

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550055

研究課題名(和文)新構造の有機リン含有機機能性色素材料の創成

研究課題名(英文)Development of novel organophosphorus-containing functional-dye materials

研究代表者

林 実(Hayashi, Minoru)

愛媛大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：20272403

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円、(間接経費) 1,170,000円

研究成果の概要(和文)：新規なリン含有共役複素6員環構造を有する蛍光性ホスフィン誘導体について、新規合成法の開発、及び各種置換誘導体合成を行い、構造・蛍光特性相関について検討した結果、発光効率の高い誘導体の合成に成功し、対称型誘導体の4位置換基が発光波長に大きく関わることを明らかにした。加えて誘導体合成のために必要なホスフィン合成法の開発、5価リン複素環から3価リン複素環への変換反応にも成功した。これらの新しい複素環骨格をさらに拡張することにより、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。

研究成果の概要(英文)：Novel 6-membered conjugated heterocyclic compounds including a phosphorus atom were investigated. Versatile synthetic methods of these fluorescent phosphinine derivatives have been developed, and the structural effects on physical properties of the synthesized materials were investigated. 4-Substituted symmetric derivatives show relatively high quantum yields. The electronic effects of the substituents at 4-position strongly affect the wavelength of the fluorescence, whereas the substituents at 3-position have less influence. In addition, we also developed a versatile method of organophosphine synthesis for the preparation of the starting materials for the phosphinine synthesis. A conversion process of  $\lambda^5$ -phosphole derivatives to  $\lambda^3$ -derivatives was also achieved. The developed novel heterocyclic compounds are expected to play an important role for the development of organic functional materials.

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 機能性色素 共役複素環 ホスフィン リン ホスホール

### 1. 研究開始当初の背景

広い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、有機リン化合物は数多く知られ利用されているにもかかわらず、リンを含む複素環電子系化合物の研究はまだ少なく、最近になってようやく注目されつつあるが、他の複素環が合成から物性まで幅広く研究されている現状と比較すると、まだまだ研究例は少ない。

このような状況の下、申請者らは5価リンイリドを複素環電子系に含む新しい構造の複素環化合物である3-オキソ-<sup>5</sup>-ホスホール類に関する研究を行い、その合成方法開発と物性制御に成功してきた。この研究の過程において、偶然予想外の反応により構造未知の蛍光性化合物が得られることを見出した。これが本研究の対象化合物である。発見当初は反応混合物中になずか(1%未満)に生成した化合物であり、その物質の単離と構造解析は困難を極めたが、最終的にこの蛍光性化合物の単離と構造解析に成功し、リン含有共役複素6員環構造(<sup>5</sup>-ホスフィン骨格)を有することを明らかにした。これまでに蛍光性ホスフィン化合物の報告はなく、この蛍光性は得られた置換ホスフィン誘導体に特有の全く新規な物性である。しかしながら研究開始当初は反応機構等詳細は明らかになっておらず、また収率も極めて低かったことから、新たな機能性材料への展開を目指した構造物性相関を系統的に検討するためには、様々な置換様式の化合物を合成できる汎用合成法開発が必要であった。

そこで本研究では、このリン含有6員環共役複素環化合物について、汎用可能な新規合成法開発を行い、得られた化合物について構造物性相関解析を系統的に行った。そのために必要となった原料ホスフィン化合物の汎用合成法も併せて開発した。本報告書では、その研究の詳細について報告する。

### 2. 研究の目的

本研究の対象化合物は、以前からのリン含有色素化合物研究の過程で偶然得られた化合物であり、新規なリン含有複素6員環構造を有すること、特徴的な強い蛍光を発すること、およびいくつかの実施例から置換基によって蛍光波長が変化することがわかっていった。研究開始当初、この化合物は偶然の反応産物であったため、ごく一部の限定的な置換基をもつ化合物しか得られていなかった。ま

た詳細な生成反応機構等も明らかになっておらず、系統的な研究を実施するためには、新たな汎用合成法開発が必要であった。今回発見した新しい骨格の複素環の蛍光物性に見られるように、比較的ありふれたリンという元素が持つ能力を十分に引き出し、新たな分子構造・電子状態を操ることで、有用な機能発現が期待できる。さらに、特殊な金属や希少な元素を用いた材料に比べて、リン原子を用いるメリットは大きく、リン原子を有する未知の高機能新分子創成が期待されるところである。

