

戦略的創造研究推進事業  
研究領域「低エネルギー、低環境負荷で持続可能な  
ものづくりのための先導的な物質変換技術の創出」  
(ACT-C)

研究課題「アゾール類をコアとする直交 $\pi$ 電子系分子  
群の創製」

## 研究終了報告書

研究期間 平成24年10月～平成30年3月

研究代表者：村井利昭  
(岐阜大学工学部、教授)

## 目次

|                                        |      |
|----------------------------------------|------|
| § 1. 研究実施の概要                           | (2)  |
| (1) 実施概要                               |      |
| (2) 顕著な成果                              |      |
| § 3. 研究実施体制                            | (3)  |
| (1) 研究体制について                           |      |
| (2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について |      |
| § 4. 研究実施内容                            | (4)  |
| § 6. 成果発表等                             | (12) |
| (1) 原著論文発表                             |      |
| (2) その他の著作物                            |      |
| (3) 国際学会発表及び主要な国内学会発表                  |      |
| (4) 知財出願                               |      |
| (5) 受賞・報道等                             |      |
| (6) 成果展開事例                             |      |
| § 7. 研究期間中の活動                          | (19) |
| (2) 主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動        |      |

## § 1. 研究実施の概要

### (1) 実施概要

アゾール環を介して連結した電子受容部位と電子供与部位が大きくねじれた従来にはない $\pi$ 電子系化合物である 5-アミノアゾールのライブラリー構築、簡便合成法開発、それらの光および電気物性の解明を行うとともに、蛍光発光化合物の組合せによる白色発光の実現、外部刺激応答による発光現象の変化を利用した重金属や低分子有機化合物のセンシングへの展開を目指してきた。

その結果、申請段階に明らかにできていた反応と新たに開発した無置換チアゾールへの遷移金属錯体触媒による置換基導入法を駆使して 70 種類以上の 5-アミノチアゾール合成に成功した。これらは組込む置換基に依存した立体配座をとり、青色から赤色の蛍光発光色を示した。さらに蛍光ソルバトクロミズム、メカノクロミズム、サーモクロミズム、バイポクロミズムも示した。ルイス塩基性部位を有する誘導体は酸の添加で発光色が変化し、ルイス酸との組合せで溶液中白色発光も実現した。さらに一電子酸化で半減期が最大 385 時間の近赤外領域に吸収を持つラジカルカチオン種を導くことにも成功した。

### (2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

#### 1. C-H 官能基化を経た蛍光発光性 5-アミノチアゾール合成法の開発

4 位にアルキル基を有するチアゾールの 2 位 C-H 結合を触媒的に切断し、強い電子求引性芳香族置換基を導入、ついで 5 位のブロモ化、アリールアミノ化を経た反応を達成した。この触媒ならびに配位子の探索によってなし得た成果は今後の複素芳香環へのアミノ基導入法開発を推進するものと思われる。しかもこれによって発光強度は小さいものの赤色蛍光発光を実現するとともに、様々な外部刺激応答性置換基導入を可能にしている。

#### 2. ラジカルカチオン種の発生と同定

5-N-アリールアミノチアゾールの電気化学的な酸化は可逆な一電子酸化波を示していたため、化学酸化を行い、ラジカルカチオン種の発生を確認した。これまで報告されているラジカルカチオン種とは異なり、ここでは半減期が最大 385 時間であり、しかも近赤外領域に吸収を持っていたことから、この領域の光を利用できる端緒を示している。

<科学技術イノベーション・課題解決に大きく寄与する成果>

#### 1. 溶液中での白色発光の実現

よりエネルギーを必要としない白色発光の実現は、社会的課題の一つである。その中われわれの 5-アミノチアゾールに適度な立体制御置換基とルイス塩基性部位を導入した化合物にルイス酸添加で白色発光を達成した。従来法では複数の化合物の混ぜ合わせが必要な白色発光をここでは、単一の発光化合物とそれにルイス酸を加えて得られる化学種との組合せで白色を観測することができた。

### § 3. 研究実施体制

(1) 研究体制について

① 「岐阜大学」グループ

研究代表者: 村井 利昭 (岐阜大学工学部、教授)

研究項目

・アゾール類をコアとする直交 $\pi$ 電子系分子群の創製

参画した研究者の数 (研究員 0 名、研究補助員 0 名、学生 11 名)

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

詳細は上に記載の通り

1、ミヨシ油脂株式会社

2、大阪有機化学工業株式会社

3、藤枝一郎先生(立命館大学)

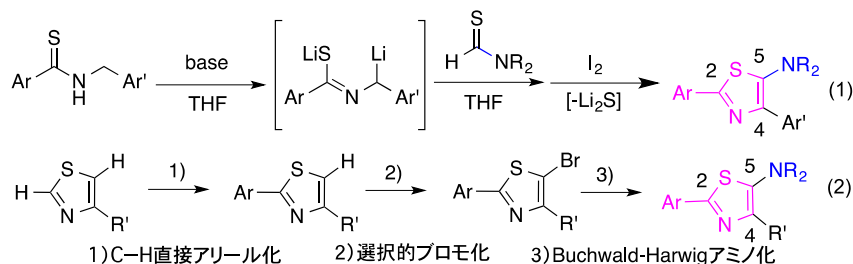
4、阿部正明先生(兵庫県立大学)

## § 4. 研究実施内容

### 研究項目1、2

#### ①研究のねらい

アゾール環を介して連結した電子受容部位と電子供与部位が大きくねじれた従来にはない  $\pi$  電子系化合物である 5-アミノアゾールのライブラリー構築、簡便合成法開発、それらの光および電気物性の解明を目的とした。



#### ②研究実施方法

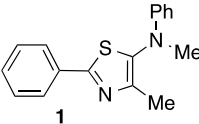
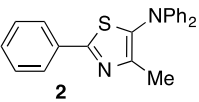
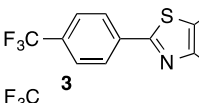
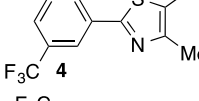
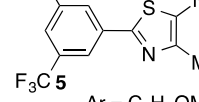
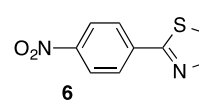
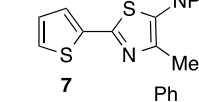
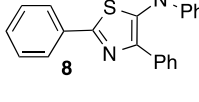
##### 1、合成反応開発とライブラリー構築

申請時に記載の反応(式1)に加えて式2の反応を達成した。すなわち式1では、二級チオアミドとチオホルムアミドの連結によりチアゾールを導く。この反応はセレン同族体へも応用できた。一方式2では、2位、4位が無置換チアゾールに対して2位への芳香族置換基の導入、5位の選択的ブロモ化と続く5位でのジアリールアミノ化を達成した。芳香環へのアミノ基導入反応は、Buchwald-Hartwigアミノ化として知られている反応であるものの、ヘテロ芳香環へのアミノ基導入は容易ではなく、とりわけ電子供与性置換基を組込んだアリールアミノ基の導入をここでは初めて達成した。なおこれら二種類の反応を駆使して70種類以上の5-アミノカルコゲナゾールの系統的合成に成功している。

##### 2、5-アミノカルコゲナゾールの光物性

5-アミノカルコゲナゾールの紫外可視吸収スペクトルにおける最長極大吸収波長はおよそ360 から 400 nm 付近に観測される。電子供与性置換基を5位アミノ基上に、電子受容性置換基を2位に導入することで、吸収波長は長波長化した(テーブル1)。とりわけ化合物4-6で観測されるように、3,5位にCF<sub>3</sub>基を、4位にニトロ基を組込んだ4-6でのその傾向は顕著であった。また蛍光発光は460 から 726 nm に観測され、吸収スペクトルと同様の置換基効果を観測した。またいずれも Stokes シフトが概ね100 nm 以上であり、自らの発光を、励起されていない同じ分子が吸収する可能性が低く、これは光学特性を活用する場合の重要な条件の一つである。さらに化合物5や6では蛍光量子収率は低下するものの、それぞれ552 nmならびに726 nm とかなり長波長発光を示していた。またすべての誘導体の吸収スペクトルは溶媒の極性に依存せずほとんど変化しない一方で、蛍光発光波長は溶媒に依存する蛍光ソルバトクロミズムを示した。たとえばチアゾール6のヘキサン、THF ならびにクロロホルム中での吸収ならびに蛍光発光スペクトルをテーブル2に示した。吸収スペクトルは溶媒によって殆ど変化しない一方で、ヘキサン中では緑色発光を示すのに対し

Table 1. Photophysical properties of 1-8

| Compound <sup>a</sup>                                                               | UV-vis <sup>b</sup><br>$\lambda_{\max}$ (nm) | $\log \epsilon$      | Luminescence <sup>c</sup><br>$\lambda_{\text{em}}$ (nm) | $\Phi_{\text{Fab}}$ <sup>e</sup> | Stokes shift<br>(cm <sup>-1</sup> )[nm] |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------|---------------------------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------------|
|    | 296<br>338                                   | 3.93<br>3.62         | 455                                                     | 0.15                             | 7608 [117]                              |
|   | 290<br>357                                   | 4.15<br>3.86         | 462                                                     | 0.48                             | 6366 [105]                              |
|  | 290<br>376                                   | 4.68<br>4.35         | 481                                                     | 0.66                             | 5806 [105]                              |
|  | 290<br>384                                   | 4.40<br>4.10         | 488                                                     | 0.63                             | 5550 [104]                              |
|  | 287<br>406                                   | 4.19<br>3.83         | 552                                                     | 0.16                             | 6515 [146]                              |
|  | 298<br>430                                   | 4.15<br>3.98         | 726                                                     | 0.05                             | 9482 [296]                              |
|  | 279<br>369                                   | 4.81<br>4.16         | 478                                                     | 0.55                             | 5180 [109]                              |
|  | 249<br>286<br>367                            | 4.57<br>4.41<br>4.02 | 463                                                     | 0.43                             | 5650 [96]                               |

<sup>a</sup> In CHCl<sub>3</sub>, [solute] = 1x10<sup>-5</sup> M <sup>b</sup> Measured by UV-4100. <sup>c</sup> Measured by FP8500. <sup>d</sup> Excited at the wavelength of the maximum absorption. <sup>e</sup> Absolute fluorescence quantum yield.

