

機関番号：16301
 研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2008年度～2010年度
 課題番号：20550046
 研究課題名（和文） 新構造のリンイリド含有共役複素環の構築とリン含有 π 電子系機能分子開発への応用
 研究課題名（英文） Synthesis and Application of a new type of conjugated heterocycles including a phosphorus ylide
 研究代表者
 林 実 (HAYASHI MINORU)
 愛媛大学・大学院理工学研究科・准教授
 研究者番号：20272403

研究成果の概要（和文）：

本研究では、5価リン原子を複素環 π 電子系に含むこれまでにほとんど知られていない基本骨格を持つホスホール類縁体について、多様な置換誘導体を選択的に収率良く合成できる3つの方法の開発に成功した。この方法を用い、様々な誘導体合成を系統的に行い、蛍光及び紫外可視吸収スペクトルにおける物性と構造の相関を明らかにした。この結果をもとに外部刺激による色調変化を与える機能性色素分子の開発を行うことが出来た。

研究成果の概要（英文）：

Selective and versatile synthetic methods for new types of phosphorus(V) ylide-containing conjugated heterocycles have been developed. Various phospholes have been synthesized via the above methods, and their structure-function relationships about UV-Vis spectra were revealed. A functional dye, showing the different colors depend on the outside conditions, has been developed by using the above ylide-phosphole as a new type of chromophore.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：有機元素化学，有機リン，ホスホール，共役複素環

1. 研究開始当初の背景

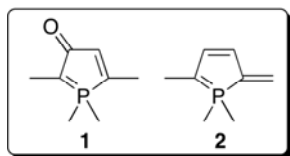
広い π 電子共役系を有する化合物は、近年、その導電性、半導体性、光物性等を利用した光・電子材料をはじめとする様々な分野への応用が期待されており、特に最近広く研究されている。中でも複素環 π 電子系化合物は、含まれるヘテロ元素の種類によってその性質が大きく異なることから、窒素、酸素、硫黄、ケイ素、ホウ素など各種元素を含む複素

環の誘導体が研究対象として採りあげられ、さまざまな物性発現や応用について報告されている。

これに対し、ヘテロ原子として、周期律表においてケイ素の次、窒素の下である「リン」を含む共役複素環については、有機リン化合物が数多く知られ幅広く利用されているにもかかわらず極めて少なく、研究開始と前後していくつかの3価のホスホール類とその

酸化物について報告がなされたことから、注目されつつあるところであった。しかしながら、他の複素環が合成から物性まで幅広く研究されている状況と比較すると、僅少であった。

我々は、本研究開始に先立って、有機リン化合物合成反応開発中に偶然発見した環化反応により、5価リン原子を複素環 π 電子系に含む珍しいホスホール類が可視光領域に吸収を持つ着色した化合物として得られることを見出した。これらの化合物の単離精製と構造解析により図の1, 2に示すこれまでに知られていない基本骨格を持つことを明らかにしてきた。



本研究では、この基本骨格を有する新規ホスホール類全般を対象として、新たな選択的合成法開発を行い、それを用いた系統的な置換基効果の検討のための誘導体合成、合成したサンプルを用いた物性調査、さらにそれらによって得た知見を基に機能性色素への応用に関する研究を行った。

本報告書では、上記の新規ホスホール化合物に関する研究の詳細について報告する。

2. 研究の目的

前述のホスホール骨格1,2は、これまで報告のない新規な π 共役系複素環の基本骨格であるが、ピロール等の π 共役複素環の類縁体と考えることができ、その電子構造や物性が興味深い。また、この骨格を有する単環化合物及び2環化合物が、可視領域の長波長吸収を示すなど、従来の複素環とは異なる物性を示すことがわかってきたことから、これらの特異なホスホール骨格を持つ分子について、その基本骨格の一般的な合成法を確立できれば、様々な置換様式を持つ類縁体を合成することが可能となり、有用な新しい π 電子系分子構築に寄与できる基本骨格となりうると考えるに至った。