そこで本研究は、このリン含有6員環共役複素環化合物について、原料のホスフィン化合物を含めた汎用可能な新規合成法開発を行い、得られた化合物について構造物性相関解析を系統的に行うことで、新しいリン含有機能性材料としての可能性を探ることを目的とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) 生成反応の機構解析

本研究の対象化合物の新しい合成手法を開発し、多様な誘導体を合成するには、新手法の開発に先だて、まず現有の生成反応機構を詳細に解析して把握し、段階的な側鎖導入による誘導体合成を可能にする必要がある。そこでまず、汎用合成法開発に必要な段階的な置換基導入を可能とする反応の設計に活かすために、現在の多段階反応の各段階の詳細な反応機構を詳細に解析した。

#### (2) 3分子縮合反応開発と誘導体合成

本研究で対象とする蛍光性複素環化合物の汎用合成法開発につなげるべく、(1)で明らかにした反応機構をもとに、段階的な置換基導入を可能とする反応を設計し、ホスフィン1分子に対し、2種類のイミンを反応させて異なる置換基を導入できる反応について検討した。

#### (3) 対称型化合物合成反応開発と誘導体合成

一般に剛直で対称性の高い化合物は蛍光効率が高いことが知られているため、本研究でも高効率蛍光分子を目指して、対称性の高い誘導体合成について検討した。具体的にはイミン2分子の代わりに適切に設計された対称なジイミンを用いて対称な化合物を得る方法について検討した他、検討中に明らかとなった置換基の一部脱離反応を利用した生成物の対称化についても併せて検討した。

#### (4) 構造物性相関検討

(1)~(3)の検討の結果得られた各種置換様式の蛍光性複素環化合物(<sup>5</sup>-ホスフィン類)について、その吸収/蛍光波長、蛍光量子収率を測定し、それらの物性と置換様式の相関について検討した。特に、蛍光波長や蛍光量子収率に与える置換基の電子的・立体的効果について詳細に分析した。

#### (5) 原料ホスフィン汎用合成法の開発

本研究の対象化合物(<sup>5</sup>-ホスフィン類)には、複素環上2~6位の5カ所と、リ

ン上の2つの置換基，合わせて7カ所の自由度がある。このうち，複素環上2，6位の電子求引基は蛍光性にも合成上も必須である。また残りの複素環上3，4，5位の置換基は上記(1)~(3)の検討により様々な置換基を導入できるようにする。これに対して，リン上の2つの置換基は元々の原料ホスフィンに由来するため様々な置換様式の3価ホスフィン類を用いる必要があるが，自由にホスフィン上の置換基を導入できる方法は限られているため，新しいホスフィン合成反応についても併せて検討した。

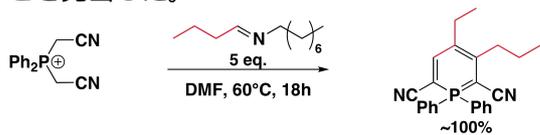
#### (6) <sup>5</sup>系から<sup>3</sup>系への変換反応の開発

リン原子を含む共役複素環において，本研究の対象化合物および関連のリン含有共役複素環化合物ではリン原子は5価リンイリド状態であるが，リン原子としては3価のホスフィン状態もとりうる。そこで，リン上に脱離可能な置換基を導入した誘導体を用い，5価(<sup>5</sup>系)から3価(<sup>3</sup>系)への変換について検討した。

### 4. 研究成果

#### (1) 生成反応の機構解析

本研究の対象化合物<sup>5</sup>-ホスフィン類は，発見当初，別の反応に使ったホスフィン基質の分解物と溶媒の分解物が反応して得られた偶発の産物であった。本研究開始時の詳細な予備調査により，実際に反応に関与する化学種を特定し，2つのシアノメチル基を有するホスホニウム塩と，2当量以上のイミンからホスフィン化合物が合成されることを見出した。



式1. ホスフィン化合物の合成反応

反応に関与する化学種，および導入される炭素鎖の由来は明らかとなったものの，いぜんホスフィン骨格の形成機構は明らかでなかった。そこで，上記反応について<sup>31</sup>P NMRと質量分析を用いた追跡実験を行い，反応途中の化学種の詳細な解析を行った。