さらに化合物5や6では蛍光量子収率は低下するものの、それぞれ552 nmならびに726 nm とかなり長波長発光を示していた。またすべての誘導体の吸収スペクトルは溶媒の極性に依存せずほとんど変化しない一方で、蛍光発光波長は溶媒に依存する蛍光ソルバトクロミズムを示した。たとえばチアゾール6のヘキサン、THF ならびにクロロホルム中での吸収ならびに蛍光発光スペクトルをテーブル2に示した。吸収スペクトルは溶媒によって殆ど変化しない一方で、ヘキサン中では緑色発光を示すのに対し

て、THF 中では橙色さらにクロロホルム中では、赤色領域にわずかに発光が観測され、Stokes シフトも波長ベースで 296 nm という非常に大きな値を示した。これはわれわれの知る限り、従来の  $\pi$  電子系縮環型発光化合物では見られない現象であり、電子供与性部位と受容性部位が単結合で連結された化合物の特徴であると思われる。また一連の化合物の固体の発光挙動についても解明を行っていたところ、2位ベンゼン環の 3,5 位に  $\text{CF}_3$  基を組込んだ **4** はその前駆体である **9** や **10** でも固体発光することがわかった(テーブル3)。

Table 2. Solvatochromism of thiazole **6**

| Solvent <sup>a</sup> | Et(30) | UV-vis <sup>b</sup><br>$\lambda_{\text{max}}$ (nm) | $\log \epsilon$ | Luminescence <sup>c</sup><br>$\lambda_{\text{em}}$ (nm) | $F_{\text{Fab}}$ | Stokes shift<br>( $\text{cm}^{-1}$ )[nm] | Photographs <sup>d</sup>                                                          |
|----------------------|--------|----------------------------------------------------|-----------------|---------------------------------------------------------|------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| hexane               | 31.0   | 412                                                | 4.08            | 507                                                     | 0.38             | 4548 [95]                                |  |
| THF                  | 37.4   | 420                                                | 4.18            | 631                                                     | 0.36             | 7961 [211]                               |  |
| $\text{CHCl}_3$      | 39.1   | 430                                                | 3.98            | 726                                                     | 0.05             | 9482 [296]                               |  |

<sup>a</sup> [solute] =  $1 \times 10^{-5}$  M. <sup>b</sup> Measured by UV-4100. <sup>c</sup> Measured by FP8500. <sup>d</sup> Photographs of a solution of **6** under illumination with UV light ( $\lambda_{\text{ex}}$  = 365 nm).

Table 3. Photophysical properties of **4**, **9**, and **10** in the solid state

| Compound  | UV-vis <sup>a</sup><br>$\lambda_{\text{ex}}$ (nm) | Fluorescence <sup>b</sup><br>$\lambda_{\text{em}}$ (nm) | $F_{\text{Fab}}$ | Photographs <sup>c</sup>                                                            |
|-----------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>9</b>  | 349<br>368                                        | 426                                                     | 0.25             |  |
| <b>10</b> | 358                                               | 385                                                     | 0.16             |  |
| <b>4</b>  | 392                                               | 455                                                     | 0.14             |  |

<sup>a</sup> Measured by UV-4100. <sup>b</sup> Measured by FP8500. <sup>c</sup> Photographs of the corresponding solid under illumination with UV light ( $\lambda_{\text{ex}}$  = 365 nm).

③採択当初の研究計画(全体研究計画書)に対する研究達成状況(§ 2. と関連します)と得られた成果

研究項目1、2について、採択された当時は、1、ねじれた蛍光発光性分子を合成するための反応改良、3、光の三原色を蛍光発光できる化合物群の提供 を目標に掲げた。このうちすでに記載の通り概ね目的を達成、ただし赤色発光の強度が非常に小さい点、課題であるが「青」「緑」色発光は実現している。

④当初計画では想定されていなかった新たな展開があった場合、その内容と展開状況と得られた成果

一連の 5-アミノチアゾールが、メカノクロミズムやサーモクロミズムを示すこと、また一電子酸化により比較的使用寿命の長いラジカルカチオン種を与えること、ピリジル基を有する 5-アミノチアゾールをアルキル化した誘導体はベイポクロミズムを示すこともわかった。これらのうち二項目の詳細を以下に示す。

1、2-ピリジニウム-5-アミノチアゾールの合成と特性の解明：ベイポクロミズム

ピリジル基を有する 5-アミノチアゾール **11** に対して、塩化メチレン中、MeOTf を加えて原料が消失するまで攪拌した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる精製を経て、空气中熱的にも安定な黄色固体 **12** を得た(式3)。

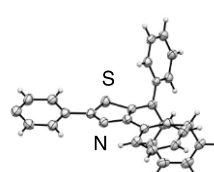
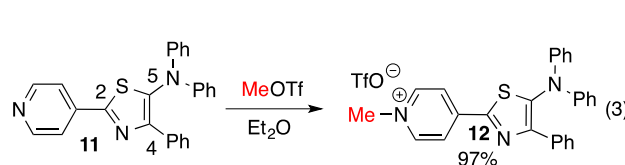


Figure 1 Ortep drawing of **11**.

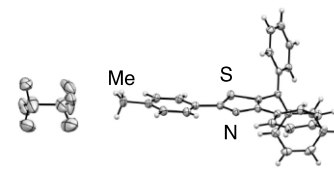


Figure 2 Ortep drawing of salt **12**

化合物 **12** の X 線構造解析の結果(図2)は、出発化合物である **11** (図1)と比較すると 2 位に結合したピリジニウム基とチアゾール環がより平面になっており、基底状態での共役系が拡張されていることを示唆していた。このことから吸収および蛍光スペクトルの長波長化も期待された。実際、**12** の最長極大吸収波長は、原料のそれに比べて 100 nm 以上長波長していた(テ

Table 4 Photophysical properties of **12** in a range of solvents.

| solvent                  | Et (30) | UV-vis                      |                 | fluorescence <sup>a</sup>  |                            | $F_{\text{Fab}}$ | Stokes shift<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) [nm] |
|--------------------------|---------|-----------------------------|-----------------|----------------------------|----------------------------|------------------|-------------------------------------------|
|                          |         | $\lambda_{\text{abs}}$ (nm) | $\log \epsilon$ | $\lambda_{\text{em}}$ (nm) | $\lambda_{\text{em}}$ (nm) |                  |                                           |
| acetone                  | 42.2    | 476                         | 4.01            | -                          | -                          | -                | -                                         |
| $\text{CH}_3\text{CN}$   | 45.6    | 476                         | 4.00            | -                          | -                          | -                | -                                         |
| THF                      | 37.4    | 478                         | 3.94            | 478                        | 663                        | 0.05             | 5838 [185]                                |
| MeOH                     | 55.4    | 482                         | 3.93            | -                          | -                          | -                | -                                         |
| $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | 40.7    | 526                         | 4.02            | 526                        | 711                        | 0.02             | 4947 [185]                                |
| 1,1,2,2-TCE              | 39.4    | 547                         | 4.07            | 549                        | 712                        | 0.03             | 4237 [165]                                |
| 1,2-DCE                  | 41.3    | 524                         | 4.25            | 523                        | 723                        | 0.02             | 5253 [199]                                |

a) Excited state excitation wavelengths. b) Absolute fluorescence quantum yield.

ープル4)。しかも極性の増大に伴うソルバトクロミズムではなくて、ハロゲン系溶媒特異的な長波長シフトが観測された。すなわち MeOH 中での吸収波長が 482 nm であるのに対して、塩化メチレン、1,2-テトラクロロエタンや、1,2-ジクロロメタン中では、それぞれ 520 nm より長波長に観測された。また蛍光発光はアセトンや MeOH 中では観測されなかった一方で、ハロゲン系溶媒では 710 nm 付近に蛍光強度は小さいものの発光が観測された。さらに **12** はハロゲン系溶媒に対してバイポクロミズム(図3)を示した。とりわけ塩化メチレンの蒸気にさらすと、黄色粉末だった **12** は 2 分以内に赤色に変化し、そこで蒸気を取り除くと、もとの黄色に戻った。一方で一晩蒸気にさらした場合には、粉末はかなり溶媒を吸収し、赤色のままであった。

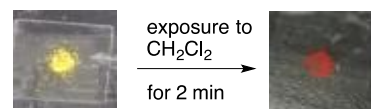


Figure 3 Vapochromism of **12**

## 2、5-アミノチアゾールからのラジカルアニオンの発生と性状の解明: 近赤外吸収

化合物 **8** のサイクリックボルタモグラムは可逆な一電子酸化波を示していたことからラジカルカチオン種の生成が示唆された。そのためここでは **8** の化学酸化による開殻種の発生とその性状を解明した。まず一電子酸化剤として NO[SbF<sub>6</sub>]ならびに MB を用いた。その結果、吸収スペクトルの変化から、前者では複雑な混合物を与えた一方で MB の添加では単一の化学種の生成が示唆された。

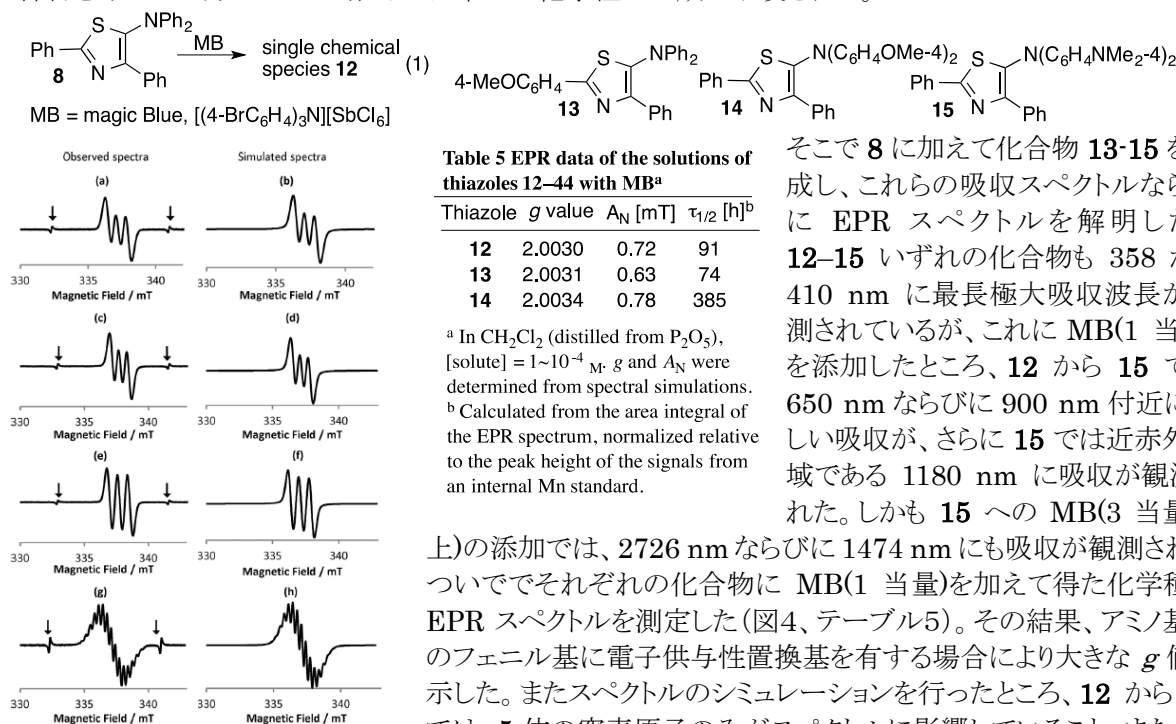


Figure 4 Observed EPR spectra for **12** (a), **13** (c), **14** (e), **15** (g) with 1 equivalent of MB; (b), (d), (f), and (h) are the corresponding simulated spectra. Signals marked with arrows in (a), (c), (e), and (g) represent the Mn<sup>2+</sup> marker.