既存の複素環化合物である、N, O, S, Si, Bなどをヘテロ原子として含む複素環 π 共役系分子が、導電材料や有機半導体、光材料、有機EL素子等への応用で最近注目を集めていることを考慮すれば、本研究の新規ホスホールがこれらの分野への応用の可能性を秘めているものと期待できる。さらに本研究のホスホール化合物が従来全く知られていない構造を持つ分子であったことから、分子の修飾・拡張を行える合成法を確立することによって、光・電子機能材料として既存物質を凌駕する新材料の設計・合成につながるものと期待できる。

このようなことから、本研究では5価リン原子を複素環 π 電子系に含むホスホール骨

格を有する分子の一般的合成法を確立することを第一の目的とし、さらに次の事項について検討することにより、これらのホスホール骨格を有する新材料の設計・合成につながる知見を得ることを目的とした。

- ・上記合成法を応用し、様々な置換様式を持つ新規ホスホール1,2類縁体の合成を行う。
- ・得られた各種置換化合物の構造と基本的物性（電気化学的特性の他、蛍光、吸収等の光化学的特性）との相関を検証し、これらを含む機能分子の設計指針を探る。
- ・既存 π 電子系化合物を連結する等、新規ホスホール化合物の構造拡張を行い、その物性に及ぼす影響を解析することで、機能分子材料として利用可能な化合物への展開を図る。

3. 研究の方法

(1)リン含有複素環 π 共役単位構造1,2を有する化合物の各種誘導体合成に適用可能な一般的合成法確立を目指した合成反応検討を行った。具体的には、これまで明らかにしてきた基本構造の生成機構をもとに、反応基質における制約を回避できる新たな合成経路を開発するため、以下の反応について、検討した。

これまで1型のホスホールは、有機リン化合物と電子不足アルキンの付加反応の際に生成することを見出している。詳細な反応機構の考察の末、リン原子のアルキンへの付加に続くカルボニル炭素への攻撃によってホスホール環が生成することがわかってきた。そこで、この環化反応を別途選択的に行うことができる合成経路について検討を行った。

一方、1型のホスホール骨格は、別途イリドの環化反応によっても合成できると考え、この方法によるホスホール骨格構築についても検討した。

(2)これまで2型のホスホールは、2*H*-ホスホールとアルキンの反応、あるいは α 位からの脱離によって環外アルケンが生成することがわかっている。そこで、アルキンとの反応によってホスホール環を生成できる反応、および脱離基を有するホスホール環合成について検討し、2型のホスホール骨格の合成および連結等を行える手法の確立を目指した検討を行った。

(3)1型ホスホール（3-オキソホスホール）の合成法を確立した後、系統的に置換様式の異なる化合物を合成し、その物性検討を行った。

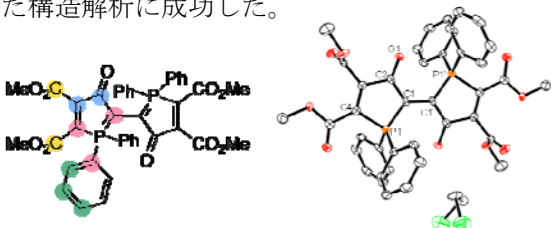
(4)1型ホスホールの基本骨格と電子的・立体的な物性への影響に関する知見を基に、外部刺激による発色変化を誘起できる機能性色素分子を設計・合成し、その基本的な挙動に関する知見を得るための実験を行った。

4. 研究成果

(1) λ^5 -ホスホール化合物の単離と構造解析

最初に、本研究の発端となったアルキンとホスフィンの多重付加による着色化合物の生成とその分離・構造解析についてまとめた。

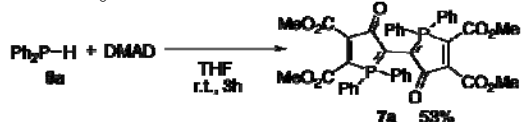
従来、環状リンイリド構造を有する λ^5 -ホスホールの報告は、*1H*-ホスホールに比べて少ない上、*2H*-ホスホールに関するものがほとんどであった。そのような中で我々は、*t*-ブチルジメチルシリルジフェニルホスフィンやテトラフェニルジホスフィンとアセチレンジカルボン酸ジメチル (DMAD) との多重付加反応やアルケニルホスフィンと DMAD の反応において、環状リンイリド構造を有する λ^5 -ホスホールが得られることを見出し、それらのホスホールについて各種 NMR、質量分析、単結晶 X 線構造解析や各種誘導化を用いた構造解析に成功した。