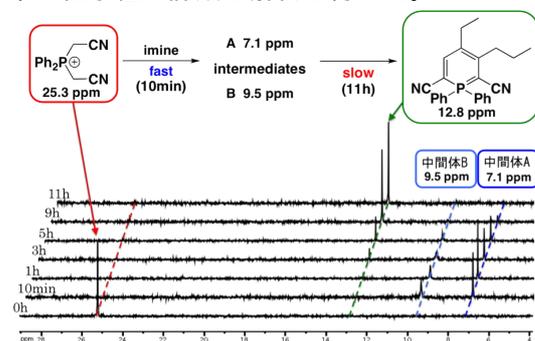


図1. <sup>31</sup>P NMRによる反応追跡

その結果，反応初期に2つの中間体 A, B (7.1, 9.5 ppm) が生成し，これらが徐々

に時間をかけて目的の化合物 (12.8 ppm) に収束することがわかった。また，これら中間体が主成分の反応溶液の質量分析を行うと，生成物よりも質量数2だけ大きい分子イオンが観測されること，および中間体に酸化剤としてDDQを加えると速やかに生成物に変化することも明らかとなった。さらに室温で反応追跡すると，反応初期にはホスホニウム領域に別の中間体 C (21.3 ppm) が観測され，その加水分解により原料ホスホニウムとイミン1当量が反応したものであることがわかった。以上のことを総合して推定した反応機構を以下の図2に示す。

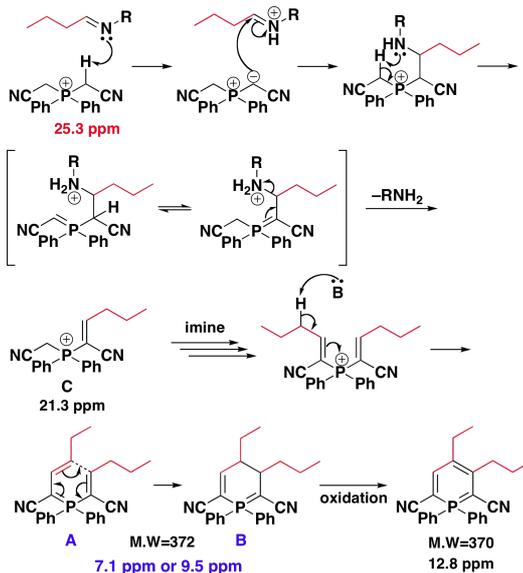
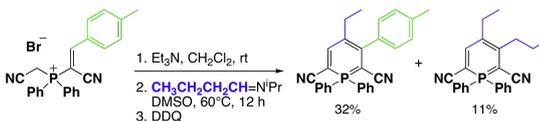


図2. 推定反応機構

この反応機構においてホスホニウム中間体 C (21.3 ppm) が存在することから，これを別途合成して用いたり，反応中に選択的に合成することができれば，2種類のイミンとの縮合が可能であると期待できる。そこで，反応性の異なる2種類のイミンを用いた段階的縮合について検討することとした。

#### (2) 3分子縮合反応開発と誘導体合成

別途合成した中間体 C 相当の化合物を用い，イミンとの付加環化反応について検討したところ，期待した通り2種類の置換基が導入されたホスフィン置換体が得られたものの，後から加えたイミン2分子と反応したホスフィン(式1と同じもの，式2右生成物)が副生することがわかった。



式2. 交差縮合反応検討

このことから，先に導入したアルケニル部位はイミン由来の置換基と可逆的に交換されることが明らかとなり，事前に置換基を導入する手法が有効でないことがわかった。そ

ここで、この可逆性を活かし、反応系中に2種類の反応性の異なるイミンを存在させることで、交差3分子縮合が可能であると考えた。

イミンの反応性を制御するために窒素上の置換基の組み合わせを種々検討したところ、*N*-アルキルイミンと*N*-トシルイミンを併せて用いると、中程度の収率ながら望みの交差縮合体が得られることがわかった。この反応を用いることにより、ホスフィニン環3位に各種アリール置換基を有するホスフィニン誘導体を合成することができた(表1)。

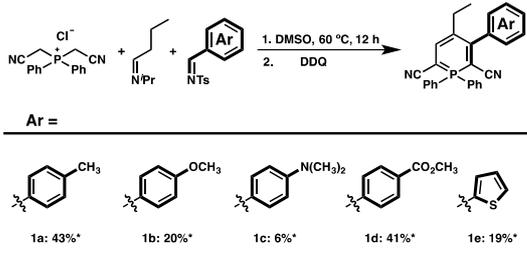
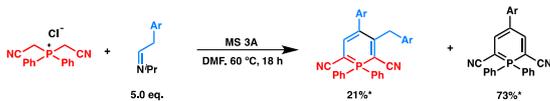