の水素原子の成分も含まれていたことから不対電子はより広く非局在化していることが示唆された。

## 研究項目3(岐阜大学グループ)

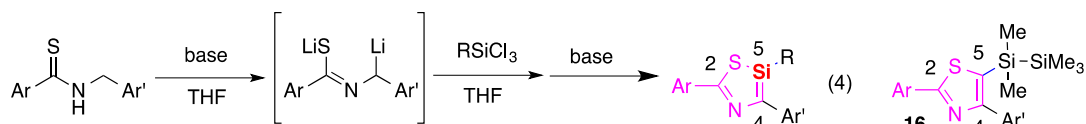
### ①研究のねらい

5-アミノカルコゲナゾールの環内にケイ素原子を組込むことで分子の HOMO-LUMO ギャップを縮小させること、イオン半径の大きな原子の組込みで固体状態での分子間相互作用の抑制により、より強い固体発光を期待した。

### ②研究実施方法

式1と同様の反応でチオホルムアミドに替えてトリクロロシランを加える反応を試みた(式4)。ケイ素上の置換基が H, Me, Ph いずれの場合も原料の二級チオアミドの消失は確認されたものの、反応は複雑な混合物を与えてしまい、目的化合物の合成・単離には至らなかったため実験は途中で中止した。





③採択当初の研究計画(全体研究計画書)に対する研究達成状況(§ 2. と関連します)と得られた成果

五員環内にイオン半径の大きなケイ素原子を組込む点が課題であったように思われる。それでもケイ素原子を初めとする周期表第三周期以降の元素を組込むことで HOMO-LUMO ギャップの縮小を期待した新しい特性を有する化合物群の創製というアイデアを生かすために、DFT 計算による化合物探索を行った。その結果、チアゾール 5 位アミノ基に替えてマルチシリル基を組込んだ、例えば**16**ではその部位が電子供与部位になる誘導体を設計できることが類推された。

#### 研究項目 4 (岐阜大学グループ)

##### ① 研究のねらい

芳香環内の C-H 結合の切断とそれに伴う芳香族置換基導入は、両論的な金属廃棄物を生じさせない反応の一つであるが、とりわけ複素環に連結した C-H 結合切断に伴う C-C 結合形成反応の開発は重要な課題の一つであった。そこでわれわれの 5-アミノアゾール合成へこの反応を達成すべく触媒探索を行った。さらに反応の有用性を示すために本反応で得られた化合物の有用化合物への変換も行った。

##### ②研究実施方法

アゾールが有する三つの炭素置換基に異なる置換基を組込むことで、特異な性質を有する化合物群を提供することが可能である。ただし従来法では、それぞれの位置に選択的に置換基を導入することが困難であった。そこでここでは 1-メチル 4,5 ジブromoイミダゾール **17** をモデル化合物に、**17** が持つ C-H ならびに C-Br 結合の選択的切断と官能基導入反応を開発した。まず始めに **17** の C-H 結合の切断とフェニル基導入を、遷移金属触媒を用いて行った (式 5)。

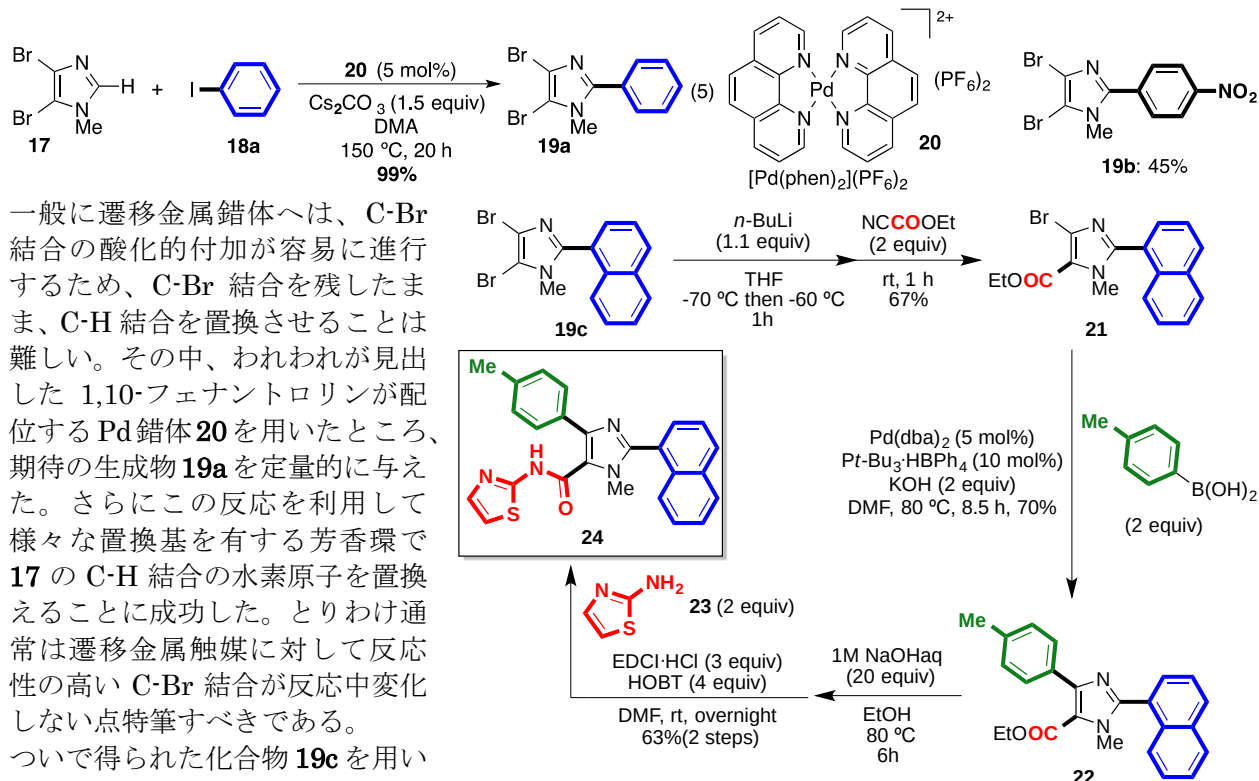


Figure 5

一般に遷移金属錯体へは、C-Br 結合の酸化的付加が容易に進行するため、C-Br 結合を残したまま、C-H 結合を置換させることは難しい。その中、われわれが見出した 1,10-フェナントロリンが配位する Pd 錯体 **20** を用いたところ、期待の生成物 **19a** を定量的に与えた。さらにこの反応を利用して様々な置換基を有する芳香環で **17** の C-H 結合の水素原子を置換えることに成功した。とりわけ通常は遷移金属触媒に対して反応性の高い C-Br 結合が反応中変化しない点特筆すべきである。

ついで得られた化合物 **19c** を用いて抗アレルギー特性を示す化合物 **24** を導いた。すなわち **19c** の 5 位ブromo基のリチオ化続くエトキシカルボニル化で **21** を調製した。さらに **21** の鈴木・宮浦カップリングで **22** を導き、**22** のエトキシカルボニル基の加水分解続くアミノ化で **24** への変換を達成した。

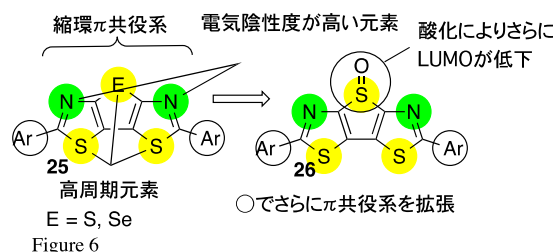


③採択当初の研究計画(全体研究計画書)に対する研究達成状況(§ 2. と関連します)と得られた成果  
 複素芳香環の C-H 結合の切断に伴う触媒的な C-C 結合形成反応という当初の目的が達成されている。とりわけ組込む芳香環は電子供与性、受容性どちらの置換基も持たせることができることが明らかになった。この成果がもとになって、既に記載の式2の反応開発へも至り、5-アミノチアゾール化合物ライブラリーを格段に拡張することができた。

## 研究項目 5-8 (岐阜大学グループ)

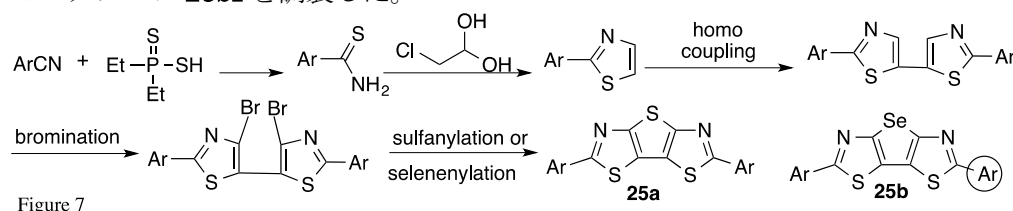
### ① 研究のねらい

電界効果トランジスタのための素子として利用するため、チアゾール環の組込みが LUMO の低下を引き起こすことを期待した様々な分子を設計し DFT 計算によって特性を評価し、チアゾール・カルコゲノフェン縮環型化合物 **24,25** (図 6) を標的とすべきであることが示唆されたためその合成と性状評価を行った。なお素子作成の要請が強かったため三年目以降に項目を追加したが、研究内容が拡散しすぎるため、途中で ACT-C プロジェクトからは切り離れた。