このようなリンイリド含有オキソ-ホスホール単位構造はこれまで全く報告のない新規な共役ヘテロ環化合物であった。

(2) λ^5 -ホスホール化合物の選択的合成法開発

(1) の化合物の生成機構を考察することにより、 λ^5 -ホスホールを収率良く合成する手法を開発することができた。下記反応により、(1) と同じ化合物が選択的に得られることがわかった。



(3) オキソホスホール骨格構築法の開発

(1) の化合物の単位骨格である、3-オキソ- λ^5 -ホスホール環を有する化合物の一般的合成法の開発を目指し、下図のように 3-オキソ- λ^5 -ホスホール骨格構築の逆合成解析を行い、それに従って合成法開発を行った。

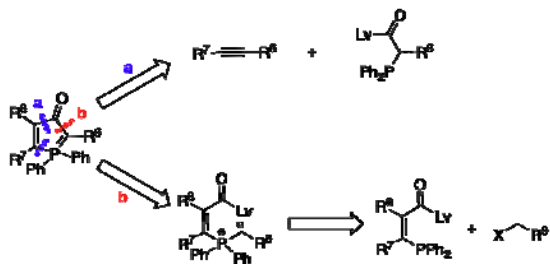
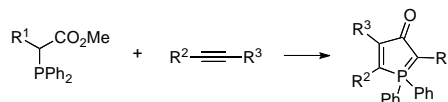
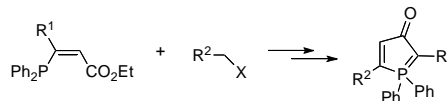


図 a, b の 2 つのルートを検討し、3 つの新しい反応を開発することにより様々な置換誘導体を含む 3-オキソ- λ^5 -ホスホール化合物の合成に成功した (式①-③)。

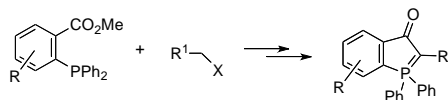
① ホスフィノ酢酸エステルとアルキンを用いる分子内付加環化反応



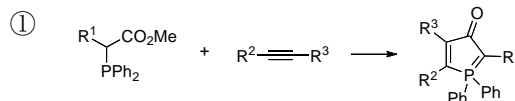
② ホスフィノアクリル酸エステルから調製したイリドの分子内環化反応



③ ホスフィノ安息香酸類から調製したイリドの分子内環化反応：ベンゾ縮環型ホスホール合成

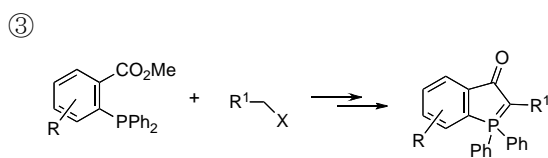
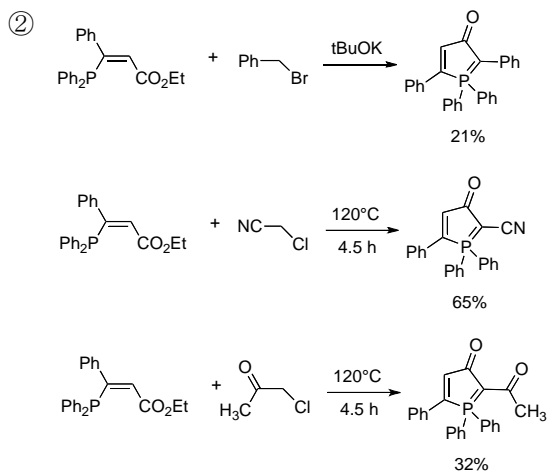


