

令和元年6月14日現在

機関番号：35302

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K17874

研究課題名(和文)アントラセン骨格を組み込んだ含窒素大環状化合物の合成と酸化還元挙動の解明

研究課題名(英文) Synthesis of novel nitrogen-containing macrocycles incorporating anthracene units, and elucidation of their redox behavior

研究代表者

岩永 哲夫 (Iwanaga, Tetsuo)

岡山理科大学・理学部・准教授

研究者番号：40454805

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：電子豊富なパイ電子系ユニットを組み込んだ剛直な大環状分子は、興味深い電子的特性と酸化挙動を示す。本研究では、窒素を含んだパイ電子系を有する大環状分子の効率合成とそれらの酸化還元挙動の解明について研究を進めた。アントリレンユニットの様々な置換位置を窒素で連結した大環状分子の合成に成功し、酸化種の電子的特性を電子スペクトルとDFT計算により明らかにした。特に9,10-アントリレンユニットを組み込んだ含窒素大環状分子が構造的な要因で特異的な電子物性を引き出すことができた。本研究課題を進めることで、アントラセンの構造的特徴を活かした新たな大環状分子デザインを確立することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発した含窒素大環状分子は、適切な置換位置で連結したアントラセン骨格を組み込むことで新奇な電子構造を発現することを見出した。アントラセン骨格の構造的な効果に基づく分子設計は、これまで主流であったパイ電子系の拡張による電子物性の発現とは異なり、従来にないアントラセン骨格の利用法として新しい分子構造と電子物性を引き出すことができた。今後、これらの分子設計指針を利用することで電子豊富な分子系の構築とそれらを利用した電荷とスピンを制御・利用するスピンエレクトロニクス分野や高いドナー性を利用した正孔輸送材料など有機機能性材料の開発などへ大きな波及効果があると考えられる。

研究成果の概要(英文)：The rigid macrocyclic compounds incorporating electron-rich pi-electron units exhibit interesting electronic properties and oxidation behaviors. In this study, we have developed the efficient synthesis of nitrogen-containing macrocycles and elucidated their redox behavior. We succeeded in the synthesis of the various macrocycles that differed in substitution positions of the anthrylene unit linked by nitrogen, and the electronic properties of the oxidized species were determined by the electronic spectra and DFT calculation. In particular, the nitrogen-containing macrocycles incorporating 9,10-anthrylene units exhibited specific electronic properties due to their structural factors. We have established the novel macrocyclic molecular design utilizing the structural features of anthracene.

研究分野：構造有機化学

キーワード：アントラセン カルバゾール 含窒素大環状化合物 クロスカップリング パイ共役系 酸化還元挙動
電子スペクトル 電解吸収スペクトル

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

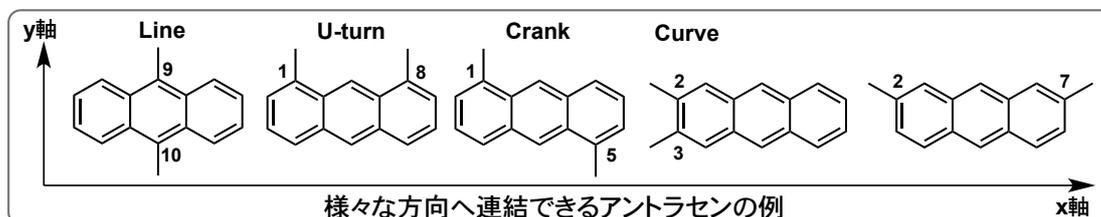
1. 研究開始当初の背景

芳香族炭化水素やポルフィリンなどのパイ電子系ユニットに置換基を修飾することで、吸収や発光、そして酸化還元特性など分子の性質を自在に制御できる。一方、構成元素を別の元素に置き換えることで、新しい機能を発現させることも可能となる。このようにパイ電子系ユニットの特性を理解し、電子状態などを自在に制御することは、新機能の発現には不可欠な要素である。有機エレクトロニクス分野においても、これらパイ電子系ユニットが利用されており、これらの物性探求は魅力的な機能性材料の鍵骨格として非常に注目されている。

