)：近年のナノテクノロジーの発展に伴い、無機-有機ハイブリッド化による発光分子や導電性分子が注目されている。そこで本研究では、革新的な無機-有機複合系材料の創出のために、金属原子とヘテロ原子をパイ共役系でハイブリッド化可能な精密合成法の確立に関する研究を行った。その結果、共役系不飽和結合に対し、ホウ素、白金、リンの各原子の選択的導入法を確立するとともに、化学材料に不可欠なフッ素官能基やニトリル基などの導入反応についても新たに開発することに成功した。白金導入共役系化合物については、イオウ、セレン原子との複合導入も可能となり、新しいリン光材料として発光現象の確認に至った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現代の化学、機械、電気などの各産業は、一次的に容易に製造される製品では製造技術としては継続困難であり、このため他の追随を許さないような強固な権利体制、またはノウハウを秘めていなければ長期的産業としては成立し得ず、種々の基盤研究も結果的には社会性の無い短期的研究となってしまう。本研究では、高度な精密ものづくりを支える次世代型複合合成法を確立するとともに、新材料の開発に有用な化学反応系のいくつかを開発するに至った。化学産業は資源の乏しい我が国において非常に重要な産業基盤技術の一つであり、本研究では諸外国の激しい技術追随に対しても大きな優位性を持った基盤研究成果を挙げることに成功した。

研究成果の概要(英文)：Recent progress in nanotechnology for materials science leads to investigate luminescent or conductive molecules based on inorganic-organic hybridization. In this study, the precise synthesis to hybridize pi conjugated molecules with metal atoms and heteroatoms was investigated for generation of innovative inorganic-organic hybridized materials. The results showed that boron, platinum, and phosphine atoms introduced into unsaturated bonds. In addition, fluorine or nitrile groups which have importance in functional materials, were successfully incorporated. Moreover, compounds including platinum atom formed pi conjugation with sulfur or selenium, and remarkable phosphorescence was observed as novel phosphorescent materials.

研究分野：有機合成化学

キーワード：機能物性化学 分子素子 有機典型元素 共役系分子 発光物質

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

近年のナノテクノロジーの発展にともない、有機化合物を用いた導電性分子や有機超伝導物質など、 π （パイ）共役系を有する分子は大きな注目を浴びている。例えば有機 EL に代表される微弱電流による発光材料の開発は、大きな成果を挙げており、地球温暖化ガスの削減、省電力の観点からも、世界的な最重要課題となっている。材料化学分野におけるこれらの共役系化合物の分子設計と精密合成は、基盤となる分子ユニットの機能化という点で重要度が飛躍的に増大している。

従来の π 共役系分子の研究の多くは、アニリンやピロール、チオフェンなどの単一ヘテロ元素から構成されるヘテロ環を π 共役系に組み込んだ共役系分子、または別の骨格を逐次導入した共役系分子が主として利用されてきたが、これまでの長い研究の中で、現実的に合成可能な分子素子群は飽和状況となりつつある。そこで容易に多元素を導入可能な合成手法の開発が、現在、必要不可欠な合成研究課題となってきた。 π 共役系分子の機能を高め、革新的な発光特性を創出するためには、適切な部位に複数のヘテロ原子やヘテロ環、および金属を π 共役系に精密に組み込むことが重要であり、これが達成されると各種元素固有の特性が複合的に反映した革新的拡張 π 共役系分子の創出が可能となる。

2. 研究の目的

近年、新材料の創出には分子レベルでの機能化が欠かせない状況であるが、機能性のみが研究対象となり、合成手法は驚くほど古典的な手法に限定されている。

そこで本研究では、

- (1) S、Si、B、N、P、F、I、Se 等の個性豊かなヘテロ原子の複合導入法の開拓
- (2) インドール、キノリン、ラクトン等のヘテロ環の革新的構築法の開発
- (3) これら典型元素ユニットに金属をハイブリッドした革新的拡張 π 共役系分子の合成
- (4) 次世代に向けた発光材料開発