これらの手法を用いることにより、様々な置換基を有する 3-オキソ- λ^5 -ホスホールを、系統的に合成することができた。本研究において合成した新規化合物の一部を表および式に示す。



Entry	R ¹	R ²	R ³	Method	Yield (%)
1	Ph	CO ₂ Me	CO ₂ Me	A	51
2	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	CO ₂ Me	CO ₂ Me	A	36
3	<i>p</i> -Br-C ₆ H ₄	CO ₂ Me	CO ₂ Me	A	39
4	<i>p</i> -CN-C ₆ H ₄	CO ₂ Me	CO ₂ Me	A	40
5	Ph	Ph	COCH ₃	B	72
6	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	Ph	COCH ₃	B	68
7	<i>p</i> -Br-C ₆ H ₄	Ph	COCH ₃	B	68
8	<i>p</i> -CN-C ₆ H ₄	Ph	COCH ₃	B	50
9	Ph	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	COCH ₃	B	72
10	Ph	<i>p</i> -Br-C ₆ H ₄	COCH ₃	B	69
11	Ph	2-Thienyl	COCH ₃	B	81
12	Ph	<i>p</i> -CN-C ₆ H ₄	COCH ₃	C	60
13	Ph	2-Pyridyl	COCH ₃	D	66
14	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	COCH ₃	D	46
15	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	<i>p</i> -Br-C ₆ H ₄	COCH ₃	A	35
16	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	<i>p</i> -CN-C ₆ H ₄	COCH ₃	C	29
17	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	2-Pyridyl	COCH ₃	D	83
18	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	2-Thienyl	COCH ₃	A	66
19	<i>p</i> -Br-C ₆ H ₄	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	COCH ₃	A	35
20	<i>p</i> -Br-C ₆ H ₄	<i>p</i> -Br-C ₆ H ₄	COCH ₃	A	53

Method: A: DMF, 100°C, 12 h, then DDQ
 B: DMF, 100°C, 12 h
 C: CH₃CN, rt, 12 h
 D: CH₃CN, 80°C, 12 h

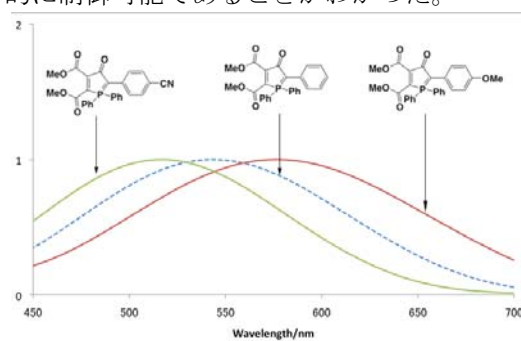


Entry	Ar	R ¹	Method	Yield (%)
1	Ph	CN	A	64
2	Ph	CN	B	100
3	Ph	COCH ₃	B	70
4	Ph	CO ₂ Et	B	78
5	Ph	Ph	C	80
6	Ph	2-Naphthyl	C	81
7	Ph	<i>p</i> -CN-C ₆ H ₄	C	90
8	Ph	<i>m</i> -CN-C ₆ H ₄	C	80
9	Ph	<i>p</i> -Br-C ₆ H ₄	C	80
10	Ph	Vinyl	D	74
11	Ph	2-Pyridyl	D	82
12	4-MeO ₂ C-C ₆ H ₄	CN	B	88
13	4-MeO-C ₆ H ₄	CN	B	72
14	4-Br-C ₆ H ₄	CN	B	86

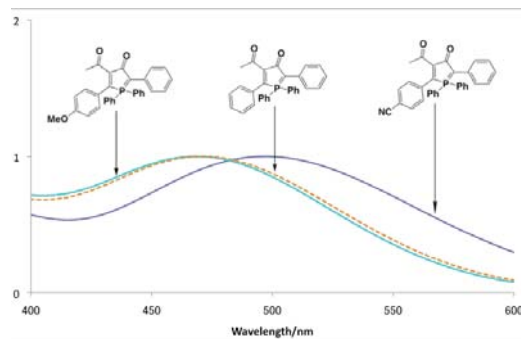
Method: A: neat, 100°C, 8 h
 B: neat, 120°C, 2 h
 C: in vacuo, 190°C, 4.5 h
 D: LiH, THF, rt, 8 h