表1. 3位アリール置換ホスフィニン合成

### (3) 対称型化合物合成反応開発と誘導体合成

(2)において3位置置換ホスフィニン誘導体を合成することはできたが、得られた化合物の発光効率は残念ながら極めて低いものであった(表3)。一般に剛直で対称性の高い化合物は発光効率が高いことが知られているため、本研究でも高効率発光の期待できる高対称性誘導体合成について検討した。対称型誘導体合成には、検討中に見出した新反応を利用した。すなわち、式1と同じ反応条件で4位アリール置換体合成を行うと3位に導入されるべきベンジル基が脱離し、対称型の生成物が主生成物として得られる反応である(式3, 表2)。



式3. 対称型ホスフィニン合成反応

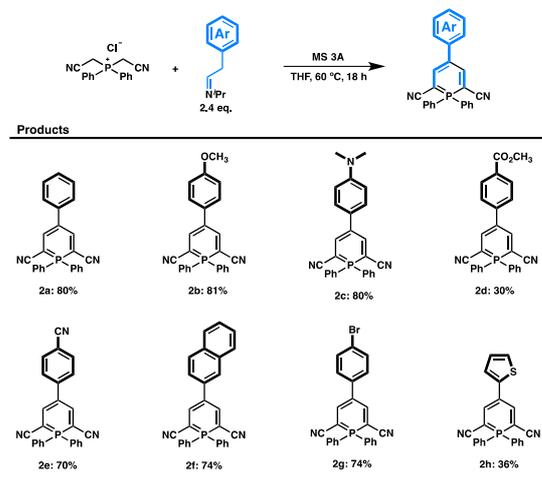


表2. 4位アリール置換対称型ホスフィニン

さらに、得られたこの対称型化合物は、い

ずれも本研究で扱ってきたホスフィニン誘導体としては高い発光効率を示すことがわかった(表4)。また、図3に示すX線結晶構造解析によるとホスフィニン環と置換アリール基はほぼ直交しているにもかかわらず、置換アリール基の電子効果が大きく蛍光波長に影響を与えることがわかった。

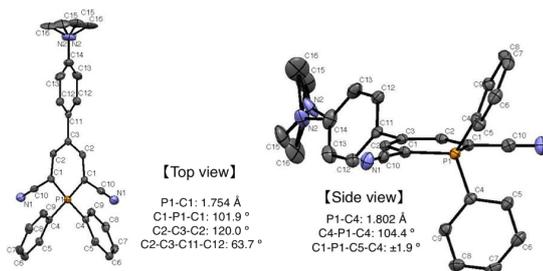
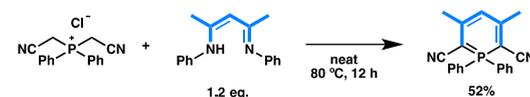


図3. 対称型誘導体のX線結晶構造解析

このことから、対称型化合物をより効率よく合成するために、別途合成手法の開発に着手した。イミン2分子の代わりに適切に設計された対称なジイミンを用いて対称な化合物を得る方法について検討した結果、対称型ホスフィニン誘導体を効率よく合成できることがわかった(式4)。



式4. 対称型ホスフィニン合成

### (4) 構造物性相関検討

(1)~(3)の検討の結果得られた各種置換様式の蛍光性複素環化合物(<sup>5</sup>-ホスフィニン類)について、その吸収/蛍光波長、蛍光量子収率を測定し、それらの物性と置換様式の相関について検討した(表3, 4)。

	1a	1b	1c	1d
$\lambda_{Abs}$	473 nm	474 nm	475 nm	475 nm
$\lambda_{Emi}$	526 nm	526 nm	527 nm	534 nm
$\Phi$	<0.01	0.01	0.01	0.01

表3. 3位置置換体吸収・蛍光データ

	2e	2d	2f	2b	2c
$\lambda_{Abs}$	471 nm	474 nm	479 nm	485 nm	497 nm
$\lambda_{Emi}$	518 nm	522 nm	547 nm	564 nm	685 nm
$\Phi$	0.58	0.67	0.50	0.63	0.04

表4. 4位置置換体吸収・蛍光データ

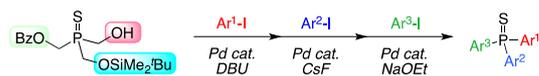
特に、蛍光波長や蛍光量子収率に与える置換基の電子的・立体的効果について詳細に分析した。その結果、3位置置換基は吸収・蛍光波長にほとんど影響を与えないのに対し、4位置置換基は大きく影響を与え、表4に示す4