### ②研究実施方法

DFT 計算結果は、**24** (E = S)の LUMO は-2.11 eV であるのに対して、**26** のそれは-2.55 eV であった。また **24** の硫黄原子をセレン原子に置換えた化合物では、LUMO がさらに低下することもわかった。そこで図 7 に示す反応スキームに従って、チアゾールチオフェン **25aI**, **25aII** ならびにチアゾールセレンフェン **25bI** を調製した。



ついでそれらの薄膜の p 型 FET 特性を測定した (テーブル 6)。置換基として、フェニル基を持つ **25aI** のスピンコートによる薄膜は FET 特性を示し、 $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  程度のキャリア移動度を示した。溶解性の向上を期待してフェニル基のパラ位にオクチル基を置換させた化合物 **25aII** は成膜性がよくなり、同程度のキャリア移動度を示した。さらに、セレンを導入した **25bI** は、性能は低いながらもより再現性よく FET 特性を示した。すなわち、新たに設計したチアゾールチオフェン縮環骨格が、期待通り有機半導体材料に適用可能である初期の知見が得られた。一方、**25aI** および **25bI** は、FET 特性発現の閾値が正電圧側にあった。これは、置換基の影響による HOMO の向上により、より化合物が酸化されやすくなり、薄膜形成時の自発的なゲート電極との電子のやりとり、一部の化合物の酸化など、電位印可前の正孔の注入が示唆された。

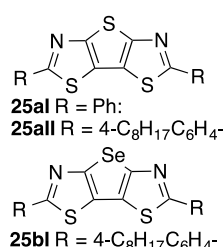
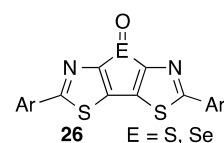


Table 6. FET characteristics of II, III, and IV

|              | Anneal temp. | $\mu/\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ | $V_{\text{th}}/\text{V}$ |
|--------------|--------------|-----------------------------------------------------------|--------------------------|
| <b>25aI</b>  | none         | $8.5 \times 10^{-4}$                                      | -40                      |
| <b>25aII</b> | 160          | $6.2 \times 10^{-4}$                                      | 24                       |
| <b>25bI</b>  | 100          | $7.8 \times 10^{-5}$                                      | 13                       |

### ③採択当初の研究計画(全体研究計画書)に対する研究達成状況(§ 2. と関連します)と得られた成果

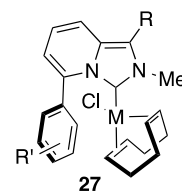
化合物を合成し FET 特性を評価したが、既存の化合物に比較して格段によい結果は得られなかった。それでも **25** を酸化して化合物 **26** も調製した。その結果、**26** (E=S)では、425 nm 付近に強い蛍光発光を示すことがわかった。しかも固体の化合物に応力をかけることでメカノクロミズムが発現したため、ACT-Cプロジェクトからは切り離れたが、より顕著なメカノクロミズムの発現を目指して、化合物合成と性状解明は継続中である。



## 研究項目 9 (岐阜大学グループ)

### ①研究のねらい

N-ヘテロ複素環のうち電子受容性を示しかつ軸不斉を有する化合物 **27** の合成と利用について三年目に追加項目としたが、研究内容が拡散しすぎるために途中で ACT-C プロジェクトからは切り離れた。



### ②研究実施方法

無置換イミダゾ[1,5-a]ピリジン **27** のハロゲン化、クロスカップリング反応で **27** の一位にアルキニルあるいはアリール置換基を導入し **28** を合成、**28** のイミニウム化を経て **29** として、10 種類のロジウム錯体を合成した。ついでイミダゾ[1,5-a]ピリジルカルベン配位子の電子受容能を見積るとともに、様々なタイプの水素化反応に対する触媒活性を確認した。その結果、**30** (0.5 mol%) が、ケトンに対するイソプロピルアルコールからの水素移動を高い効率で触媒することがわかった (式 6)。

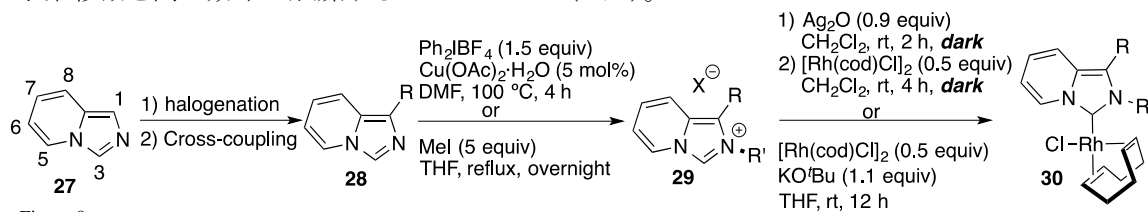
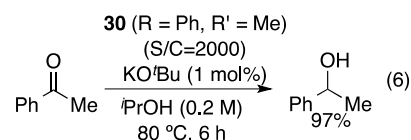


Figure 8

③採択当初の研究計画 (全体研究計画書) に対する研究達成状況 (§ 2. と関連します) と得られた成果

途中追加項目として、高い触媒活性を示す錯体 **30** を導くことに成功した。現在軸不斉光学活性錯体の合成と応用を目指した研究は継続中である。



## 研究項目 10 (岐阜大学グループ)

### ① 研究のねらい

蛍光発光 5-アミノチアゾールにルイス塩基性部位を組み込み、酸の添加による蛍光発光色の制御を目指した。

### ② 研究実施方法

5-アミノチアゾールには、ルイス塩基として作用できる窒素ならびに硫黄原子が含まれる。ただしチアゾール **8** に大過剰の酸を添加してもスペクトルの変化は観測されなかった。そこでルイス塩基であるピリジル基を組み込んだ **11** への酸の添加で、スペクトルの長波長化を期待した。それでも  $\text{CF}_3\text{COOH}$  を 3000 当量以上加えてもスペクトルの変化は観測されなかったが、 $\text{HCl}$  は 200 当量の添加でスペクトルの変化、すなわち 382 nm の吸収が減少し 465 nm に新たな吸収が現れた。これに伴い 472 nm の発光も減少、465 nm の励起では 580 nm に新たな発光も観測された (式 7)。

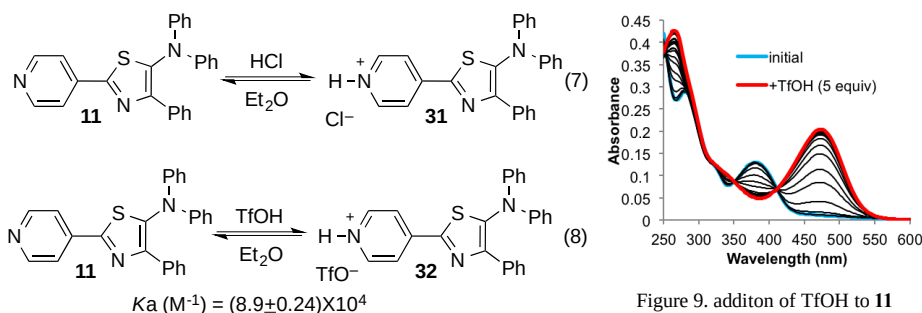


Figure 9. addition of TfOH to **11**

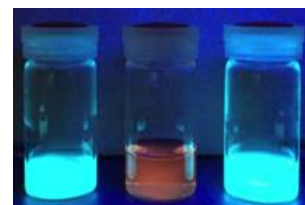


Figure 10. change of Fluorescence of addition of TfOH and  $\text{Et}_3\text{N}$  to **11**

さらに **11** のエーテル溶液にトリフルオロメタンスルホン酸 ( $\text{TfOH}$ ) を添加していくと、**11** では 382 nm に観測されていた最長極大吸収波長が小さくなり、代わって 474 nm に新しい吸収が、また 412 nm に等吸収点も観測された (式 8、図 9)。このことは **11** と酸とで 1:1 の錯体 **32** を形成していることを示唆している。この変化に伴い、蛍光発光波長も **11** では 472 nm (青色) であったのが **32** では 601 nm (赤色) にシフトしていた。また酸を添加した後、 $\text{Et}_3\text{N}$  を加えると **11** の発光色が再

現されることから式 8 は可逆である (図 1 0)。ただし **11** の量子収率が 0.80 であったのに対して、**32** のそれは 0.01 程度にまで減少した。

さらにルイス酸添加による吸収ならびに発光スペクトルも明らかにした (図 1 1)。たとえば **11** に対して  $B(C_6F_5)_3$  を添加すると、ブレンステッド酸を添加したときと同様の吸収スペクトル変化が観測され、等吸収点も 420 nm に観測されたことから、ここでも 1:1 錯体の形成が示唆された。蛍光発光も類似の変化を示し、480 nm に観測されていたそれが、2 当量の  $B(C_6F_5)_3$  の添加で黄色に変化した。しかも興味あることに 0.5 当量の添加では、白色に近い発光が観測された。これは系中に存在する **1** の発光の一部を 1:1 錯体が吸収して励起し、それによって生じる発光色 (黄色) と **1** の発光色 (青色) が混ざり合って白色を呈したものと考えることができる。

そこでより鮮やかな白色発光を達成するために、平衡定数の低下を狙ってピリジル環の 3,5 位にフェニル基を組込んだ **33** を使って同様の実験を行った (図 1 2)。その結果、**33** に対して 2.5 から 4.5 当量の  $B(C_6F_5)_3$  を添加することで、**33** と **12** の混合系でより白色に近い白色発光が達成できた。またこのことは色度図 (図 1 3) でも確認することができ、 $B(C_6F_5)_3$  の添加で、直線的に発光色が変化することがわかった。③採択当初の研究計画 (全体研究計画書) に対する研究達成状況 (§ 2. と関連します) と得られた成果

採択当初、光の三原色の組合せで白色発光の達成を目標としていた。ただし実際に三種類の化合物を混ぜ合わせて白色発光を実現するには、それぞれの化合物の当量比、励起波長と発光波長の関係など、様々な因子を最適化する必要がある。それに対してここでは、単一の蛍光発光化合物を酸と組合せるだけで、系中には二種類の蛍光発光化合物が生じ、それらが補色の関係である青色と黄色であることから白色発光を達成できた。

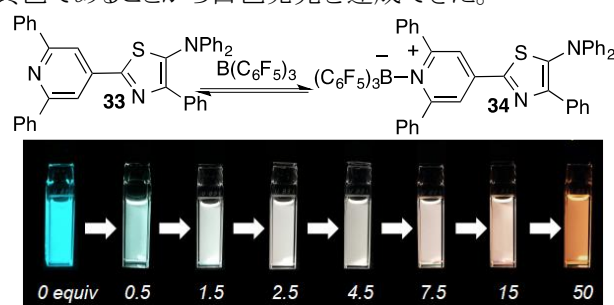


Figure 12 Addition of  $B(C_6F_5)_3$  to thiazole **33**

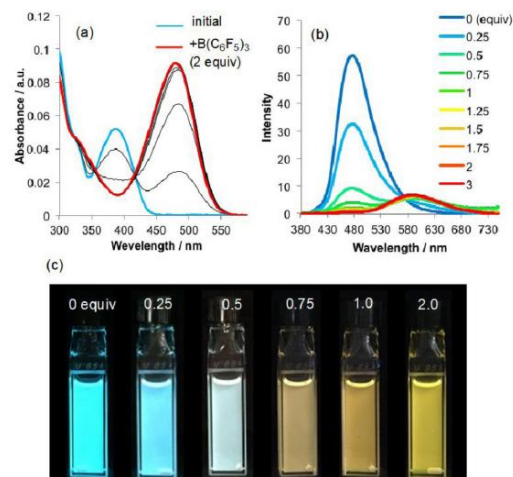


Figure 11 (a) UV-vis absorption spectroscopic titration of thiazole **11** with  $B(C_6F_5)_3$  (in toluene,  $c = 10^{-5}$  M). (b) Emission spectroscopic titration of thiazole **11** and  $B(C_6F_5)_3$  (in toluene,  $c = 10^{-5}$  M,  $I_{ex} = 387$  and 482 nm). (c) Photographic images of solutions of **11** that contain different concentrations of  $B(C_6F_5)_3$  in toluene under UV irradiation ( $I_{ex} = 365$  nm).

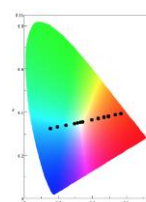


Figure 13 CIE

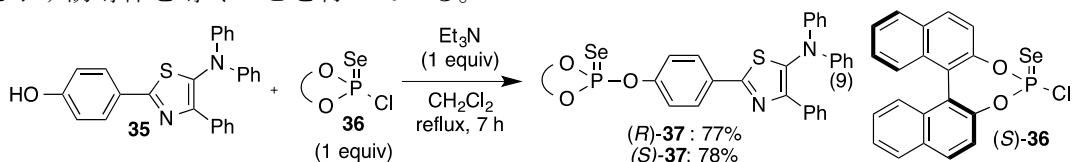
## 研究項目 1 1 (岐阜大学グループ)

### ①研究のねらい

円偏光発光を示す光学活性有機化合物は、3次元ディスプレイを初めとする様々な応用が期待される化合物群である。それらの多くはらせん構造のようなねじれた光学活性な骨格の繋がりを有している。そこでわれわれの5-アミノチアゾールに光学活性置換基を組込んだ発光化合物の合成を目指している。

### ②研究実施方法

まず式9に従って水酸基を有する5-アミノチアゾール**35**にビナフチル基を有するリン酸塩化物**36**を組み光学活性蛍光発光化合物**37**を調製した。さらに化合物**37**のセレン原子を酸素、硫黄原子さらには**37**を還元した三価リン化合物も調製し、これらの特性を解明し、より大きな異方性因子を示す誘導体を導くことを行っている。



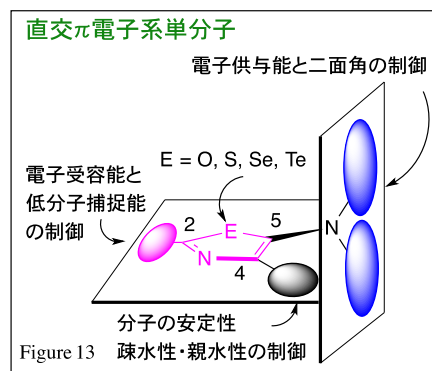
## 研究項目 1 2 (岐阜大学グループ) I

### ①研究のねらい

採択当初、化合物の概念図として図13を提案していた。すなわち電子受容部位である2位置換基と電子供与部位である5アミノ基部位がおおきくねじれたいわゆる直交 $\pi$ 電子系であること、また4位置換基が、分子のねじれ角を制御し、ここには分子の安定性の向上や、疎水性・親水性を制御する部位の導入も可能であると提案していた。ここではその全体像を実証し、最も最適な置換基の組合せの解明を目指している。

### ②研究実施方法

すでに記載の式1の反応で合成された多くの誘導体は、電子供与性と受容性に関する提案の概念を実証していたものの、4位置換基の役割については未解明であった。その中記載の式2の触媒反応では4位置換基は芳香族置換基である必要がないことを示していた。そこで最終年度には、この部分が水素である誘導体も調製し、アゾール骨格に導入すべき置換基様式のさらなる明確化が進行中である。



## § 6. 成果発表等

(1)原著論文発表 【国内(和文)誌 0 件、国際 (欧文) 誌 13 件】

1. Fumitoshi Shibahara, Shun-ichiro Kobayashi, Toshifumi Maruyama, and Toshiaki Murai, "Diastereo- and Regioselective Addition of Thioamide Dianions to Imines and Aziridines: Synthesis of *N*-Thioacyl-1,2-diamines and *N*-Thioacyl-1,3-diamines", *Chemistry European Journal*, Vol. 19, No. 1, pp. 304-313, 2013, (DOI: 10.1002/chem.201203470).
2. Toshiaki Murai, Eri Nagaya, Keitaro Miyahara, Fumitoshi Shibahara, Toshifumi Maruyama, "Synthesis and Characterization of Boron Complexes of Imidazo[1,5-*a*]pyridylalkylalcohols", *Chemistry Letters* vol. 42, No. 8, pp. 828-830, 2013, (DOI: 10.1246/cl.130274).
3. Fumitoshi Shibahara, Motomu Kanai, Eiji Yamaguchi, Akika Kamei, Takayuki Yamauchi, and Toshiaki Murai, "Copper-catalyzed C-H Bond Direct Chalcogenation of Aromatic Compounds Leading to Diaryl Sulfides, Selenides and Diselenides Using Elemental Sulfur and Selenium as Chalcogen Sources under Oxidative Conditions", *Chemistry an Asian Journal*, Vol. 9, No. 1, pp. 237-244, 2014, (DOI: 10.1002/asia.201300882).
4. Toshiaki Murai, Kirara Yamaguchi, Fumihiko Hori, and Toshifumi Maruyama, "Reaction of Selenoamide Dianions with Thio- and Selenoformamides Leading to the Formation of 5-Aminoselenazoles: Photophysical and Electrochemical Properties", *J. Org. Chem.*, Vol. 79, No. 11, pp 4930-4939, 2014, (DOI: 10.1021/jo500499g).
5. Takayuki Yamauchi, Fumitoshi Shibahara, Toshiaki Murai, "Facile Synthetic Method for Diverse Polyfunctionalized Imidazoles by Means of Pd-Catalyzed C-H Bond Arylation of *N*-Methyl-4,5-dibromoimidazole", *J. Org. Chem.* Vol. 79, No. 15, pp 7185-7192, 2014, (DOI: 10.1021/jo5013493).
6. Murai, T.; Nagaya, E.; Shibahara, F.; Maruyama, T.; Nakazawa, H. "Rhodium(I) and iridium(I) imidazo[1,5-*a*]pyridine-1-ylalkylalkoxy complexes: synthesis, characterization and application as catalysts for hydrosilylation of alkynes", *J. Organomet. Chem.*, Vol. 794, pp 76-80. 2015 (DOI: 10.1016/j.jorganchem.2015.05.045).
7. Yamaguchi, K.; Murai, T.; Hasegawa, S.; Miwa, S.; Kutsumizu, S.; Maruyama, T.; Sasamori, T.; Tokitoh, N., "5-*N*-Arylaminothiazoles as Highly Twisted Fluorescent Monocyclic Heterocycles: Synthesis and Characterization" *J. Org. Chem.*, Vol. 80, No. 13, pp 10742-10756, 2015, (DOI: 10.1021/acs.joc.5b01963).
8. Kirara Yamaguchi, Toshiaki Murai, Jing-Dong Guo, Takahiro Sasamori, and Norihiro Tokitoh "Acid-Responsive Absorption and Emission of 5-*N*- Arylaminothiazoles: Emission of White Light from a Single Fluorescent Dye and a Lewis Acid," *ChemistryOpen*, Vol. 5, pp. 434-438, 2016, (DOI: 10.1002/open.201600059).
9. Kirara Yamaguchi, Toshiaki Murai, Yuki Tsuchiya, Yohei Miwa, Shoichi Kutsumizu, Takahiro Sasamori, and Norihiro Tokitoh, "Pyridinium 5-Aminothiazoles: Specific Photophysical Properties and Vapochromism in Halogenated Solvents," *RSC Adv.*, Vol. 7, pp. 18132-18135, 2017, (DOI: 10.1039/c7ra01896g).
10. Kirara Yamaguchi, Toshiaki Murai, Shoichi Kutsumizu, Yohei Miwa, Masahiro Ebihara, Jing-Dong, Guo, and Norihiro Tokitoh, "Experimental and Theoretical Examination of the Radical Cations Obtained from the Chemical- and Electrochemical Oxidation of 5-Aminothiazoles," *ChemistryOpen*, Vol. 6, pp. 282-287, 2017, (DOI: 10.1002/open.201700016).
11. Toshiaki Murai, Kirara Yamaguchi, Teppei Hayano, Toshifumi Maruyama, Koji Kawai, Hayato Kawakami, Akira Yashita, " Synthesis and Photophysical Properties of 5-*N*-Arylamino-4-methylthiazoles Obtained from Direct C-H Arylations and Buchwald-Hartwig Aminations of 4-Methylthiazole," *Organometallics*, Vol. 36, pp. 2552-2558, 2017, (DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00128).
12. Yuma Koto, Fumitshi Shibahara, Toshiaki Murai, " Imidazo[1,5-*a*]pyridin-3-ylidenes as  $\pi$ -accepting carbene ligands: substituent effects on properties of *N*-heterocyclic carbenes," *Org. Biomol. Chem.*, Vol. 15 pp. 1810-1820, 2017 (DOI: 10.1039/c6ob02827f)
13. Toshiaki Murai, Hidenori Furukawa, Kirara Yamaguchi, "Synthesis and Photophysical Properties of 5-*N*-arylaminothiazoles with Sulfur-containing Groups on the Aromatic Ring at the 2-Position," *Heterocycles*, 2018 *in press* (DOI : 10.3987/COM-18-S(T)28).