いずれの反応においても、適切な条件を設定することにより、収率良く対応する置換 3-オキソ-λ⁵-ホスホール類が得られた。

(4) オキソホスホール化合物の物性検討
 (3)で合成した置換 3-オキソ-λ⁵-ホスホール類の物性について、構造との相関を考慮しながら解析した。特に共役複素環化合物の物性に大きな影響を与えることが知られているヘテロ原子 α 位の置換様式に注目して比較した。その結果、紫外可視吸収スペクトルにおいて、2 位の電子供与基は長波長側に吸収波長をシフトさせ、逆に電子吸引基の場合は短波長側にシフトさせることがわかった。一方、5 位の置換基は 2 位とは逆に電子供与基は短波長側に吸収波長をシフトさせ、逆に電子吸引基の場合は長波長側にシフトさせることがわかった。これらの結果を利用すると、可視光領域の広い範囲で化合物溶液の色調を制御できることがわかった。また、一部の化合物は強い蛍光を示し、その波長も電子的に制御可能であることがわかった。

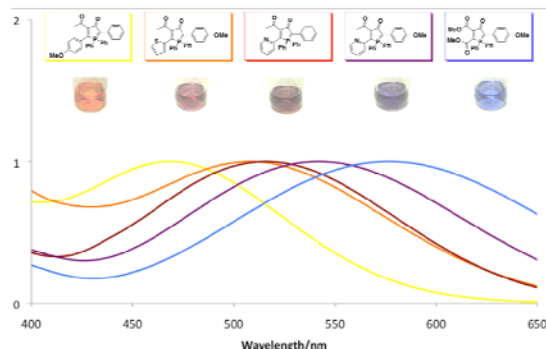


・ 2 位置換基の効果



・ 5 位置換基の効果

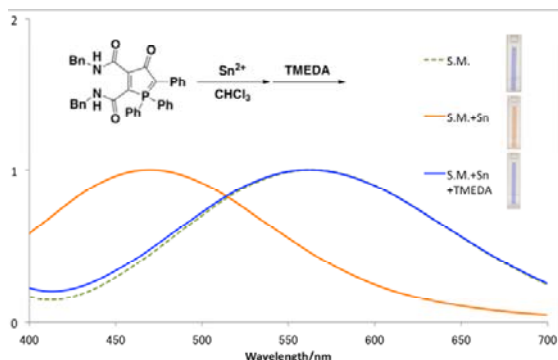
UV-VIS spectra of 5-substituted 3-oxo-λ⁵-phospholes



(b) オキソホスホール化合物の機能性色素

への展開

(4)で得た知見を基に、外部刺激応答性の機能性色素分子を設計し、(3)の手法により合成を行った上で、その性質を評価した。合成した化合物のうち、下図の化合物については、金属配位効果によって構造変化が誘起され、紫色から橙色に可逆的に変化することが確認された。今後の機能性色素分子への展開の可能性を示す結果である。



(6)その他のイリド含有ホスホール化合物について

3-オキソ- λ^5 -ホスホール以外の λ^5 -ホスホール類(2H- λ^5 -ホスホール, および2-メチレン- λ^5 -ホスホール)についても様々な検討を行ったが、合成上の問題の解決が困難であり、特定の置換様式のものには合成できるものの、各種誘導体を自在に合成するまでは至らなかった。

しかしながら、反応開発検討中に新たなイリド含有ホスホール化合物(λ^5 -ホスフィン)の生成を発見し、特定の置換化合物が極めて強い蛍光を発することを見出した。この化合物についての検討は、平成23年度以降も科学研究費の補助を得て継続する予定である。

