

令和 4 年 6 月 27 日現在

機関番号：35302

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05446

研究課題名(和文) 酸化的環化反応の制御による含窒素拡張パイ共役系の自在合成と電子構造の解明

研究課題名(英文) Synthesis and Electronic Properties of Nitrogen-containing Extended pi-Conjugation Systems by Oxidative Cyclization

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) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、フレキシブルな配座を有するパイ共役系化合物に対して、酸化剤や濃度など適切な条件を設定した酸化的環化反応を用いることで、位置選択的な酸化的縮環反応の実現を目指した。今回、2つのカルバゾールを窒素架橋した前駆体を設計し、酸化反応を検討したところ、らせん構造などの新奇な分子構造を持つ含窒素多環式芳香族を自在に合成することができた。この反応機構は、電子スペクトルとDFT計算の結果から従来型のラジカルカチオン種経由ではなく、ジカチオン種を経由していることを明らかにした。本研究課題を進めることで、酸化的環化反応の選択性を活かした新たな分子デザインの創出とその反応指針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

本研究で開発した酸化的環化反応を利用して、単一の前駆体から複数の新奇構造を有するパイ共役系の構築に成功した。複数の生成物を選択的に合成できることで、多種多様な誘導体を合成する際に、前駆体の合成まで立ち返るといった従来の開発手法を見直すことができる。このことから合成実験に係る環境負荷を軽減でき、積極的な材料開発が展開できると考えられる。今後、開発した合成手法を利用することで窒素ドーパノグラフェンなど電子豊富な拡張パイ共役系の構築とそれらを利用したスピンエレクトロニクス分野や高効率な正孔輸送能を有する有機機能性材料の安定供給など、材料科学分野へも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)：In this study, we attempted regioselective oxidative cyclization of nitrogen-containing π -conjugated systems with flexible conformations by optimizing the reaction conditions such as oxidants and solution concentrations. In particular, the oxidation reactions of chain precursor consisting of two carbazole units bridged by a nitrogen atom were investigated, and N-containing polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) with unique molecular structures, such as helical structures, were synthesized. The electronic spectra and DFT calculations revealed that the reaction mechanism is not via radical cation species but via dication species. We have established the novel molecular design of N-containing PAHs which utilized the selectivity of the oxidative cyclization.

研究分野：構造有機化学

キーワード：多環式芳香族化合物 含窒素パイ共役系 カルバゾール アントラセン 酸化的環化反応 クロスカップリング X線結晶構造解析 電子スペクトル

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、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

有機機能性材料などに用いられる多環式芳香族炭化水素などのパイ共役系ユニットは、置換基を修飾することやユニット同士を連結することで吸収や発光波長、酸化還元電位など分子の性質を自在に制御できる。しかしながら、様々な誘導体を開発するためには煩雑な原料合成に立ち返る必要があり、複雑な化合物を得るには労力と時間が必要となる。一般的にこのようなパイ共役系ユニットを合成するために、ハロゲン置換体を原料にして、主に金属触媒によるカップリング反応が利用されている。このため、多様な構造や物性を有する誘導体へ展開するためには原料を一から設計・合成する必要があり、機能性材料へ展開するために大きな足かせとなっている。

本研究では、合成が簡便な鎖状前駆体を出発原料として、多種多様な拡張パイ共役系を得るために、酸化的環化反応 (Scholl 反応) を利用することとした。具体的には、汎用元素のひとつである窒素原子で連結した複数個のパイ共役系ユニットに対し Scholl 反応を鍵反応として、新奇的なパイ共役系骨格を形成する。一般に Scholl 反応を適用する前駆体に反応点がいくつかあると複数の誘導体が一度に生成するが、本研究では、その反応性を制御することで、望む構造を持つ分子を自在に合成する方法を確立するとともに、得られた分子の構造と電子特性の相関を明らかにし、新機能の創出を目指した。