の各項目について検討することとした。

検討する化学反応原理は決して複雑なものではなく、元素固有の性質に基づいた反応特性の精密制御であり、ヘテロ原子を複合的に精密に組み込んだ π 共役系分子を自在に構築可能と考えられ、完全制御された精密合成法に基づく発光性拡張 π 共役系を創出する。

3. 研究の方法

これまでにヘテロ元素化合物を複合化して反応を行うことにより、単独系では困難な複数のヘテロ官能基を一挙に、かつ高選択的に導入することができる手法を明らかにしてきた。しかしながら主に単一原子の複数導入にとどまっており、材料特性の発現に必要な異種原子複合導入はほとんど達成されていなかった。

そこで本研究ではこの概念を異なる族間でのヘテロ元素に応用することにより、汎用性のあるヘテロ元素自在調製法の確立を目指すこととした。すなわち、ヘテロ原子-水素結合を有する化合物 (Si-H、P-H、S-H、Se-H etc.)、ヘテロ原子-炭素結合を有する化合物 (P-C、S-C、Se-C、Te-C、I-C etc.)、ヘテロ原子-ヘテロ原子結合を有する化合物 (Si-Si、P-P、Sb-Sb、S-S、Se-Se、Te-Te、I-I etc.)、異種ヘテロ原子間結合を有する化合物 (Si-Se、Si-Te、P-S、As-Se、Se-Br、Se-I etc.) について、アセチレン、アレン、イソニトリルへの付加反応を検討することにより、ヘテロ元素が集積したパイ共役系の分子ユニットの合成について検討した。また医薬開発に重要なカルボニル置換基 (C=O)、リサイクル材料として有用なフルオラス置換基 (R_F) など、置換基を用いた複合導入についても調査した。反応系としては、ヘテロ元素の遷移金属触媒反応系と光照射下でのラジカル反応系を活用し、原子効率の高いヘテロ元素複合導入法として研究を推進した。

生成した各種化合物については、反応の選択性を明らかにするとともに、発光特性、リサイクル利用性など材料特性についても基本的な物性を調べた。

4. 研究成果

(1) アルキンに対するホウ素原子の複合導入反応の開発

ホウ素材料は近年、非金属電子不足共役系の構成材料として高い注目を集めている。しかしながら、一般的に合成化学的に利用可能なホウ素原料はルイス酸性が高いため、遷移金属触媒などを用いた化学選択的合成法を応用することは難しい。そこで本研究では光有機ラジカル反応に着目し、アルキンに対する複合導入について検討した。

当研究室はこれまでに、ルイス塩基として働く有機触媒の (PhS)₂ を添加することで、末端アルキンに対しての光誘起ジボレーションが生起することを見出している。この反応は *trans* 体により優先的に得られることが明らかとなっている。遷移金属触媒を用いたジボレーションでは一般的に *cis* 型で付加が進行するため、*trans* 型のジボレーションは珍しく、さらに、今までの *trans* 型のジボレーションでは基質にプロパギルアルコールやその誘導体、 α,β -不飽和エステルを用いるのに対し、この反応は基質に単純アルキンを用いて進行するため非常に有用な反応と考えられる。

そこで本研究では、種々のアルキンに対する非金属高選択的複合ホウ素導入反応の開発と π 共役系の構築を試みた。

まず種々のルイス塩基を用いたときの反応性について、これまで用いていた有機触媒と比較検討を行った。

その結果、トリフェニルホスフィン (PPh₃) を用いたとき、高い立体選択性が発現することが明らかとなった (Scheme 1)。

基質適用性、ホスフィン種についても併せて検討した (Table 1 及び 2)。

Scheme 1

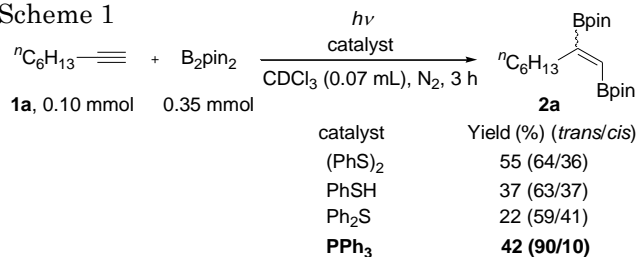








Table 1

$${}^n\text{C}_6\text{H}_{13}\text{—}\equiv + \text{B}_2\text{pin}_2 \xrightarrow[\text{C}_6\text{D}_6 (0.25 \text{ mL}), 40^\circ\text{C}, 12 \text{ h}]{h\nu (\text{Xe lamp}), \text{phosphine (3, 0.40 equiv.)} \text{ 2a}}$$

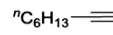
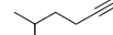

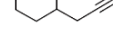
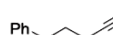

Entry	Phosphine	Yield (%) (<i>trans/cis</i>) ^a
1	 3a	42 (90/10)
2	 3b	39 (95/5)
3 ^b	 3c	41 (94/6)
4 ^b	 3d	Trace
5	 3e	44 (83/17)
6	 3f	34 (88/12)

^a Yields refer to ¹H NMR yields.

^b 1-Octyne (0.1 mmol) was used with Hg lamp.

Table 2

$$\text{R—}\equiv + \text{B}_2\text{pin}_2 \xrightarrow[\text{solvent, 12 h}]{\text{cat. PPh}_3, h\nu} \text{R—C(Bpin)=C(Bpin)}$$

Entry	Alkyne	Product	Yield (%) ^a (<i>trans/cis</i>)
1	 1a	2a	A: 32 (91/9) B: 54 (82/18)
2	 1b	2b	A: 16 (96/4) B: 41 (81/19)
3	 1c	2c	A: 36 (88/12) B: 44 (81/19)
4	 1d	2d	A: 17 (93/7) B: 51 (84/16)
5	 1e	2e	A: 18 (92/8) B: 26 (82/18)
6	 1f	2f	A: 39 (91/9) B: 64 (82/18)

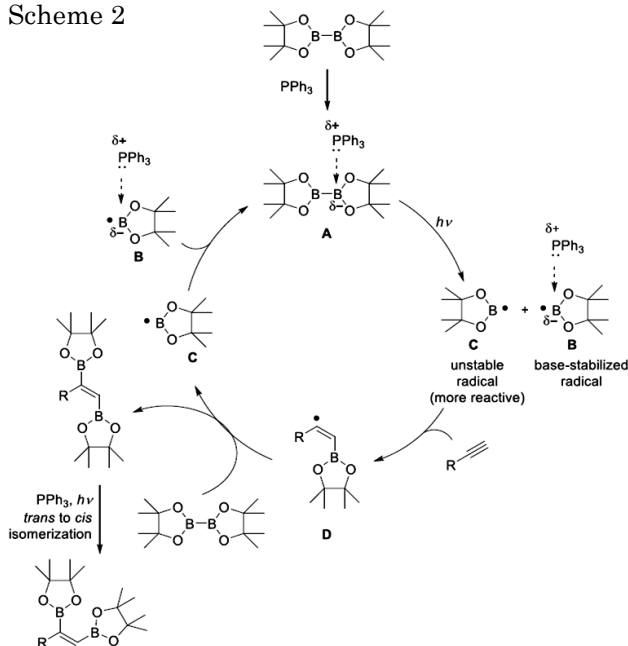
^a Isolated yield. The *trans/cis* ratio was determined by ¹H NMR.

生成物の収率については、多少の増減はあったものの、いずれも *trans* 型のジボレーションが優先して進行することが明らかとなった。

本反応における学術的意義を確立するために反応機構の解明に取り組んだ。暗所での実験を行ったところ反応は進行せず、AIBN のようなラジカル開始材を用いても本ジボレーションは進行しなかった。また、種々の溶媒について実験を行ったところ、*trans* 型のジボレーションが優位であった。さらに、ESR 測定を行ったところ、ラジカル種の発生と思われるピークを観測した。これらのことから本反応の反応経路を推定した (Scheme 2)。

まず、pin₂B₂ に有機触媒の孤立電子対が配位することで **A** が生成し、これに光照射されることによってホウ素-ホウ素単結合が切断され、ホウ素ラジカルが発生する。ルイス塩基によってホウ素ラジカルが安定化されることから、安定化されたホウ素ラジカル **B** と安定化されなかったホウ素ラジカル **C** に分かれる。安定化されなかった **B** のホウ素ラジカルがアルキンに付加することで **D** が生成する。さらに、**D** は pin₂B₂ と反応し、立体的に優先する *trans* 体のホウ素付加体が得られる。得られた *trans* 体のホウ素付加体の一部は光異性化によって *cis* 体に変換される。PPh₃ を用いた場合、高選択的に *trans* 体 that 得られるのは光異性化の速度が (PhS)₂ と比較して遅いためであると考えている。

Scheme 2



以上のように、ヘテロ元素であるホウ素、イオウ、リンを複合することで、通常では困難な *trans* 体ジボレーション生成物が得られることを明らかにした。

(2) 白金アルキン錯体に対するイオウ及びセレン原子の複合導入反応の開発

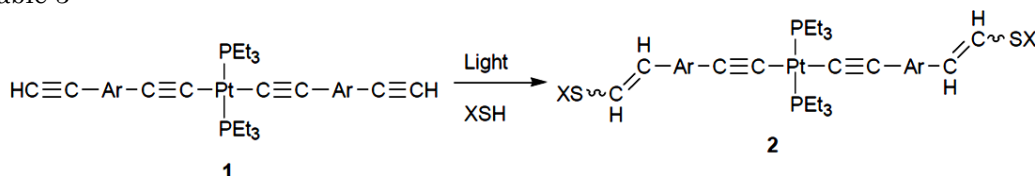
ヘテロ原子やヘテロ環の拡張パイ共役系分子に金属ユニットを組み込むことにより、金属の電子的機能を共役系に付与した新しい機能性材料の創生が期待される。本研究では、有機 EL 素子や医薬材料などで用いられる安全・安定な白金系元素に着目し、アセチレンと芳香環が共役した白金分子をモデル化合物として合成し、無機-有機ハイブリッド型拡張パイ共役系分子の X 線構造解析を行い、それらの発光特性について検討することとした。

白金アセチレン錯体は、Scheme 3 に示すように多段階合成ではあるものの、原料として比較的容易に合成可能な有用な有機白金錯体の一つである。

これまでに当研究室では種々のアセチレンに対するヘテロ原子の導入法を確立してきた。しかしながら金属-炭素結合を有するアセチレンに対しては十分な検討を行っていなかった。そこでより共役系を拡張したビス (エチニルアリアルエチニル) ($-C\equiv C-C_6H_4-C\equiv CH$) 置換基を導入した有機白金種を用いた。

まず、チオールを用いた光照射ラジカル付加反応について検討した (Table 3)。

Table 3



Where, Ar = phenylene, biphenylene, 2,5-dimethylphenylene, and 2,5-dimethoxyphenylene; X = C_6H_5 and 4-Me C_6H_4

Entry	Pt-acetylide, 1	Heteroatom reagent	Duration (h)	Isolated Yield ^d (%), 2 , (<i>E/Z</i>)
1	1a	C_6H_5SH	3	82 (2a) (60/40)
2	1a	4-Me C_6H_4SH	3	90 (2b) (70/30)
3	1b	C_6H_5SH	4	90 (2c) (60/40)
4	1b	4-Me C_6H_4SH	5	88 (2d) (60/40)
5	1c	C_6H_5SH	3	85 (2e) (89/11)
6	1c	4-Me C_6H_4SH	3	83 (2f) (56/44)
7	1d	C_6H_5SH	3	84 (2g) (94/6)
8	1d	4-Me C_6H_4SH	3	87 (2h) (81/19)

[i] Reactions were carried out in chloroform solvent under irradiation by using **1**, *trans*-(Et₃P)₂Pt(C≡C-Ar-C≡CH)₂ (0.1 mmol) and arenethiol (0.25 mmol). [ii] Inseparable mixture of *E/Z* isomers were estimated by ¹H NMR.