(7)まとめ

新規なイリド含有ホスホール化合物、特に本研究ではこれまで全く知られていなかった共役複素環骨格である3-オキソ- λ^5 -ホスホール骨格の単離・構造解析から、新規合成法の開発、構造活性相関の検討、機能性色素分子への応用までを行うことが出来た。この新しい複素環骨格を他の π 共役系等に組み込むことにより、新しい光・電子特性を有する有機機能性材料開発に繋げていくことができるものと期待される。

5. 主な発表論文等

(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2件)

1. Y. Nishimura, Y. Kawamura, Y. Watanabe, M. Hayashi, "Bis-3-oxo- λ^5 -phosphole: isolation, structural analyses and synthesis of phosphorus-ylide containing conjugate heterocycles, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3875-3877.

2. M. Hayashi, "Organophosphine Syntheses via Activation of the Phosphorus-Silicon Bond of Silylphosphines, *Chem. Rec.* **2009**, *9*, 236-245.

[学会発表] (計11件)

1. 居藤 崇志・渡辺 裕・林 実 「新規リン含有蛍光性- λ^5 -ホスフィン化合物の合成」日本化学会第91春季年会(平成23年3月28日・神奈川大学)

2. 林 実 「シリルホスフィンを利用するリン-炭素結合生成反応の開発と応用」有機合成化学協会中国四国支部奨励賞受賞講演(平成22年11月13日・岡山大学)

3. 高畑 智弘・渡辺 裕・林 実 「リンイリド構造を有する新規共役ヘテロ環化合物の合成研究」日本化学会西日本大会2010(平成22年11月6日・熊本大学)

4. 辻本 博海・渡辺 裕・林 実 「3-オキソ- λ^5 -ホスホールを用いた新規リン含有色素化合物の開発」日本化学会西日本大会2010(平成22年11月6日・熊本大学)

5. 居藤 崇志・右馬 埜 梨花・渡辺 裕・林 実 「3分子縮合反応による新規リン含有蛍光化合物の合成」日本化学会西日本大会2010(平成22年11月6日・熊本大学)

6. Y. Nishimura, Y. Watanabe, M. Hayashi "Syntheses and structural analyses of 3-oxo- λ^5 -phospholes" IKCOC11 (2009.11.12, Kyoto)

7. 右馬 埜 梨花・渡辺 裕・林 実 「新規リン含有蛍光化合物の合成と構造解析」日本化学会西日本大会2009(平成21年11月8日・愛媛大学)

8. 辻本博海・西村康伸・右馬 埜 梨花・山原美穂・渡辺裕・林 実 「ホスフィン酢酸エステルと電子不足アルキンとの環化反応による3-オキソ- λ^5 -ホスホールの新規合成法」日本化学会西日本大会2009(平成21年11月7日・愛媛大学)

9. 酒井亜美・西村康伸・渡辺 裕・林 実
「3-オキソホスホール骨格を有する縮環型 λ^5 -ホスホール類の合成」日本化学会第89春季年会（平成21年3月28日・日本大学船橋キャンパス）

10. 西村康伸・酒井亜美・右馬埜梨花・渡辺 裕・林 実 「リンイリドの分子内環化反応を用いる2位置換3-オキソ- λ^5 -ベンゾホスホール類の合成」日本化学会第89春季年会（平成21年3月27日・日本大学船橋キャンパス）

11. 辻本博海・西村康伸・右馬埜梨花・渡辺 裕・林 実 「ホスフィノ酢酸エステルとアルキンの付加環化反応による3-オキソ- λ^5 -ホスホール類の新規合成法」日本化学会第89春季年会（平成21年3月27日・日本大学船橋キャンパス）

〔産業財産権〕

○出願状況（計1件）

名称：新規な3-オキソ- λ^5 -ホスホール型化合物とその製造方法

発明者：林 実他5名

権利者：愛媛大学

種類：特許

番号：特願 2009-014684

出願年月日：平成21年1月26日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

林 実 (HAYASHI MINORU)

愛媛大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：20272403

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし