

平成 22 年 5 月 1 日現在

研究種目： 若手研究(B)
 研究期間： 2008 ~ 2009
 課題番号： 20750029
 研究課題名(和文) 含リン縮合多環式 π 共役系化合物群の創製および機能発現
 研究課題名(英文) Development of Ring-Fused Functional π -Conjugated Compounds with Phosphorus as a Key Element

研究代表者
 深澤 愛子 (FUKAZAWA AIKO)
 名古屋大学・大学院理学研究科・助教
 研究者番号：70432234

研究成果の概要(和文)：15 族元素の特異な構造特性・電子構造を生かした機能性 π 電子系の開発を指向し、二つのホスホリル基を架橋部位に有するラダー型スチルベン類を新たに設計した。独自に開発したビス(ホスファニルフェニル)アセチレンの分子内連続二重環化反応によりこれらの合成を達成し、特異な電子構造および光物性を明らかにした。さらに、本反応を一般化することにより、種々の官能基化されたベンゾ[*b*]ホスホール類の合成法を確立した。

研究成果の概要(英文)：Aiming at the development of a novel functional π -electron materials with phosphorus as a key element, we have designed ladder-type bis(phosphoryl)-bridged stilbenes. We succeeded in the synthesis of this π -electron systems by newly developed intramolecular cascade cyclization of bis(*o*-phosphanylphenyl)acetylenes and demonstrated their unique photophysical properties. Moreover, we have also developed a facile synthetic method of functionalized benzo[*b*]phosphole derivatives.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2009 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

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： π 共役, 縮合多環式化合物, リン, 典型元素化学, 分子内環化反応, 蛍光, 光物性, 電気化学特性

1. 研究開始当初の背景

新たな機能をもつ π 電子系は、基礎化学の観点から興味深いばかりでなく、有機エレクトロニクス分野の発展に直結する重要性をもつため、国際的に熾烈な研究競争がおこなわれている。これに対するアプローチとして、

典型元素機能化学が急速に進展を遂げてきた。典型元素と π 電子系を組み合わせることによって、従来の有機化学では実現困難な機能をもつ分子系ができる。近年このアプローチの重要性が示されつつある。

種々の典型元素の中でも、15 族元素である

リンの化学は歴史が古く、酸化反応やルイス酸との錯形成、遷移金属への配位などの化学修飾が可能であることが示されている。これらの化学修飾により電子構造や構造的特徴を自在に操ることができるという特徴を最大限に活かすことで、他の元素ではできない新たな π 電子系を創り出すことができると考え、本研究の着想に至った。

2. 研究の目的

本研究の目的は、15族元素であるリンの特異な構造特性・電子構造を生かした分子設計により、新たな機能をもつ π 共役分子群を創製することである。この目的を達成するための新たな π 共役骨格として、含リン縮合多環式化合物であるホスホリル架橋スチルベンを設計した。強い電子求引基であるホスホリル基 ($\text{P}=\text{O}$)R をスチルベンの架橋部位として導入することで、単に π 電子系を共役の拡張に有利な平面構造に固定化するだけでなく、高い電子受容性を付与することができると期待され、 π 電子系の新たな基本骨格としての潜在性を十分に備えていると考えられる。

3. 研究の方法

(1) **ビス(ホスホリル)架橋スチルベンの一般的な合成法の確立および物性解明**：本研究で標的とするホスホリル架橋スチルベン **1** の合成に対し、本研究ではこの骨格を容易にかつ一般性の高い方法で作上げるための新反応として、リン原子のアセチレン類への求核攻撃を鍵とする新たな分子内連続二重環化反応の開発に取り組んだ。

本研究で新たに合成された一連の化合物について、X線結晶構造解析、溶液および固体状態における光学特性、電気化学特性などの基礎物性評価をおこなうことで、本化合物の特徴を明らかにした。

(2) **3-ハロベンゾホスホール類の効率的合成法の開発およびこれを鍵中間体とする含リン π 電子系の構築**：本研究で新たに開発した分子内二重環化反応を、フェニルアセチレン類の分子内環化反応へと一般化することで、3位にハロゲンをもつ種々のベンゾ[*b*]ホスホール類の合成を検討した。さらに、本反応で得られるハロゲン置換ベンゾホスホールを鍵前駆体として用いることで、下記の2種類の新規含リン縮合多環式 π 電子系を合成し、その基礎物性を明らかにした。

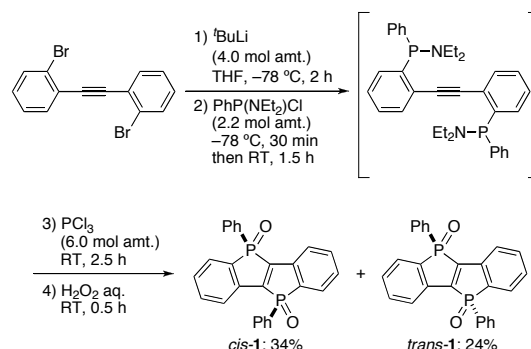
(3) **ビス(ホスホリル)架橋スチルベンを基本骨格とする拡張 π 電子系の開発**：ビス(ホスホリル)架橋スチルベンのリン上に、可溶性のための長鎖分岐アルキル基を導入した誘導体を設計し、これを基本骨格とする種々の拡張 π 共役系を合成した。これらの化合物の基礎物性評価により、電子受容性基本骨格としての特徴を明らかにした。

4. 研究成果

(1) **ビス(ホスホリル)架橋スチルベンの合成および物性解明**

リン上における多様な化学修飾の可能性の中でも、得られる化合物の電子構造の面白さと安定性の両面からホスフィンオキシド ($\text{P}=\text{O}$) に注目し、スチルベン骨格を2つのホスホリル基 ($>\text{P}(\text{O})\text{R}$) で架橋したビスホスホリル架橋スチルベン **1** を標的物として設計した。種々の検討の結果、このラダー型含リン π 電子系の効率的合成法として、ビス(ホスファニルフェニル)アセチレン類の分子内連続環化反応を見いだした (Scheme 1)。反応条件の最適化をおこなった結果、本反応においては、 PCl_3 の添加が極めて重要であることを明らかにした。

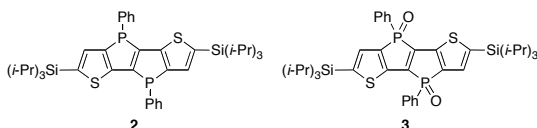
Scheme 1.



この化合物には $\text{P}=\text{O}$ 結合の向きによりシス体とトランス体の2つの異性体が存在するが、カラムクロマトグラフィーによって分離することができた。これらは、他の元素で架橋したスチルベンとは大きく異なる光学特性を示す。リン上の立体化学に関係なく、ともに極めて強い青色蛍光を示し、トランス体の場合、発光波長は 480 nm、蛍光量子収率は 0.98 であった。これはスチルベン骨格をメチレン鎖で架橋した類縁体 (5,5,10,10-テトラメチル-5,10-ジヒドロインデン[2,1-*a*]インデン) の発光波長 (約 370 nm) と比べて 110 nm も長波長の値である。さらに、**1** の蛍光寿命は 15.7 ns とラダー型 π 電子系としては例外的に長く、この蛍光寿命と量子収率から見積もった放射失活速度定数 k_f は $6.2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ とかなり小さいことがわかった。ホスホリル基の導入により、特異な光学特性が発現しているといえる。また、この分子の電気化学特性を評価したところ、トランス体の場合、 -1.67 V に可逆な第一還元波が観測された。これはメチレン鎖架橋スチルベンの還元電位 (-3.17 V) と比較して 1.5 V も正の値であり、強い電子求引基であるホスホリル基の導入により高い電子受容性を付与することができたといえる。電子受容性の基本骨