(2)その他の著作物(総説、書籍など)

1. Fumitoshi Shibahara and Toshiaki Murai, "Direct C-H Bond Arylations of Heteroarenes Catalyzed by Palladium/Nitrogen-Based Ligand Complexes", *Asian Journal of Organic Chemistry*, Vol. 2, pp. 624-636, 2013, (DOI: 10.1002/ajoc.201300018).
2. 高田十志和, 村井利昭, 小川智, 佐藤総一編「現代有機硫黄化学」, 化学同人, 平成 26 年 3 月 26 日発刊.

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

① 招待講演 (国内会議 8 件、国際会議 17 件)

1. 村井利昭、チオカルボニル基を基軸とする反応開発・機能性分子創製、第 43 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、名古屋工業大学、平成 24 年 11 月 11 日
2. 村井利昭、Generation and Reactions of Thioamide Dianions from Secondary Thioamides with Thioformamides Leading to 5-Amino-2-Thiazolines and 5-Aminothiazoles、17<sup>th</sup> Malaysian Chemical Congress、クアラルンプール、平成 24 年 10 月 16 日
3. 村井利昭、Reaction of Thioamide Dianions with Thioformamides Leading to 5-Amino-2-Thiazolines and 5-Aminothiazoles、Cambodian Malaysian Chemical Conference、シェムリアップ、平成 24 年 10 月 20 日
4. 村井利昭、Thio- and Selenocarbonyls: From Fundamentals to Functional Molecules、Indian Institute of Chemical Technology セミナー、ハイドラバード、平成 24 年 11 月 21 日
5. 村井利昭、Thiocarbonyls: Key Compounds for New Reactions and Functional Molecules、Indian Institute of Science, Bangalore セミナー、バンガロール、平成 24 年 11 月 23 日
6. 村井利昭、Thio- and Selenocarbonyls: From Fundamentals to Functional Molecules、Jawaharlal Nehru Centre for Advanced Scientific Research セミナー、平成 24 年 11 月 26 日
7. Toshiaki Murai、Thiocarbonyls: Key Species for New Reactions and Functional Molecules、North Dakota State University、ファーゴ、米国、平成25年5月13日
8. Toshiaki Murai、Thiocarbonyls with Nitrogen-containing Substituents: Key Species for New Reactions and Functional Molecules、University of Colorado、ボルダー、米国、平成25年5月15日
9. Toshiaki Murai、New Aspects of Thiocarbonyls Directed to Fluorescent Molecules、TexSyn-1 Symposium、University of Texas、オースチン、米国、平成 25 年 5 月 17 日
10. 村井利昭、ヘテロ原子置換チオカルボニル: 新反応・新機能性化合物へのプラットフォーム、京都大学工学研究科特別セミナー、京都大学桂、平成 25 年 5 月 29 日
11. Toshiaki Murai、New Aspects of Selenocarbonyls with Heteroatom-containing Substituents、The 12<sup>th</sup> International Conference of the Chemistry of Selenium and Tellurium、カーディフ、英国、PL10(基調講演)、平成25年7月26日
12. Toshiaki Murai、Thiocarbonyl compounds with Nitrogen- and Oxygen-containing Substituents: Key Species for New Reactions and Functional Molecules、8<sup>th</sup> International Symposium on Selected Problems of Chemistry of Acyclic and Cyclic Heteroorganic Compounds、チェーストホーバ、ポーランド、平成25年11月14日
13. Toshiaki Murai、Optically Active Phosphoroselenoic Acid Derivatives Bearing a 1,1'-Bi-2-naphthyl Group as New Chiral Molecular Tools、XVI International Symposium "Advances in the Chemistry of Heteroorganic Compounds"、ウッジ、ポーランド、平成25年11月15日
14. 村井利昭、チオカルボニル: 反応開発から蛍光発光化合物へ、東海コンファレンス 2013 in 岐阜、岐阜大学、平成25年12月25日
15. 村井利昭、カルコゲノカルボニルに端を発した反応開発・機能性分子創製、第 285 回化学科コロキウム、城西大学、坂戸、埼玉、平成26年1月24日
16. 村井利昭、チオカルボニルに端を発する反応開発・機能性分子創製、第 6 回触媒化学融合研究センター講演会、産総研、つくば、茨城、平成26年1月31日
17. 村井利昭、含カルコゲン二重結合を基軸とする反応開発・分子創成、名古屋大学講演会、名古屋、平成 26 年5月9日

18. Toshiaki Murai, Nitrogen-containing Heterocycles: Syntheses Based on Thiocarbonyls and Photophysical Properties, Korean Research Institute of Chemical Technology、講演会、テジョン、韓国、平成 26 年 5 月 23 日
19. Toshiaki Murai, Thioamides: Key Species for New Reactions and Functional Molecules, 18<sup>th</sup> Malaysian International Chemical Congress、クアラルンプール、マレーシア、平成 26 年 11 月 4 日
20. Toshiaki Murai, Thioamides: A Platform for New Reactions and Functional Molecules, Queen's University、セミナー、キングストン、カナダ、平成 27 年 1 月 9 日
21. Toshiaki Murai, Thioamides: A Platform for New Reactions and Functional Molecules, University of Toronto、セミナー、トロント、カナダ、平成 27 年 1 月 12 日
22. Toshiaki Murai, Synthesis and Properties of Selenocarbonyls Substituted with heteroatom-Containing Substituents, 11<sup>th</sup> International Conference on Heteroatom Chemistry、フランス、平成 27 年 6 月 16 日
23. 村井利昭、チオカルボニルを端緒とする新反応から白色発光へ、第 3 回次世代の有機化学・広島シンポジウム、東広島、平成 28 年 10 月 7 日
24. Toshiaki Murai, Thiocarbonyls: Key Functional Groups to New Reactions and Molecular Fluorescence, International Symposium of Pure and Applied Chemistry 2016, Kuching, Sarawak, Malaysia 平成 28 年 8 月 16 日
25. 村井利昭、典型元素が関わる予期せぬ反応挙動を端緒とした新反応・新規機能性分子の開発、第 3 回岡山理香大学プロジェクト研究推進事業講演会、岡山、平成 30 年 3 月 2 日

口頭発表 (国内会議 28 件、国際会議 2 件)

1. 宮原啓太郎、永治枝里、芝原文利、村井利昭、水酸基を有するイミダゾ[1,5-*a*]ピリジン の合成、及び *N,O* キレート型ホウ素錯体の合成、日本化学会第 93 春季年会、南草津、平成 25 年 3 月 22 日
2. 山口きらら、堀文彦、村井利昭、5-アリアルアミノチアゾールの 2 位および 5 位置換基と光物性の解明、日本化学会第 93 春季年会、南草津、平成 25 年 3 月 23 日
3. 山内貴之、芝原文利、村井利昭、Pd 触媒を用いる 2-エチニルチオアニソールのアリアル化環化反応による多置換ベンゾチオフエン合成、日本化学会第 93 春季年会、南草津、平成 25 年 3 月 23 日
4. 田中康寛、芝原文利、村井利昭、4-ブロモイミダゾール誘導体の C2 位選択的 direct 酸化的アルキニル化反応の開発、日本化学会第 93 春季年会、南草津、平成 25 年 3 月 23 日
5. 河戸勇磨、芝原文利、村井利昭、種々のイミダゾ[1,5-*a*]ピリジンカルベン の合成と応用、日本化学会第 93 春季年会、南草津、平成 25 年 3 月 24 日
6. 山内 貴之・芝原文利・村井利昭、One-Pot Synthesis of Triarylated Azoles via Palladium-Catalyzed Direct C-H Bond Arylations, 3<sup>rd</sup> International Symposium on Molecular Activation、スティムボートスプリングス、コロラド、米国、平成25年7月27日
7. 山口きらら・堀文彦・村井利昭、チオおよびセレンアミドジアニオンを経由した 5-アミノカルコゲナゾールの合成と性状の解明、第 40 回有機典型元素化学討論会、近畿大学、東大阪、平成25年12月6日
8. 山内貴之・芝原文利・村井利昭、臭素を保護基としたアゾール類の炭素-水素結合選択的アリアル化反応、日本化学会第 94 回春季年会、名古屋大学、名古屋、平成26年3月26日
9. 長谷川早紀・山口きらら・村井利昭、チオアミドジアニオンを経由した 4 位に様々な芳香族置換基を持つチアゾール誘導体の合成と光物性、日本化学会第 94 回春季年会、名古屋大学、名古屋、平成26年3月26日
10. 山口きらら・村井利昭、2 位に複素環を有する 5-アミノチアおよびセレナゾールの合成と物性の解明、日本化学会第94回春季年会、名古屋大学、名古屋、平成26年3月26日
11. 青木 達哉・河戸 勇磨・芝原 文利・村井 利昭、1,3,5-トリアリアル化イミダゾ[1,5-*a*]ピリジンの合成と蛍光発光、日本化学会第 94 回春季年会、名古屋大学、名古屋、平成26年3月28日
12. 河戸勇磨・芝原文利・村井利昭、種々のイミダゾ[1,5-*a*]ピリジンカルベンの合成と応用、日本化学会第 94回春季年会、名古屋大学、名古屋、平成26年3月28日
13. 山口きらら・村井利昭、5-アミノチアおよびセレナゾールの系統的性状解明、第 44 回複素環化学討論会、札幌、平成 26 年 9 月 11 日
14. 山内貴之・芝原文利・村井利昭、Direct Arylation of Thiocarbonylated Arenes by Using Pd-Phenanthroline Complexes、第 61 回有機金属化学討論会、福岡、平成 26 年 9 月 23 日
15. 長谷川早紀・山口きらら・村井利昭、4 位に様々な置換基を有する 5-アミノチアゾール誘導体の合成と