これまで我々は1,8-アントリレンや9,10-アントリレンをアセチレンやジアセチレンで連結した大環状分子を合成し、その構造や動的挙動を明らかにしてきた【*Chem. Lett.* **2015**, *44*, 978.】。特に9,10-ビス(フェニルエチニル)アントラセンユニットを組み込んだ大環状分子は、そのアントラセンの回転による平面構造に起因した自己集合が観測されている【*Chem. Lett.* **2010**, *39*, 288】。アントラセン骨格は板状の構造を有しており、置換基を導入できるサイトが10箇所ある。現在、アントラセン骨格を利用した研究は、パイ電子系ユニットを導入することでパイ電子系を拡張することや置換基により電子的性質を調整することが主な目的である。一方、我々は芳香族ビスイミドに様々なパイ電子系ユニットを組み込んだ新奇な電子構造を持つ芳香族ビスイミド誘導体の合成や物性について研究を進めてきた。例えば、アントラセンビスイミド骨格にエチニル基を導入してパイ共役を拡張した誘導体をはじめ合成した。それら誘導体のうち、9-エチニルアントラセンユニットを導入した場合は光誘起電子移動を示すなど、アントラセンビスイミド骨格のみで達成できない機能が発現することを見出した。しかしながら、アントラセン骨格はパイ電子が豊富なことからドナー性が高く、電子供与性置換基を有する大環状化合物の不安定性などから、これら化合物群の十分な研究が進んでいるとは言えない状況であった。

2. 研究の目的

これまでの研究内容をふまえ、本研究ではアントラセン骨格を窒素原子で環状に連結し、構造に基づいた新奇な電子特性を持つ大環状分子を創出することを目的とする。窒素原子には安定性を向上させるためにメトキシフェニル基を導入する。また2置換アントラセンは様々な方向で連結することができる。例えば、アントラセンの9,10位(直線)、1,8位(Uターン)、1,5位(クランク)、2,3位または2,7位(曲線)などと芳香族ユニットを連結することができる(下図)。また溶解性や安定性を向上させるため、置換基をアントラセン骨格へ自在に導入することも可能である。これら化合物の構造や物性を実験的に調査し、特に環状構造に組み込んだジアミノアントラセン骨格の酸化還元挙動を解明するために計算科学など理論的手法を用いて、その物性相関を調べていくことを目的とした。



3. 研究の方法

具体的には、以下に挙げる3つの手法に従って、研究課題を進めることにした。

(1) アントラセン骨格を組み込んだ含窒素大環状分子の合成

アントラセン骨格は前述した通り、様々な方向で構造を連結することが可能である。原料はジアミノアントラキノンやジハロアントラセン誘導体を用いる。構成ユニットとしては、トリフェニルアミンやカルバゾール誘導体などを用いる。それらをUllman型カップリングやBuchwald-Hartwigカップリングを用いてアントラセン骨格と窒素原子を介して連結し、含窒素大環状分子の合成を行う。

(2) 含窒素大環状分子の物性および構造評価

それぞれの化合物の物性は、吸収・蛍光スペクトルとサイクリックボルタンメトリーを利用して評価する。光特性や酸化還元特性を明らかにし、アントラセン骨格導入の効果を考察する。DFT計算を活用して分子軌道のエネルギー準位を調べ、実際に合成した分子の測定データと比較する。また大環状分子の結晶中での構造やそれらパッキング構造を明らかにし、物性との相関を調べる。

(3) 含窒素大環状分子の酸化体の物性解明

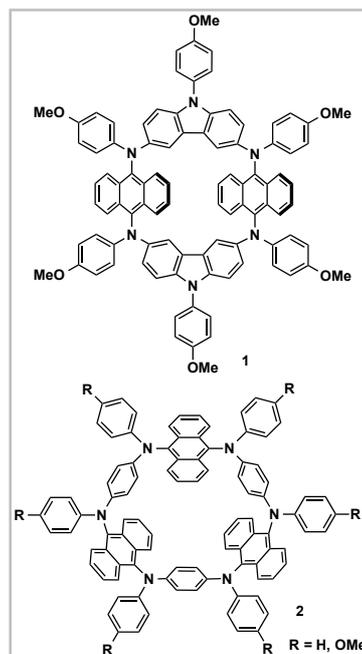
含窒素大環状分子は電子ドナー性が高いと考えられ、酸化状態の電子構造が非常に興味もたれる。電解酸化などを用いて分子の酸化状態における吸収スペクトルを測定し、分子シミュレーションから得られたデータと比較して電子状態を考察する。また酸化体の結晶化も試みて、中性状態の分子構造との変化を明らかにする。

4. 研究成果

(1) 9,10-アントリレン骨格を組み込んだ含窒素大環状分子

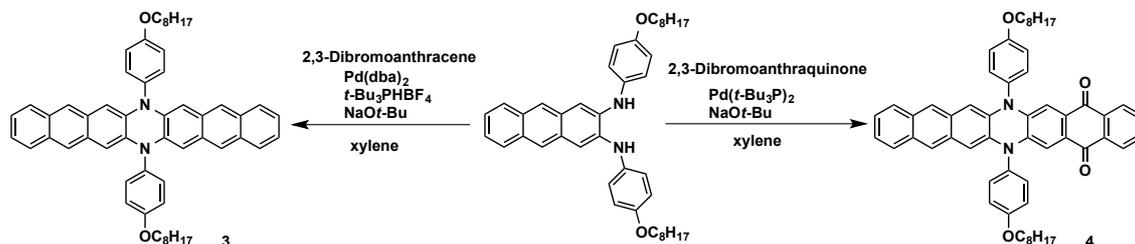
はじめに原料となるジアミノアントラセン誘導体の合成方法を最適化した。9,10-ジアミノアントラセンは市販品であるジブロモアントラセンと *p*-アニシジンによるカップリング反応により合成した。これを用いて、種々の含窒素芳香族ユニットとのカップリング反応を試みた。はじめにカルバゾールユニットとの大環状化反応を行ったところ、一段階のカップリングとしては良好な収率で合成することができた。上記の方法を利用してカルバゾール骨格を組み込んだ新規大環状分子 **1** の合成に成功した[J. Org. Chem. 2017]。合成した大環状分子の物性を明らかにするために、種々の分光学的測定を行った。またサイクリックボルタンメトリー (CV) により酸化還元電位を測定し、酸化側では可逆なプロファイルを得ることができた。酸化状態における電子構造を考察するために電解吸収スペクトル測定を行ったところ、近赤外領域まで達する新たな吸収帯が確認された。吸収帯の帰属を行うために DFT 計算の結果を用いて検討し、それらの吸収帯が電荷移動と電荷共鳴による吸収であることを明らかにした。

またヘキサアザ[1⁶]パラシクロファン⁶のベンゼン環の一部を9,10-アントリレンユニットに置き換えた含窒素大環状分子 **2** の合成にも成功した[Org. Lett. 2017]。この分子は3枚のアントラセン環が空孔に対して立った構造を取り、各フェニレンジアミン骨格が独立した電子構造を持つことを明らかにした。このようにアントラセンユニットを通常のパイ電子拡張ユニットとしてではなく、ユニット間の相互作用を抑制するような「壁」として利用でき、新たな電子構造を持つ分子を構築できた。



(2) 2,3-アントリレン骨格を組み込んだ含窒素大環状分子

一方、2,3-ジアミノアントラセン誘導体の合成検討も行った。原料となる2,3-ジブロモアントラキノンの合成は、当初、Bergman環化を利用して合成を試みたが、目的化合物は確認できたものの副生成物の分離が困難であった。このため多段階となるが無水フタル酸を利用したFriedel-Crafts反応を用いて、前駆体である2,3-ジブロモアントラキノンの合成を試みたところ、中程度の収率で得ることができた。これを還元して得られた2,3-ジブロモアントラセンと *p*-アニシジンによるカップリング反応を用いて、パイ拡張型 phenazine 誘導体 **3** の合成に成功した[Tetrahedron Lett. 2019]。化合物 **3** について良好な結晶が得られたのでX線結晶構造解析を行ったところ、分子構造は平面性が高く、パッキングは窒素を挟んだアントラセン部位同士が分子間でπ-πスタックしている構造をとることがわかった。合成中間体である2,3-ジアミノアントラセン誘導体を用いて、ドナー/アクセプター型含窒素芳香族化合物 **4** の合成にも成功した。合成した誘導体を用いて種々の分光学的測定を行い、化合物 **4** は分子内電荷移動吸収に起因する吸収帯が長波長側に観測された。



(3) 2,7-アントリレン骨格を組み込んだ含窒素大環状分子

標題化合物を2,7-ジアミノアントラセンとジブロモベンゼンとのカップリングから合成を試みたところ、ポリマーのような混合物が得られるのみであった。そこで2,7-ジブロモアントラセンとパラフェニレンジアミン誘導体とのカップリング反応を試みたところ、目的とする大環状化合物の合成に成功した。酸化還元電位を調べるためにCVを測定し、可逆な3段階の4電子酸化波が観測され、酸化種が安定に存在できることが見出された。酸化条件での電解吸収スペクトルも測定し、近赤外領域に幅広い吸収帯が観測された。これはTD-DFT計算の結果から電荷共鳴と電荷移動による吸収帯に帰属できた。また置換位置が異なる誘導体の合成も行い、CVで酸化還元電位を調べたところ、パラ体と異なり非可逆なプロファイルが観測された。これは窒素原子と連結しているフェニレン部位との相互作用により複雑に酸化されていることが示唆された。これらの結果は、大環状分子の酸化種の安定性がフェニレンとの置換位置によって異なることを明らかにした。現在、これら化合物の酸化条件での電解吸収スペクトルの測定を行い、酸化種の電子状態を評価しているところである。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 20 件)

- ① T. Iwanaga, T. Yamauchi, S. Toyota, S. Suzuki, K. Okada, "Oxidation State-dependent Intramolecular Electronic Interaction of Carbazole-based Azacyclophanes with 9,10-Anthrylene Units", *J. Org. Chem.* **2017**, 82(19), 10699-10703. (査読有)
- ② R. Kurata, D. Sakamaki, M. Uebe, M. Kinoshita, T. Iwanaga, T. Matsumoto, A. Ito, "An Isolable Triradical Trication of Hexaaza[1₆]paracyclophane with Embedded 9,10-Anthrylenes: A Frustrated 3-Spin Systems", *Org. Lett.* **2017**, 19(16), 4371-4374. (査読有)
- ③ S. Toyota, K. Kawahata, K. Sugahara, K. Wakamatsu, T. Iwanaga, "Triple and Quadruple Triptycene Gears in Rigid Macrocyclic Frameworks", *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, (37), 5696-5707. (査読有)
- ④ S. Toyota, M. Nishiuchi, T. Iwata, T. Yamauchi, T. Iwanaga, M. Hasegawa, "Synthesis, structures, and properties of 2,5-dianthrylthiophene derivatives", *Can. J. Chem.* **2017**, 95(3), 286-291. (査読有)
- ⑤ M. Inoue, T. Iwanaga, S. Toyota, "Synthesis of 1,8-Anthracene-Ethenylene Cyclic Dimers and Related Compounds and Effects of Linkers on their Structures, Electronic Properties, and Dynamic Behavior", *Asian J. Org. Chem.* **2017**, 6(5), 566-574. (査読有)
- ⑥ S. Toyota, K. Kawahata, K. Sugahara, K. Wakamatsu, T. Iwanaga, "Triple and Quadruple Triptycene Gears in Rigid Macrocyclic Frameworks", *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, (37), 5696-5707. (査読有)
- ⑦ T. Iwanaga, Y. Yamada, T. Yamauchi, Y. Misaki, M. Inoue, H. Yamada, "A Saddle-shaped Macrocyclic Comprising 2,5-Diphenylthiophene Units", *Chem. Lett.* **2018**, 47(6), 760-762. (査読有)
- ⑧ M. Nagaoka, E. Tsurumaki, M. Nishiuchi, T. Iwanaga, S. Toyota, "Synthesis and Electronic Properties of Length-Defined 9,10-Anthrylene-Butadiynylene Oligomers", *J. Org. Chem.* **2018**, 83(10), 5784-5790. (査読有)
- ⑨ S. Toyota, T. Saibara, K. Fujise, T. Oki, T. Iwanaga, "Synthesis and Conformational Analysis of 10-Mesitylanthracene-1,8-diyl Oligomers", *Synlett*, **2018**, 29(16), 2137-2140. (査読有)
- ⑩ S. Toyota, A. Yokoyama, K. Tanaka, Y. Akaki, T. Iwanaga, "Inclusion of Chlorinated Hydrocarbon Guests by 9,9'-Bianthracene Host and its Selectivity", *J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem.* **2018**, 92(1-2), 129-136. (査読有)
- ⑪ S. Toyota, M. Yoshikawa, T. Saibara, Y. Yokoyama, T. Komori, T. Iwanaga, "Chemistry of Anthracene-Acetylene Oligomers XXVII. Iterative Synthesis, Structures, and Properties of Anthracene-Diacetylene Cyclic Oligomers with 10-Mesitylanthracene-1,8-diyl Units", *ChemPlusChem*, **2019**, 84(6), 643-654. (VIP article, 査読有)
- ⑫ T. Iwanaga, N. Asano, H. Yamada, S. Toyota, "Synthesis and Photophysical Properties of Dinaphtho[2,3-*b*:2',3'-*i*]dihydrophenazine Derivatives", *Tetrahedron Lett.* **2019**, 60(16), 1113-1116. (査読有)