格として期待できる。

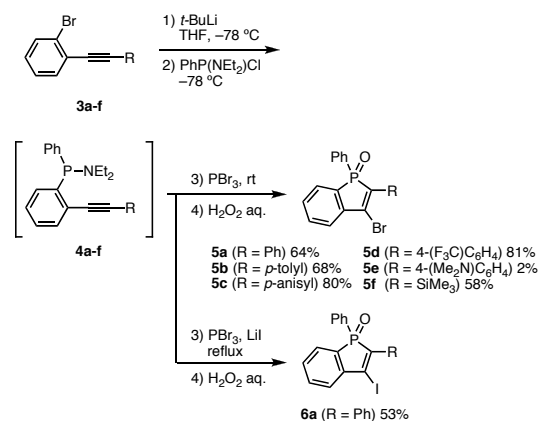
また、本環化反応をジチエニルアセチレンの系に適用することで、チオフェン環の縮環した誘導体 **2** および **3** の合成に成功した。興味深いことに、得られた化合物 **2** および **3** は、電子豊富なチオフェン骨格の特徴を反映して、ベンゼン縮環型類縁体と比べて著しく長波長シフトした紫外可視吸収および蛍光極大を示した。また、ジホスフィン体 **2** とビス(ホスホリル)体 **3** との発光特性の変化をベンゼン縮環型類縁体の場合と比較したところ、ベンゼン縮環系においてはビス(ホスフィンオキシド)体 **1** の方が著しく高い蛍光量子収率をもつものに対し、チオフェン縮環系では逆にジホスフィン体 **2** の方が圧倒的に高い量子収率をもつことを見いだした。この結果は、縮環部位を変えることでリン上の酸化数の変化に伴う発光特性の変化を制御できることを示すものである。



(2) 2-アリールベンゾ[b]ホスホールを鍵骨格とするπ電子系の合成および物性解明

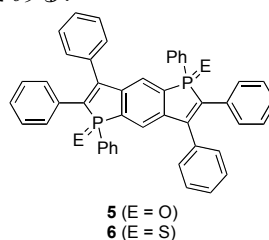
上述のPX₃を鍵反応剤とする分子内環化反応を一般化することで、3位にハロゲンをもつ種々の2-アリールベンゾホスホール類の合成に成功した (Scheme 2)。

Scheme 2



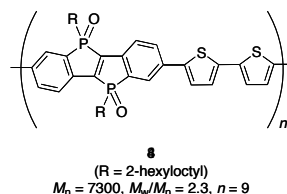
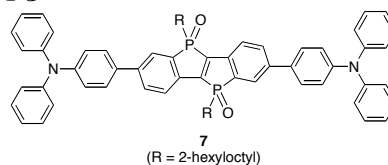
本反応を鍵段階に用いてベンゾジホスホールジオキシド **5** およびジスルフィド **6** を合成し、その電気化学特性および熱物性を評価したところ、母体のジスチルベンゼンと比較して顕著に高い電子受容性をもつと共に、いずれの化合物も高い熱安定性および高いアモルファス安定性を示すことがわかった。例えば、化合物 *cis*-**5** のガラス転移温度 (T_g) は 159 °C であり、これは優れたアモルファス性電子輸送材料として知られている Alq₃ の 172 °C に匹敵する値である。以上の結果は、

化合物 **5** および **6** のアモルファス性電子輸送材料の基本骨格としての可能性を示唆するものである。



(3) ビス(ホスホリル)架橋スチルベンを基本骨格とする拡張π電子系の開発：第一の標的化合物として、ビス(ホスホリル)架橋スチルベンの両末端にドナー性置換基である *p*-(ジフェニルアミノ)フェニル基を導入した化合物 **7** を合成した。化合物 **1** が強い水色の蛍光を示すのに対し ($\lambda_{em} = 462$ nm, $\Phi_F = 0.88$)、化合物 **7** は強い赤橙色の蛍光を示し、その蛍光極大波長は 664 nm、蛍光量子収率は 0.60 であった。これは、**1b** より 202 nm も長波長シフトした値である。大きなストークスシフト (7300 cm⁻¹)、蛍光スペクトルの強い溶媒効果、および TD-DFT 計算により、この発光は分子内電荷移動 (CT) 遷移に基づくものであることがわかった。これは、ビス(ホスホリル)架橋スチルベンの高いアクセプター性を反映した結果といえる。

次に、第二の標的化合物として、ビス(ホスホリル)架橋スチルベンと 2,2'-ビチオフェンとの共重合体 **8** を合成した。**8** は、鮮やかな赤色の蛍光を示す一方 ($\lambda_{em} = 635$ nm, $\Phi_F = 0.08$ (ジクロロメタン中))、先述の化合物 **7** とは異なりストークスシフトは小さく (1400 cm⁻¹)、溶媒効果も小さいことから、π-π* 遷移に基づく発光であると帰属できる。ビス(ホスホリル)架橋スチルベンの特徴である狭い HOMO-LUMO ギャップを反映したものであると考えられる。ビス(ホスホリル)架橋スチルベンが赤色発光性π電子系材料の基本骨格として有用であることを示す結果であるといえる。



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 7 件)

- (1) A. Fukazawa, T. Murai, L. Li, Y. Chen, and S. Yamaguchi, Thiophene-Fused Phospholo[3,2-*b*]phospholes and Their Dichalcogenides: Synthesis and Structure-Photophysical Properties Relationships, *C. R. Chimie*, accepted for publication (Special issue: Phosphorus Chemistry Today), 査読有.
- (2) A. Fukazawa, Y. Ichihashi, Y. Kosaka, and S. Yamaguchi, Benzo[*b*]phosphole-Containing π -Electron Systems: Synthesis Based on an Intramolecular *trans*-Halophosphanylation and Some Insights into Their Properties, *Chem. Asian J.*, **4**, 1729–1740 (2009), 査読有.
- (3) A. Fukazawa and S. Yamaguchi, Ladder π -Conjugated Materials Containing Main Group Elements, *Chem. Asian J.*, **4**, 1386–1400 (2009), 査読有.
- (4) A. Fukazawa, M. Hara, T. Okamoto, E.-C. Son, C. Xu, K. Tamao, and S. Yamaguchi, Bis-Phosphoryl-Bridged Stilbenes Synthesized by an Intramolecular Cascade Cyclization, *Org. Lett.*, **10**, 913-916 (2008), 査読有.

[学会発表] (計 1 8 件)

- (1) 深澤愛子, リンおよびホウ素の特性を生かしたラダー型 π 電子系の合成および機能発現, 静岡大学サイエンス月間 気鋭若手研究者によるワークショップ 「錯体化学と有機元素化学のニューフロンティア」(招待講演), 2010年3月15日, 静岡大学.
- (2) 深澤愛子, リンの特性を生かした π 電子系の合成および機能発現, 東工大理学研究流動機構シンポジウム「元素化学の可能性」(招待講演), 2009年12月4日, 東京工業大学.
- (3) A. Fukazawa, Phosphorus-Bridged Oligo(*p*-phenylenevinylene)s as New Ladder π -Electron Materials, 5th Spanish-Portuguese-Japanese Organic Chemistry Symposium (5th SPJ-OCS) (招待講演), 2009年11月8日, 大阪大学.
- (4) A. Fukazawa, Ladder π -Electron Materials with Phosphorus and Boron: Zwitterionic Modulation of Oligo(arylenevinylene)s, The 4th International Symposium for Young Elements Chemists / 2009 Workshop on Organometallic Chemistry (依頼講演), 2009年10月29日, 九州大学.
- (5) 深澤愛子, 小坂洋平, 原 真尚, HUANG Hsin-Huang, 山口茂弘, リン架橋スチルベン

を含む拡張 π 電子系の合成と物性, 第58回高分子討論会 (口頭発表), 2009年9月16日, 熊本大学.

(6) 深澤愛子, リンの特性を活かした π 電子系の電子構造修飾, 京大G-COE第3回有機若手ワークショップ (招待講演), 2009年9月7日, 京都大学.

(7) A. Fukazawa, Y. Ichihashi, S. Yamaguchi, Benzo[*b*]phosphole Oxide-Containing π -Electron System: Facile Synthesis and Their Electrochemical and Photophysical Properties, The 8th International Symposium on Functional π -Electron Systems (Fpi8), 2008年7月20–25日, Graz, Austria.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 1 件)

名称: リン架橋スチルベン及びその製法
発明者: 山口茂弘, 深澤愛子, 原 真尚, 岡本敏宏
権利者: 名古屋大学
種類: 特許
番号: 2008-56630
取得年月日: 2008年3月13日
国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://kenpro.mynu.jp:8001/Profiles/0051/0005156/profile.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

深澤 愛子 (FUKAZAWA AIKO)

名古屋大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号: 70432234