- 性状の解明、第 41 回有機典型元素化学討論会、平成 26 年 11 月 27 日
16. 山内貴之・芝原文利・村井利昭、Pd-フェナントロリン錯体を用いるカルコゲノカルボニル化合物の直接アリール化、第 45 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、平成 26 年 11 月 29 日
  17. 横江祐馬・山内貴之・芝原文利・村井利昭、2-ブロモ-N-メチルイミダゾールの炭素-水素結合選択的アリール化反応、日本化学会第 95 春季年会、千葉、平成 27 年 3 月 26 日
  18. Takayuki Yamauchi, Fumitoshi Shibahara, Toshiaki Murai, Palladium-catalyzed direct arylation of thiocarbonylated heteroarenes、日本化学会第 95 春季年会、千葉、平成 27 年 3 月 26 日
  19. 河合泰弘・加賀重祥・芝原文利・村井利昭、チエノ[2,3-d:5,4-d']ビスチアゾール 4-オキシドの合成と物性評価、日本化学会第 95 春季年会、千葉、平成 27 年 3 月 27 日
  20. Kirara Yamaguchi, Toshiaki Murai, Synthesis and Properties of Highly Twisted 5-Arylamino Thiazoles、日本化学会第 95 春季年会、千葉、平成 27 年 3 月 29 日
  21. Kirara Yamaguchi, Toshiaki Murai, Synthesis and Photophysical Properties of 5-Arylamino-Thia- and Selenazoles、11th International Conference on Heteroatom Chemistry、フランス、平成 27 年 6 月 15 日
  22. 河戸勇磨・芝原文利・村井利昭、1-アリールイミダゾ[1,5-a]ピリジンカルベンを配位子とした遷移金属錯体、第 62 回有機金属化学討論会、大阪、平成 27 年 9 月 8 日
  23. 山口きらら・村井利昭、マルチクロミズムを示す 5-アミノチアゾールの合成と発光挙動の解明、第 26 回基礎有機化学討論会、名古屋、平成 27 年 12 月 3 日
  24. 古川英憲・山口きらら・村井利昭、含硫黄置換基を有する 5-アミノチアゾールの合成と物性の解明、第 96 春季年会、京田辺、平成 28 年 3 月 25 日
  25. 中島直登・山口きらら・村井利昭、2 位芳香族パラ位のメキシ基の変換反応を経た新規な 5-アミノチアゾールの合成と性質、第 96 春季年会、京田辺、平成 28 年 3 月 25 日
  26. 山口きらら・村井利昭、特異な光物性を示す 5-アミノカルコゲナゾールの系統的性状解明、第 96 春季年会、京田辺、平成 28 年 3 月 25 日
  27. 山口きらら・村井利昭、5-アミノチアゾールを基軸とする感応性化学種の発生と特性の解明、第 43 回有機典型元素化学討論会、仙台、平成 28 年 12 月 9 日
  28. 山口きらら・村井利昭、5-アミノチアゾール：外部刺激および環境による光物性の変化、日本化学会第 96 回春季年会、日吉、平成 29 年 3 月 17 日
  29. 土屋有希・山口きらら・村井利昭、2-(3-ピリジル)-5-アミノチアゾールおよびそのメチル化体の合成と物性、日本化学会第 96 回春季年会、日吉、平成 29 年 3 月 18 日
  30. 中津雄太・山口きらら・村井利昭、4 および 5 位に異なる置換基を有する 5-アミノチアゾール：合成と物性の解明、日本化学会第 96 回春季年会、日吉、平成 29 年 3 月 18 日

② ポスター発表 (国内会議 16 件、国際会議 8 件)

1. 山口きらら・堀文彦・村井利昭、チオアミドジアニオンのチオホルムアミドへの付加を経由した 5-アミノチアゾールの合成と性状、第 39 回有機典型元素化学討論会、盛岡、平成 24 年 12 月 7 日
2. 長谷川早紀・山口きらら・堀文彦・村井利昭、4 位に様々な置換基を導入した 5-アリール アミノチアゾールの合成と光物性の解明、日本化学会第 93 春季年会、南草津、平成 25 年 3 月 24 日
3. 白木敬大・芝原文利・村井利昭、連続的な炭素-水素結合直接官能基化反応 による 3-アルキニル-1-アリールイミダゾ [1,5-a]ピリジンの合成、日本化学会第 93 春季年会、南草津、平成 25 年 3 月 24 日
4. 二村公貴・芝原文利・村井利昭、2,6-ジフェニルチエノ[2,3-d:5,4-d']ビスチアゾールの合成と物性、日本化学会第 93 春季年会、南草津、平成 25 年 3 月 24 日
5. 山口きらら・堀 文彦・村井利昭、Generation and Reaction of Selenoamide Dianions with Thio- and Selenoformamides Leading to 5-Amino-2-selenazoles and -selenazoles and Their Properties、The 12<sup>th</sup> International Conference of the Chemistry of Selenium and Tellurium、カーディフ、英国、平成25年7月23日
6. 山内貴之・芝原文利・村井利昭、One-pot Sequential Multiple Direct Arylation of Azoles By Using Pd-phenanthroline Complexes、17th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis、フォートコリンズ、コロラド、平成 25 年 7 月 29 日
7. 芝原文利・山口英士・山内貴之・村井利昭、Direct C-H Arylation Catalyzed by

- Palladium-Nitrogen-based Ligands Toward Straightforward Synthesis of Polyarylated Azoles, 17th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis, フォートコリンズ、コロラド、平成25年7月29日
8. 山口きらら・堀 文彦・村井利昭、Synthesis of 5-Amino Thia- and Selenazoles using Thio- and Selenoamide Dianions, The 10<sup>th</sup> International Symposium on Carbanion Chemistry, 同志社大学、京都、平成25年9月24日
  9. 河戸勇磨、芝原文利、村井利昭、Synthesis and Applications of Various Imidazo[1,5-a]pyridine Carbenes, The Eight International Symposium on Integrated Synthesis, 奈良、平成25年11月30日
  10. 山内貴之・芝原文利・村井利昭、触媒的 S-C(sp<sup>3</sup>)結合の切断を伴う 2-エチニルチオアルキルベンゼンのアリール化環化反応、第3回 CSJ 化学フェスタ 2013、東京、平成25年10月22日
  11. 横江祐馬・山内貴之・芝原文利・村井利昭、2-ブロモ-N-メチルイミダゾールの炭素-水素結合選択的アリール化反応、日本化学会第94回春季年会、名古屋大学、名古屋、平成26年3月26日
  12. 武藤なつ美・山口 きらら・村井利昭、様々な置換基を有する N-ベンジルチオアミドの合成とチオアミドジアニオンの発生、日本化学会第94回春季年会、名古屋大学、名古屋、平成26年3月28日
  13. Fumitoshi Shibahara, Takayuki Yamauchi, Eiji Yamaguchi, Toshiaki Murai, Direct C-H Bond Arylation Catalyzed by Palladium-Nitrogen-based Ligands: Development and Applications, XXVI International Conference on Organometallic Chemistry, 札幌、平成 26 年 7 月 14 日
  14. Yuma Koto, Fumitoshi Shibahara, Toshiaki Murai, Substituent Effects on Imidazo[1,5-a]pyridine Carbenes, XXVI International Conference on Organometallic Chemistry, 札幌、平成 26 年 7 月 15 日
  13. 酒井佑輔・青木達哉・芝原文利・村井利昭、1,3,5-置換イミダゾ[1,5-a]ピリジンの合成と物性、第95春季年会、千葉、平成 27 年 3 月 28 日
  14. 加賀重祥・河合泰弘・芝原文利・村井利昭、長鎖アルキル基をもつチアゾール・チオフエン縮環化合物の合成と物性評価、第95春季年会、千葉、平成 27 年 3 月 28 日
  15. 中島直登・山口きらら・長谷川早紀・村井利昭、2 位に様々な置換基を有する 5-アミノチアゾールの合成と物性の解明、第95春季年会、千葉、平成 27 年 3 月 28 日
  16. 宗宮伸弥・宮原啓太郎・村井利昭、o-ヒドロキシフェニル基を組んだイミダゾ[1,5-a]ピリジンの合成と錯体合成、第95春季年会、千葉、平成 27 年 3 月 28 日
  17. 早野哲平・山内貴之・芝原文利・村井利昭、N-置換ブロモ化イミダゾールの炭素-水素選択的アリール化とその応用、第95春季年会、千葉、平成 27 年 3 月 28 日
  18. 中島直登・山口きらら・村井利昭、2 位に様々な置換基を有する 5-アミノチアゾールの合成と物性の解明、第 45 回複素環化学討論会、東京、平成 27 年 11 月 19 日
  19. 山口きらら・村井利昭、5-アミノカルコゲナゾールのライブラリー合成とその物性の解明、第 42 回有機典型元素化学討論会、名古屋、平成 27 年 12 月 2 日
  20. Kirara Yamaguchi, Toshiaki Murai, 5-Aminoselenazoles: Synthesis, Photophysical and Electrochemical Properties, 13<sup>th</sup> International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium, 長良川国際会議場、平成 28 年 5 月 26 日
  21. 古川英憲、山口きらら、村井利昭、2 位芳香環に硫黄官能基を持つ 5-アミノチアゾールの合成と物性、第 47 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、豊橋、平成 28 年 11 月 6 日
  22. 中島直登・山口きらら・村井利昭、キラリティーを有する 5-アミノチアゾールの合成と性状の解明、第47回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、豊橋、平成 28 年 11 月 6 日
  23. 高木北斗・中島直登・古川英憲・山口きらら・村井利昭、様々な典型元素を組み込んだ 5-アミノチアゾールの合成、日本化学会第 96 回春季年会、日吉、平成 29 年 3 月 18 日
  24. 中津雄太・土屋有希・山口きらら・村井利昭、反応性部位を有する 2-ピリジル-5-アミノチアゾール：合成と物性及び、錯体合成、第48回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、岐阜、平成 30 年 11 月 11 日

(4)知財出願

① 国内出願 (1件)

1. 芳香族アミン化合物の製造方法と新規な芳香族アミン化合物および蛍光発光材料と紫外線吸収

剤、発明者：村井利昭、川上隼人、矢下亜紀良、河合功治、出願人：国立大学法人岐阜大学、ミヨシ油脂株式会社、平成 29 年 2 月 8 日、特願 2017-021522

② 海外出願 (0件)

③ その他の知的財産権

(他に記載すべき知的財産権があれば記入してください。(実用新案 意匠 プログラム著作権 等))