反応の結果、いずれの場合も反応は良好に進行し、生成物は *E* 体が優先的に生成し、この結果は従来の単純アセチレンとの反応に従うものであった。 C_6H_5SH 付加体については良好な単結晶の作成に成功し、X 線結晶構造解析により分子構造を明らかにした。その結果、付加反応は白金周辺の構造を変化させることなく進行したことを確認した (Figure 1)。

また芳香族ジセレンド (Aryl-Se-Se-Aryl) を用いた光照射ラジカル付加反応についても実験を行ったところ、*trans* 付加体が優先的に得られた。

次に、合成した化合物についてリン光測定を行ったところ、**2d** の化合物について、リン光の温度依存性が見られた (Figure 2)。

以上のように、白金、リン、イオウまたはセレンを複合させることによって、従来の合成では困難な有機白金錯体を立体選択的に合成し、低温下ではあるものの、明確なリン光を観測することに成功した。

付加は外部アセチレンにのみ生じた。生

Figure 1

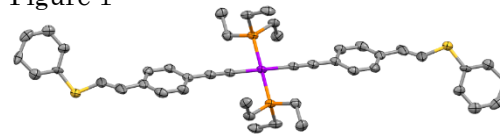
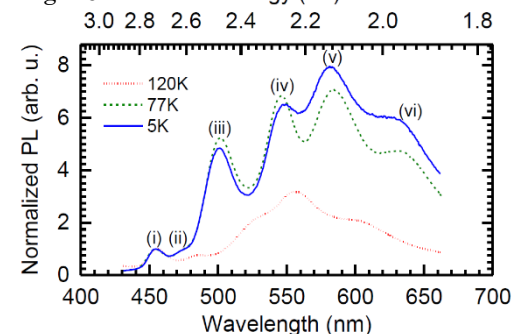


Figure 2



(3) イソシアニド誘導体を用いたイオウ原子を有する含窒素共役系ニトリル化合物の合成

有機分子の機能化において電子放出性置換基と電子求引性置換基の適切な配置は機能発現において重要な課題となる。電子吸引性置換基としてはフッ素、ニトロ基、シアノ基などが一般に用いられるが、中でもシアノ基は三重結合を有する化合物で、共役系を拡張可能な置換基として種々の機能性分子に組み込まれている。しかしながらシアノ基を有するニトリル化合物の合成法は限定的であり、多段階合成を必要とするか、シアン化物を用いる必要

がある。そこで本研究では、イソシアニド誘導体を利用し、イオウ原子を有する含窒素共役系ニトリル化合物の簡便な合成について検討することとした。

有機金属触媒反応は立体選択性の付与のために重要な手段であるが、イオウ誘導体は触媒毒として付加反応の不活性化を引き起こす可能性がある。そこで、当研究室においてこれまで検討してきた不活性化を生じない触媒的イオウ置換基の導入法を適用するために、ジスルフィド誘導体と *tert*-ブチルイソシアニドをパラジウム触媒存在下、アルキンと反応させた。

種々の反応条件を検討したところ、触媒として Pd(PPh₃)₄、溶媒としてトルエンを用いることで良好に反応が進行し、*E* 体が優先的に生成した (Scheme 4)。さらに生成物の分子構造を X 線結晶構造解析によって調べたところ、シアノ基は炭素-炭素二重結合を含む共役平面を形成していることが明らかとなった (Figure 3)。

以上のように、イソシアニド誘導体とジスルフィド化合物を用いることによって、触媒的にイオウ原子を有する含窒素共役系ニトリル化合物を合成することに成功した。

本研究では、金属原子とヘテロ原子をハイブリッド化したパイ共役系構築のための精密合成法の確立を行った。その結果、共役系不飽和結合に対し、ホウ素、白金、リン、イオウ及びセレンの各原子を不飽和結合に対し選択的に導入する合成法を確立した。さらに、化学材料に不可欠なフルオラス置換基やニトリル基などの導入にも成功し、白金導入共役系化合物については、新しいリン材料として発光現象の確認に至った。

これらの成果は、現代工業に必要な長期的産業としての基盤研究であり、高度な精密ものづくりを支える次世代型複合合成法が確立されたと考えられる。

Scheme 4

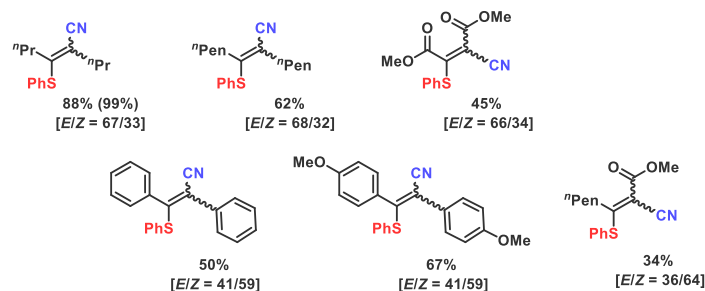
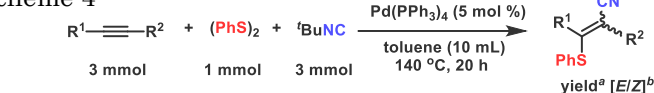
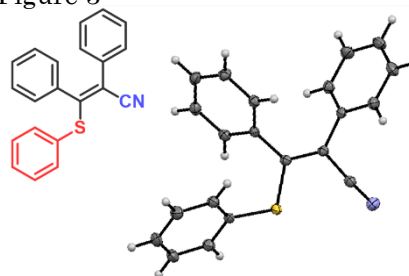


Figure 3



5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 25 件)

- ① Y. Sato, S. Kawaguchi, A. Nomoto, A. Ogawa, Synthesis of Bis(phosphanyl)alkane Monosulfides by the Addition of Diphosphane Monosulfides to Alkenes under Light, *Chemistry-A European Journal*, **25**, 2295-2302 (2019). DOI: 10.1002/chem.201805114.
- ② A. Nomoto, N. Sakamoto, Y. Sakai, K. Fukumoto, S. Ogura, S. Katao, K. Kakiuchi, J. Kikuchi, S. Yano, A. Ogawa, Synthesis and crystal structures of phenylalanine ester-introduced palladium(II) and platinum(II) complexes and their cytotoxicities, *Research on Chemical Intermediates*, **45**, 3-12 (2019). DOI: 10.1007/s11164-018-3623-6.
- ③ S. Higashimae, D. Kurata, S.-i. Kawaguchi, S. Kodama, M. Sonoda, A. Nomoto, A. Ogawa, Palladium-Catalyzed Cyanothiolation of Internal Alkynes Using Organic Disulfides and *tert*-Butyl Isocyanide, *Journal of Organic Chemistry*, **83**, 5267-5273 (2018). DOI: 10.1021/acs.joc.8b00052.
- ④ S. Kawaguchi, Y. Gonda, T. Yamamoto, Y. Sato, H. Shinohara, Y. Kobiki, A. Ichimura, T. Dan, M. Sonoda, T. Miyata, A. Ogawa, T. Tsujita, Furan- and thiophene-2-carbonyl amino acid derivatives activate hypoxia-inducible factor via inhibition of factor inhibiting hypoxia-inducible factor-1, *Molecules*, **23**, 885/1-885/24 (2018). DOI: 10.3390/molecules23040885.
- ⑤ M. M. Rahman, S. K. Pramanik, D. Paul, M. A. A. S. U. Sarkar, M. J. Ahmed, R. Saha, A. Ogawa, Synthesis, characterization, thermal and luminescent properties of thiophenol-functionalized platinum(II) bis(acetylide) complexes, *Transition Metal Chemistry*, 1-9 (2018). DOI: 10.1007/s11243-018-0287-4.