2. 研究の目的

本研究では、これまでに開発した含窒素大環状分子の鎖状中間体を出発原料として Scholl 反応の反応性を巧みに操ることで、新奇的な分子骨格や電子構造を持つ含窒素拡張パイ共役系を自在に創製することを目的とする。従来行われてきた煩雑な原料合成を経て対応する1つの目的化合物を合成するのではなく、簡単に用意できる出発原料から鍵反応となる Scholl 反応を手がかりに複数の分子を自在に合成できるよう反応制御を実現する。特にカルバゾールやアントラセン骨格の板状構造のパイ平面を、さらに拡張したパイ共役系やらせん構造の構築を目指す。また酸化状態の電子スペクトルや時間分解分光測定および計算化学の結果に基づいて、それぞれの分子が持つ電子構造も明らかにし、Scholl 反応を用いて合成した分子の汎用性を高めていく。

3. 研究の方法

具体的に以下に挙げる3つの段階に従って、研究課題を進めた。

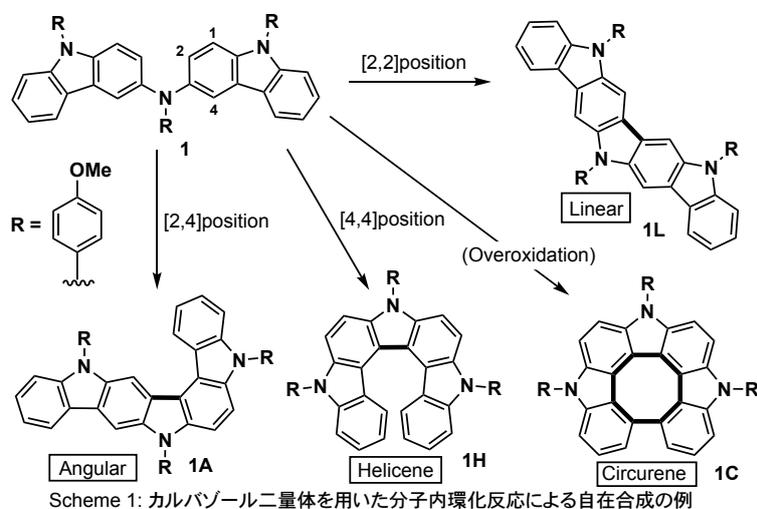
(1) 含窒素拡張パイ共役系の自在合成法の確立

我々がこれまでに開発した含窒素大環状分子の鎖状中間体に注目し、酸化的環化反応を適用することでさらに多様な構造や電子特性を有する含窒素拡張パイ共役系の自在合成法を確立する。

例として、Buckwald-Hartwig カップリングにより合成したカルバゾール二量体 **1** を用いて、酸化的環化反応による自在合成の例を **Scheme 1** に示す。

Scheme 1 に示すとおり、分

子内環化反応を適用すると、異なる置換位置同士で分子内環化した拡張パイ共役系の生成が予想される。反応条件の検討として、利用するルイス酸の種類や添加する酸の濃度、反応温度を最適化し、不安定な化合物の精製については慎重に取り扱う。中間体の構造や反応性を DFT 計算により調査し、合成条件の検討に活用する。



(2) 含窒素拡張パイ共役系の物性および構造評価

(1) で合成した化合物の電子スペクトル測定と DFT 計算の結果から基底状態と励起状態の電子構造を推定する。また極性の異なる溶媒や固体での蛍光スペクトルを測定し、発光に関する知見も得る。結晶状態における分子構造やパッキングを明らかにするために、単結晶 X 線構造解析を利用する。特にヘリセンやサーキュラタイプ分子構造は、構造有機化学の見地から非常に興味深いので、その結合距離や角度から結合交替に関する知見を得る。

(3) 酸化的環化反応の反応機構の解明

前駆体として用いた含窒素拡張パイ共役系の酸化状態の電子構造から反応機構の解明を目指す。酸化剤を加えて分子の酸化状態の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を参照し、反応機構を推察する。CV から得られた酸化電位を元に、酸化剤の種類と当量を制御することで、段階的な酸化状態を維持し、それぞれの吸収スペクトルを測定する。得られたデータと TD-DFT 法を用いて吸収の帰属を明らかにし、酸化状態の電子構造を推定する。

4. 研究成果

(1) 含窒素拡張パイ共役系の自在合成法の確立

化合物 **1** に対して、DDQ を 2 当量、添加する酸として CF₃COOH (TFA) と CH₃SO₃H (MSA) を用いて、反応の検討を行った。TFA を 36 当量用いて反応したところ、分子内で縮環反応が進行し、**1A** と **1C** の存在が確認された。また **1A** がさらに酸化された分子も確認された。さらに TFA を大過剰に添加したところ **1C** は確認されず、**1A** の収率が 64% まで向上した。

一方、MSA を利用して反応を行ったところ、1 当量用いたとき反応がほとんど進行しなかったが、2 当量用いた際に **1H** が 5% の収率で単離でき、それに加えて **1A** と **1C** の生成も確認された。さらに MSA を過剰に添加していくと **1A** の収率が向上した。その他のスルホン酸 (CF₃SO₃H やトリフラート塩) も用いて同様に酸化反応を検討したところ、酸を過剰量加えた際に **1A** の収率が最大となった。これらの結果から、対アニオンの種類に関係なく酸の当量を増加させると DDQ の酸化能が向上し、**1A** が選択的に生成することを見出した。

(2) 含窒素拡張パイ共役系の X 線結晶構造解析

1H と **1C** において良質な単結晶が得られたため、X 線結晶構造解析により構造を明らかにした (Figure 1)。**1H** と **1C** いずれにおいても末端のフェニレン水素の立体障害のため、ねじれた構造を有していた。ねじれの評価は mean-plane-deviation (MPD) 値によって評価した。**1H** が 0.542 Å、**1C** が 0.219 Å であったことから、**1H** がよりねじれた構造をとっており、**1C** はやや平面に近い構造であることがわかった。**1C** の中心にある 8 員環の C—C 結合長は最長で 1.51 Å だったことから結合交替は確認できなかった。平面固定化されたシクロオクタテトラエン骨格は、反芳香族性は示さないと予想された。これは ¹H NMR によっても支持されており、**1C** の末端のフェニレン水素は芳香環による反磁性環電流効果を受け、約 8.1 ppm と低磁場領域に観測されていた。一方、**1H** のラセミ化障壁は、DFT 計算 (B3LYP/6-31G(d) level) の結果より自由エネルギー変化 (ΔG) から見積もると、22 kcal/mol であった。このことから、**1H** は室温で用意にラセミ化することがわかった。

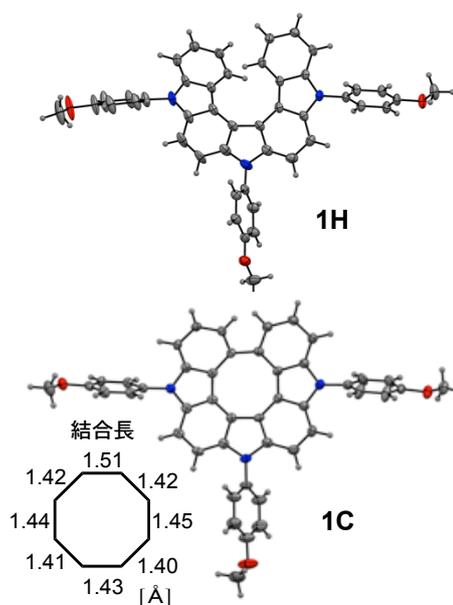


Figure 1. Ortep Drawing of **1H** and **1C**.

(3) 電子スペクトル測定と TD-DFT 計算による帰属

鎖状前駆体および得られた化合物の紫外・可視吸収スペクトルをベンゼン中で測定した。吸収の帰属をするために TD-DFT 計算 (TD/B3LYP/6-31G(d) level) を行った。

吸収スペクトルより、鎖状前駆体と比較して生成物はすべて長波長シフトしていることが確認された。これは縮環したことによりパイ共役が拡張されたためであると考えられる。また構造異性体である **1H**, **1A**, **1C** の比較を行うと、この順で長波長シフトしていることがわかった。これは曲がったパイ共役系よりも、平面構造を持ったパイ共役系の方が効率よく共役が拡張していることを意味している。また DFT 計算よりこれらの分子軌道 (MO) を確認すると、HOMO のエネルギー準位はほぼ変わらないものの ($E_{\text{HOMO}} = \text{ca. } -4.44 \text{ eV}$), **1H**, **1A**, **1C** の順に LUMO の安定化が見られた ($E_{\text{LUMO}} = -0.90$ (**1H**), -0.99 (**1A**), -1.21 (**1C**) eV)。次に、**1H** とその縮環体である **1C** を比較すると、**1C** の方がより長波長シフトしていた。これは縮環したことで歪みが解消され、共役がより有効に働いているためであると考えられる。TD-DFT 計算よりこれらの吸収を帰属すると、どちらも HOMO から LUMO への遷移は許容であり、**1C** のバンドギャップは **1H** と比較して小さくなっていた。この結果も、吸収スペクトルの結果と一致している。

(4) **1A** が生成する反応機構の考察

1A が生成する反応機構の推測にあたり、DDQ/H⁺の条件による酸化的環化反応で提唱されている 2 つの反応機構での比較を行った。過剰に酸を用いると **1A** の選択性が向上したが、多くの H⁺が存在することで、アレニウムカチオン中間体を経て、反応が進行すると予想される。一方で、添加した酸により DDQ を活性化し酸化能が向上することで、ラジカルカチオンを経る反応も考えられる。

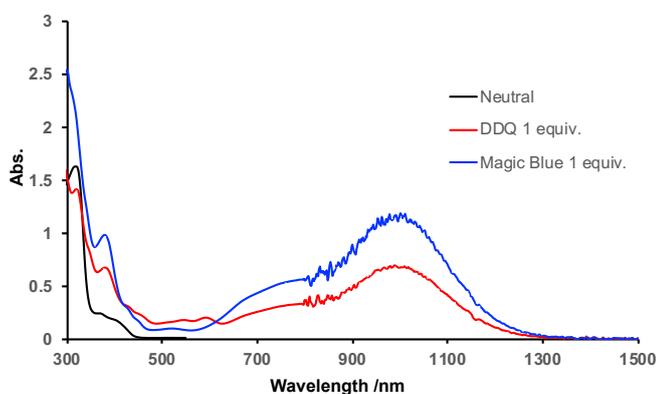


Figure 2. Absorption spectra of **1** with oxidants.

はじめに酸化剤により **1** のラジカルカチオン種が生成しているか、吸収スペクトルを用いて確認した (Figure 2)。化合物 **1** に対して、magic blue (MB)を 1 当量添加したところ、700~1300 nm に新たに幅広い吸収が観測された。また DDQ を 1 当量用いた場合でも同様の幅広い吸収帯が観測された。これらの吸収は **1** のラジカルカチオン種に相当するものと考えられ、酸を添加しない条件で **1** のラジカルカチオン種が生成していると考えられる。これらの結果を受け化合物 **1** の酸化電位と各酸化剤の還元電位の比較を行った。**1** のサイクリックボルタモグラムから、第一酸化電位が -0.02 V , 第二酸化電位が $+0.58 \text{ V}$ (vs Fc/Fc⁺)であることがわかった。一方、酸化剤の還元電位は DDQ が $+0.14 \text{ V}$, MB が $+0.70 \text{ V}$ (vs Fc/Fc⁺)であり、MB は 2 電子分相当まで酸化できる。

化合物 **1** に対して、MB 1 当量では反応が進行しなかったが、2 当量加えたところ、**1A** が 78% と高収率で得られた。この条件では酸を添加しないので、アレニウムカチオン種を経由していないと予想される。さらに化合物 **1** に対して、DDQ を 6 当量のみ加えて反応を試みたところ、進行しなかった。これらの結果から、酸化的環化反応は化合物 **1** を 2 電子酸化したとき、すなわちジカチオン種を経由して、反応が進行していると考えられる。また **1A** が選択的に得られた理由を調べるために、**1A**²⁺ の Mulliken 電荷を見積もったところ、カルバゾールの 2 位が正に、4 位が負に帯電していることが明らかになった (Figure 3)。このことから 2,4'位で優先的に縮環が進行し、結果として非対称な構造をもつ **1A** が生成したものと予想された。

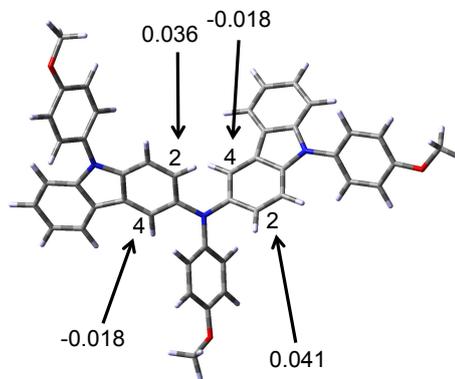


Figure 3. Mulliken charge of **1**²⁺ in CH₂Cl₂ (B3LYP/6-31G(d) level).