(5)受賞・報道等

①受賞

1. 山内貴之 (博士 1 年)、CSJ Presentation Award 2013 for Excellent Research 「第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013」 優秀ポスター発表賞、日本化学会、平成 25 年 11 月 11 日
2. 山口きらら (修士 2 年)、第 40 回有機典型元素化学討論会 優秀講演賞、平成 25 年 12 月 7 日
3. 山口きらら (修士 2 年)、日本化学会東海支部支部長賞、平成 26 年 3 月 25 日
4. 河戸勇磨 (博士 1 年)、XXVI International Conference on Organometallic Chemistry, Student Poster Prize、平成 26 年 7 月 18 日
5. 長谷川早紀 (修士 2 年)、第 41 回有機典型元素化学討論会優秀講演賞、平成 26 年 11 月 29 日
6. 芝原文利 (准教授)、有機合成化学協会有機合成化学奨励賞、平成 27 年 2 月 19 日
7. 山口きらら (博士 2 年)、国際ソロプチミスト岐阜賞、平成 27 年 3 月吉日
8. 山口きらら (博士 2 年)、有機反応若手の会、優秀ポスター賞、平成 27 年 7 月 31 日
9. 村井利昭、第 67 回岐阜新聞大賞、平成 29 年 2 月 11 日
10. 山口きらら (博士 3 年)、平成 29 年度岐阜大学大学院工学研究科長賞、平成 29 年 3 月 25 日
11. 土屋有希 (4 年生)、平成 29 年度岐阜大学学長賞、平成 29 年 3 月 25 日
12. 吉原万理 (4 年生)、日本化学会東海支部支部長賞、平成 29 年 3 月 25 日

②マスコミ(新聞・TV等)報道(プレス発表をした場合にはその概要も記入してください。)

1. ワイリー・サイエンスカフェ(web サイト)「日本発の論文が ACIE・AJOC で 8 月の最多アクセス論文となる (微生物化学研究所・柴崎研、岐阜大・村井研)、平成 25 年 9 月 19 日
2. 岐阜大学、科学技術振興機構からのプレスリリース「多彩な蛍光を発することができる単一分子有機化合物を開発」

概要:岐阜大学 工学部 化学・生命工学科 村井 利昭 教授らの研究グループは液中の pH に依存して蛍光色に変化する蛍光物質を開発し、研究成果が論文誌「ChemistryOpen」オンライン版に 2016 年 8 月 2 日付で掲載されたこと。その内容は、色の源には様々な物質(元素や化合物)が関与していますが、これまでの常識では、ある物質が発現できる色は、少しの例外を除いて、一つであると信じられてきたのに対して、自身の研究グループが合成に成功した低分子の蛍光化合物では、酸と反応すると発現する色に変化することが突き止められたこと。さらに、pH を変えることで単一の有機化合物による多彩な蛍光色や、村井教授らが開発した硫黄原子・窒素原子を組み込んだ新たな低分子有機化合物(アミノチアゾール)が塩基として作用し、酸を加えることで、単一分子による多彩な色の蛍光、塩基と酸の当量比の微調整により白色発光も実現していること。本研究は、岐阜大学と京都大学との共同研究で、科学技術振興機構(JST)の戦略的創造研究推進事業先導的物質変換領域(ACT-C)および日本学術振興会(JSPS)研究費助成事業「新学術領域研究」の一環として行われたことが掲載されている。

3. 日経産業新聞、「発光色 調整できる化合物」、平成 28 年 8 月 10 日
4. Chemistry View, 村井教授へのインタビュー記事「New Concepts for White-Light Emission」平成 28 年 9 月 6 日
5. Chem-Station、第 55 回スポットライトリサーチ、山口きららインタビュー「多彩な蛍光を発する単一分子有機化合物をつくる」平成 28 年 8 月 23 日
6. ワイリー・サイエンスカフェ(web サイト)「岐阜大学・村井教授らの論文が ChemistryOpen 誌の月間最多アクセス論文に(2016 年 10 月 9)」、平成 28 年 11 月 14 日
7. 岐阜新聞、「第 67 回岐阜新聞大賞受賞者 輝く功績」、平成 29 年 2 月 2 日
8. 中部経済新聞、「大きくねじれた分子」、平成 29 年 3 月 28 日

### ③その他

#### (6)成果展開事例

##### ①実用化に向けての展開

- ・ ミヨシ油脂共同出願した特許(特願 2017-021522) をもとに、秘密保持契約を締結して、藤枝先生(立命館大学)にサンプル提供を行っている。

##### ② 社会還元的な展開活動

- ・ 本研究成果をインターネット(URL: <http://www.gifu-u.ac.jp/about/publication/glg/murai.html>)で岐阜大学、グローバルレクチャー「Successful control of fluorescent color」として公開し、一般に情報提供している。
- ・ 岐阜大学広報誌「岐大のいぶき 34 号」の中の、「岐大で生まれるもの。最先端研究の現場」で「多彩な蛍光を発するユニークな有機化合物を発見。出会いが拓く新物質科学」([https://www.gifu-u.ac.jp/about/publication/publications/back\\_ibuki/34/p12-p13.pdf](https://www.gifu-u.ac.jp/about/publication/publications/back_ibuki/34/p12-p13.pdf))として紹介されている。

## § 7. 研究期間中の活動

### (2) 主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

| 年月日                    | 名称                  | 場所              | 参加人数  | 概要                                          |
|------------------------|---------------------|-----------------|-------|---------------------------------------------|
| 平成 25 年 10 月 17-19 日   | 第 43 回複素環化学討論会      | 長良川国際会議場        | 400 人 | π 電子系さらには複雑な分子骨格を有する複素環化合物の新合成・物性の解明に関する討論  |
| 平成 25 年 10 月 22 日      | 模擬講義                | 滋賀県立守山高等学校      | 20 人  | 高校 2 年生を対象「色香・情報を分子がつくる」という題目で、講義を行った。      |
| 平成 25 年 12 月 12 日      | 模擬講義                | 名古屋市立桜台高等学校     | 25 人  | 高校 2 年生を対象「色香・情報を分子がつくる」という題目で、講義を行った。      |
| 平成 26 年 6 月 25 日       | 有機合成化学セミナー          | 岐阜大学工学部 103 教室  | 70 人  | 学術交流(Thomas Wirth 教授を招聘し、招待講演を行っていただいた。)    |
| 平成 26 年 7 月 1,3 日      | チーム内ミーティング<br>(非公開) | 岐阜大学            | 20 人  | 研究進捗報告のためのミーティング                            |
| 平成 26 年 7 月 23 日       | 有機合成化学セミナー          | 岐阜大学工学部 103 教室  | 60 人  | 学術交流(羽村季之教授を招聘し、招待講演を行っていただいた。)             |
| 平成 26 年 11 月 19 日      | 有機合成化学セミナー          | 岐阜大学工学部 103 教室  | 90 人  | 学術交流(Tomislav Rovis 教授を招聘し、招待講演を行っていただいた。)  |
| 平成 26 年 12 月 8 日       | 有機合成化学セミナー          | 岐阜大学工学部 103 教室  | 60 人  | 学術交流(坂井教郎准教授を招聘し、招待講演を行っていただいた。)            |
| 平成 26 年 12 月 22 日      | チーム内ミーティング<br>(非公開) | 岐阜大学            | 20 人  | 研究進捗報告のためのミーティング                            |
| 平成 27 年 4 月 3 日        | 有機合成化学セミナー          | 岐阜大学工学部 第一会議室   | 80 人  | 学術交流(Bhisma K. Patel 教授を招聘し、講演を行っていただいた。)   |
| 平成 27 年 4 月 20 日       | 化学セミナー              | 岐阜大学工学部 105 番教室 | 65 人  | 学術交流(F. Ekkehardt Hahn 教授を招聘し、講演を行っていただいた。) |
| 平成 27 年 7 月 6,7,9,10 日 | チーム内ミーティング<br>(非公開) | 岐阜大学            | 24 人  | 研究進捗報告のためのミーティング                            |
| 平成 27 年 10 月 16 日      | 化学セミナー              | 岐阜大学工学部 103 番教室 | 60 人  | 学術交流(Eric Rivard 教授を招聘し、講演を行っていただいた。)       |
| 平成 27 年 12 月 28 日      | チーム内ミーティング<br>(非公開) | 岐阜大学            | 24 人  | 研究進捗報告のためのミーティング                            |
| 平成 28 年 4 月 15 日       | 化学セミナー              | 岐阜大学            | 80 人  | 学術交流(T. Y. Luh 先生講演会)ラダーファンに関する講演会を開催       |
| 平成 28 年 5 月 10 日       | G. Mugesh 先生講演会     | 岐阜薬科大学          | 160 人 | 含セレン化合物の生理活性に関する講演会を開催                      |

|                          |                        |                |       |                                                                                         |
|--------------------------|------------------------|----------------|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| 平成 28 年 5 月 23 日～27 日    | 第 13 回テレン・テルル 化学国際会議   | 長良川国際 会議場(岐 阜) | 226 人 | セレン・テルルが関わる合成化学, 無機化学、生化学に関する講演と情 報交換(特別講演1人、基調講演 7 人、招待講演 20 人、口頭発表 21 人、ポスター発表 124 件) |
| 平成 28 年 7 月 7 日          | チーム内ミーティング (非公開)       | 岐阜大学           | 23 人  | 研究進捗報告のためのミーティング                                                                        |
| 平成 28 年 12 月 26 日        | チーム内ミーティング (非公開)       | 岐阜大学           | 23 人  | 研究進捗報告のためのミーティング                                                                        |
| 平成 29 年 8 月 7 日          | チーム内ミーティング (非公開)       | 岐阜大学           | 20 人  | 研究進捗報告のためのミーティング                                                                        |
| 平成 29 年 8 月 31 日～9 月 2 日 | 典型元素化学セミナー (非公開)       | ホテルパー ク(岐阜)    | 30 人  | 典型元素化合物が関わる新規化合 物やその特徴、新反応に関する情 報交換会                                                    |
| 平成 29 年 11 月 24 日        | Dr. Julien Massue 講 演会 | 岐阜大学           | 50 人  | 励起状態プロトン移動に伴う蛍光発 光化合物に関する講演会                                                            |
| 平成 29 年 12 月 25 日        | チーム内ミーティング (非公開)       | 岐阜大学           | 20 人  | 研究進捗報告のためのミーティング                                                                        |