- ⑥ C.-p. Dong, K. Nakamura, T. Taniguchi, S. Mita, S. Kodama, S.-i. Kawaguchi, A. Nomoto, A. Ogawa, T. Mizuno, Synthesis of Aryl Iodides from Arylhydrazines and Iodine, *ACS Omega*, **3**, 9814-9821 (2018).
DOI: 10.1021/acsomega.8b01559.
- ⑦ S. Kodama, T. Saeki, K. Mihara, S. Higashimae, . Kawaguchi, M. Sonoda, A. Nomoto, A. Ogawa, A Benzoyl Peroxide/Diphenyl Diselenide Binary System for Functionalization of Alkynes Leading to Alkenyl and Alkynyl Selenides, *Journal of Organic Chemistry*, **82**, 12477-12484 (2017). DOI: 10.1021/acs.joc.7b02276.
- ⑧ Gold-Catalyzed *Anti*-Markovnikov Selective Hydrothiolation of Unactivated Alkenes, T. Tamai, K. Fujiwara, S. Higashimae, A. Nomoto, A. Ogawa, *Org. Lett.*, **18**, 2114-2117 (2016).
DOI: 10.1021/acs.orglett.6b00746.
- ⑨ A. Yoshimura, Y. Takamachi, K. Mihara, T. Saeki, S.-i. Kawaguchi, L.-B. Han, A. Nomoto, A. Ogawa, Photoinduced Metal-free Diboration of Alkynes in the Presence of Organophosphine Catalysts, *Tetrahedron*, **72**, 7832-7838 (2016).
DOI: 10.1016/j.tet.2016.06.040.
- ⑩ Synthesis, Spectroscopic Characterization, Thermal and Luminescent Properties of New Organosulfur-functionalized Platinum(II) Bis(alkenylarylalkynyl) Complexes, M. M. Rahman, M. Younus, M. Naher, M. K. Masud, A. Nomoto, A. Ogawa, A. Rudnick and A. Köhler, *Journal of Organometallic Chemistry*, **818**, 185-194 (2016).
DOI: 10.1016/j.jorganchem.2016.06.006

[学会発表] (計 46 件)

- ① A. Nomoto, S. Yano, Y. Komai, N. Sakamoto, Y. Sakai, Y. Kinoshita, R. Sakai, H. Kataoka, A. Ogawa, Synthesis of Quinolinol-based Ligands Bearing Sugar or Amino Acid Moiety and Their Conjugation with Palladium or Platinum for Development of Anticancer Agents, 43rd International Conference on Coordination Chemistry (2018, 国際学会)
- ② A. UEMATSU, C.-p. DONG, S. KODAMA, A. NOMOTO, M. UESHIMA, A. OGAWA, Metal-Free Synthesis of Sulfur-Containing N-Heterocycles and Related Compounds from o-Substituted Anilines via Salicylic Acid-Catalyzed Oxidative Dehydrogenation of Benzylamines under an Oxygen Atmosphere, 28th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur (2018, 国際学会)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www2.chem.osakafu-u.ac.jp/ohka/ohka8/index.html>

https://jglobal.jst.go.jp/detail?JGLOBAL_ID=200901048787615822&rel=0

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：矢野 重信

ローマ字氏名：Shigenobu Yano

所属研究機関名：奈良女子大学

部局名：大和・紀伊半島学研究所

職名：協力研究員

研究者番号 (8 桁)：60011186

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。