位アリール置換誘導体の吸収・蛍光から，4位の電子求引性置換基は短波長側に，電子供与性置換基は長波長側に吸収，蛍光波長がシフトすることが明らかとなった。

#### (5)原料ホスフィン汎用合成法の開発

本研究の対象化合物（<sup>5</sup>-ホスフィン類）には，複素環上2～6位の5カ所と，リン上の2つの置換基，合わせて7カ所の自由度がある。このうち，複素環上2，6位の電子求引基は蛍光性にも合成上も必須である。また残りの複素環上3，4位の置換基は上記(1)～(3)の検討により様々な置換基を導入できるようになった。これに対して，リン上の2つの置換基は元々の原料ホスフィンに由来するため様々な置換様式の3価ホスフィン類を自由に合成可能な新しいホスフィン合成反応について検討した。

ヒドロキシメチル基を有するホスフィン誘導体に対し，塩基性条件下でパラジウム触媒を用いた芳香族ハロゲン化物とのクロスカップリング反応を検討し，適切な反応条件を設定すれば定量的にリン-炭素結合が構成できることがわかった。また，シリル保護，アシル保護ヒドロキシメチル基に対しては，それぞれ脱保護しながらのクロスカップリングが可能となる反応条件を見出した。これらの反応を組み合わせ，段階的に3つの置換基をクロスカップリングによって導入可能な新しいホスフィン誘導体合成反応を開発した(式5)。

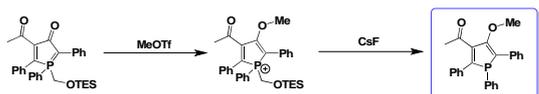


式5．P-Cクロスカップリング反応

#### (6) <sup>5</sup>系から <sup>3</sup>系への変換反応の開発

リン原子を含む共役複素環において，本研究の対象化合物および関連のリン含有共役複素環化合物ではリン原子は5価リンイリド状態であるが，リン原子としては3価のホスフィン状態もとりうる。そこで，(5)で得られた知見を活かし，リン上に脱離可能な置換基を導入した誘導体を用いた5価(<sup>5</sup>系)から3価(<sup>3</sup>系)への変換反応について検討した。

脱離可能な置換基としてシリル保護ヒドロキシメチル基を用い，クロスカップリング反応によるアリール基の導入を経て<sup>5</sup>-ホスホール誘導体を合成した。この<sup>5</sup>-ホスホール誘導体に対し，カルボニル酸素のアルキル化を行うことで対応するホスホニウム塩とした後，脱シリル化条件でのヒドロキシメチル側鎖脱離により，<sup>3</sup>型ホスホール誘導体への変換ができた(式6，図4)。



式6．ホスホール変換反応

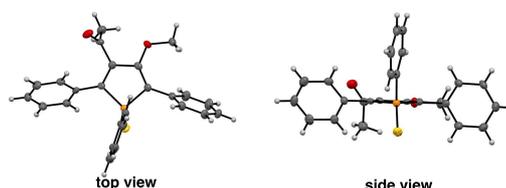


図4．<sup>3</sup>-ホスホールのX線結晶構造解析

#### (7)まとめ

新規なリン含有複素6員環構造を有する蛍光性ホスフィン誘導体について，反応解析に基づいて新規に合成法を開発し，各種置換誘導体合成を行った。得られた各種誘導体について構造と蛍光特性の相関について検討し，対称型誘導体の4位置換基の電子的性質が蛍光波長に大きく関わることを明らかにした。加えて置換体合成のために必要なホスフィン誘導体の合成法も開発した他，5価リンイリドを含む複素環構造から3価リン誘導体への変換反応にも成功した。これらの新しい複素環骨格をさらに拡張することにより，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3件)

- M. Hayashi, T. Matsuura, I. Tanaka, H. Ohta, Y. Watanabe, "Pd-Catalyzed P-C Cross-Coupling Reactions for Versatile Triarylphosphine Synthesis", *Org. Lett.* **2013**, *15* (3), 628-631. (査読有)
- M. Hayashi, "Silylphosphines", *Science of Synthesis, Knowledge Updates.* **2013/2**, 169-195. (査読有)
- 林 実, "新規なリン合成法を基盤とする触媒・材料開発", *愛媛ジャーナル*, **2012**, *7*, 81-83. (査読無)