[学会発表] (計 22 件)

- ① 山内智和, 岩永哲夫, 鈴木修一, 岡田恵次, 豊田真司, 「カルバゾールを基盤とした含窒素大環状化合物の合成と物性」, 日本化学会第 97 春季年会(2017), 慶應義塾大学(横浜市), 2017 年 3 月.
- ② T. Iwanaga, T. Yamauchi, S. Toyota, S. Suzuki, K. Okada, "Synthesis and Electrochemical Properties of Carbazole-Based Azacyclophanes with Anthracene Units.", 17th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, New York, USA, 2017. 7.
- ③ 岩永哲夫, 「ユニークな電子構造を有する含窒素パイ共役分子の創製」, 構造有機化学若手研究者・研究会 2017, 岡山理科大学 (岡山市), 2017 年 8 月
- ④ 岩永哲夫, 山内智和, 豊田真司, 鈴木修一, 岡田恵次, 「カルバゾールとアントラセンユニットを連結した含窒素大環状化合物の合成と電子的性質」, 第 28 回基礎有機化学討論会, 九州大学 (福岡市), 2017 年 9 月.
- ⑤ 岩永哲夫, 山内智和, 小森隆史, 鈴木修一, 豊田真司, 嶋崎愛, 若宮淳志, 村田靖次郎, 「アントラセンユニットを組み込んだ含窒素大環状化合物の合成と物性」, 日本化学会第 98 春季年会(2018), 日本大学 (船橋市), 2018 年 3 月.
- ⑥ T. Iwanaga, "Construction of donor-acceptor arrays based on anthracene units", Bilateral Join Workshop on Photofunctional Materials between Sungkyunkwan University and Okayama University, Okayama, Japan, 2018.7.
- ⑦ 小森隆史, 嶋崎愛, 若宮淳志, 岩永哲夫, 「トリフェニルアミン基盤大環状化合物の合成とペロブスカイト型太陽電池における正孔輸送材料としての応用」, 第 29 回基礎有機化学討論会, 東京工業大学 (東京都), 2018 年 9 月.
- ⑧ T. Iwanaga, T. Yamauchi, S. Toyota, "Synthesis and Photophysical Properties of Azacyclophanes Incorporating Anthracene Units.", 14th International Kyoto Conference on New Aspects Organic Chemistry, Kyoto, Japan, 2018. 11.

- ⑨ 小森隆史, 山内智和, 御崎洋二, 岩永哲夫, 「2,7-アントリレンユニットとフェニレンジアミンを組み込んだ含窒素大環状分子の合成と物性」, 日本化学会第 99 春季年会(2019), 甲南大学 (神戸市), 2019 年 3 月.

[その他]

ホームページ等

(1) 研究室ホームページ : <http://butuyu2.chem.ous.ac.jp>

(2) Researchmap: <https://researchmap.jp/read0106443>

(3) ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2224-3746>

6. 研究組織

(1) 研究分担者 なし

(2) 研究協力者

研究協力者氏名 : 若松 寛

ローマ字氏名 : (WAKAMATSU, Kan)

※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。