〔学会発表〕(計16件)

- 菊池 広基, 田中 一平, 渡辺 裕, 太田 英俊, 林 実 「Pd 触媒を用いた逐次カップリングによる第3級ホスフィン類の自在合成法」日本化学会第94春季年会(平成26年3月27～30日・名古屋大学)
- 中島 祥希, 茅原 賢人, 田中 一平, 渡辺 裕, 太田 英俊, 林 実 「Pd 触媒 P-C クロスカップリング反応を用いる光学活性 P-キラルホスフィンの合成法」日本化学会第94春季年会(平成26年3月27～30日・名古屋大学)
- 島原 清香, 越智 勇介, 渡辺 裕, 太田 英俊, 林 実 「対称型及び縮環型<sup>5</sup>-ホスフィンの合成」日本化学会第94春季年会(平成26年3月27～30日・名古屋大

- 学)
- 濱田晃治, 菊政 健太, 渡辺 裕, 林 実 「ホスフィン-銅錯体のクロスカップリングを用いる第3級ホスフィン誘導体の合成法」日本化学会中国四国支部大会 2013 (平成25年11月16~17日・広島大学)
  - 田中 一平, 菊池 広基, 太田 英俊, 渡辺 裕, 林 実 「Pd触媒P-Cクロスカップリング反応を用いる第3級ホスフィン誘導体の効率的合成法」第30回有機合成化学セミナー (平成25年9月17~19日・せとうち児島ホテル)
  - I. Tanaka, H. Kikuchi, H. Ohta, Y. Watanabe, M. Hayashi, "Efficient Synthesis of Tertiary Phosphine Derivatives via Pd Catalyzed P-C Cross Coupling Reaction", 第60回有機金属化学討論会 (平成25年9月12~14日・学習院大学)
  - 越智 勇介, 渡辺 裕, 太田 英俊, 林 実 「蛍光性  $\lambda^5$ -phosphinine 類の合成および物性」日本化学会第93春季年会 (平成25年3月23日・立命館大学)
  - 永汐 潤紀, 菊池 満, 渡辺 裕, 太田 英俊, 林 実 「3-オキソ- $\lambda^5$ -ホスホール誘導体の合成と物性」日本化学会第93春季年会 (平成25年3月23日・立命館大学)
  - 青龍 若菜, 渡辺 裕, 太田 英俊, 林 実 「3-オキソ- $\lambda^5$ -ホスホールの変換による  $\lambda^3$  ホスホール類の新規合成法」日本化学会第93春季年会 (平成25年3月23日・立命館大学)
  - 菊池 広基, 田中 一平, 渡辺 裕, 太田 英俊, 林 実 「 $\alpha$ -オキシメチル基を有するホスフィンボランを用いた Pd 触媒クロスカップリング反応による第3級ホスフィン誘導体の効率的合成法」日本化学会第93春季年会 (平成25年3月22日・立命館大学)
  - 田中 一平, 渡辺 裕, 太田 英俊, 林 実 「Pd 触媒による芳香族臭化物及びトリフラートの P-C クロスカップリング反応」日本化学会第93春季年会 (平成25年3月22日・立命館大学)
  - 田中 一平, 松浦 隆, 渡辺 裕, 林 実 「Pd 触媒 P-C クロスカップリング反応を用いる第3級ホスフィン誘導体の効率的合成法」日本化学会第92春季年会 (平成24年3月28日・慶応義塾大学)
  - 松浦 隆, 田中 一平, 渡辺 裕, 林 実 「 $\alpha$ -オキシメチルホスフィン誘導体を用いる Pd 触媒 P-C クロスカップリング反応」日本化学会第92春季年会 (平成24年3月28日・慶応義塾大学)
  - 菊政 健太, 渡辺 裕, 林 実 「ホスフィン配位子の側鎖における P-C 結合生成反応の開発」日本化学会第92春季年会 (平成24年3月28日・慶応義塾大学)
  - 越智 勇介, 渡辺 裕, 林 実 「リン含

- 有蛍光性  $\lambda^5$ -phosphinine 誘導体の選択的  
合成」日本化学会第92春季年会 (平成24年3月26日・慶応義塾大学)
- 林 実 「有機リン化合物の効率的合成法開発とその応用」第27回若手化学者のための化学道場 (高知2011)(招待講演) (平成23年9月9日・かんほの宿 伊野)

#### 6. 研究組織

- 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
- 研究分担者  
なし
- 連携研究者  
なし