本研究では、酸化剤の種類や濃度など反応条件を適切に設定することで、位置選択的な分子内酸化的環化反応が進行することを見出した。本研究により、酸化的環化反応の選択性を活かした新たな分子デザインの創出とそれらの合成指針を確立することができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 4件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Toyota Shinji, Kawahata Kenta, Sugahara Kota, Oki Tomohiro, Iwanaga Tetsuo	4. 巻 8
2. 論文標題 Quadruple and Sextuple Triptycene Gears in Macrocyclic Frameworks	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Asian Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 1919 ~ 1923
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ajoc.201900421	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takemura Hiroyuki, Morikawa Akino, Tanaka Mari, Tatsumi Akane, Kubota Yukiko, Kaji Natsuko, Hasegawa Ayako, Kumamoto Fumiko, Obara Tomoko, Iwanaga Tetsuo, Sako Katsuya	4. 巻 61
2. 論文標題 Syntheses of diaza(hetera)2[1.1.1.1]paracyclophanes by Chapman rearrangement	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Tetrahedron Letters	6. 最初と最後の頁 151673 ~ 151673
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tetlet.2020.151673	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nebauer Johannes, Ishikawa Tenta, Toyota Shinji, Tykwinski Rik R., Iwanaga Tetsuo	4. 巻 49
2. 論文標題 Construction of Anthracene Bisimide-based Donor-Acceptor-Donor Arrays with 6,13-Diethynylpentacenes and 9,10-Diethynylanthracenes as Extended π -Conjugated Systems	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 781 ~ 784
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200234	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Iwanaga Tetsuo, Komori Takashi, Sato Hiroki, Suzuki Shuichi, Yamauchi Tomokazu, Misaki Yohji, Sato Hiroyasu, Toyota Shinji	4. 巻 86
2. 論文標題 Synthesis, Structures, and Electronic Properties of 2,7-Anthrylene-Based Azacyclophanes Bearing o-, m-, and p-Phenylenediamine Linkers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 11370 ~ 11377
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.1c00856	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計23件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 岩永哲夫
2. 発表標題 アントラセン電子チューニング法に立脚した新奇なパイ共役系化合物の創製
3. 学会等名 有機合成化学協会中国四国支部奨励賞受賞講演会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田中啓介, 岩永哲夫
2. 発表標題 アントラセンビスイミドを組み込んだ直線型ドナー / アクセプター / ドナー誘導体の合成と物性
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤大幹, 岩永哲夫
2. 発表標題 トリフェニルアミン骨格を組み込んだ2,3-置換アントラキノ誘導体の合成と分光学的性質
3. 学会等名 日本化学会中国四国支部大会2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤大幹, 岩永哲夫
2. 発表標題 スパーサーを介してトリフェニルアミン骨格を連結した2,3-置換アントラキノ誘導体の合成と分光学的性質
3. 学会等名 第14回有機 電子系シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 T. Iwanaga, T. Yamauchi, S. Toyota
2. 発表標題 Synthesis and Application of Azacyclophanes Incorporating 9,10-Anthrylene Units
3. 学会等名 18th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Oki, T. Iwanaga
2. 発表標題 Synthesis of -Extended Carbazole Dimers by Oxidative Aromatic Coupling
3. 学会等名 18th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Komori, S. Toyota, T. Iwanaga
2. 発表標題 Synthesis and Electrochemical Properties of Novel 2,7-Anthrylene-based Azacyclophanes
3. 学会等名 18th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 冲朋弘, 岩永哲夫
2. 発表標題 酸化的環化反応を利用したバイ拡張型カルバゾールの選択的合成と反応機構の解明
3. 学会等名 第46回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石川天太, 岩永哲夫
2. 発表標題 分子内電荷移動制御を目指したアントラセンビスイミド誘導体の合成とスペーサーの検討
3. 学会等名 日本化学会中国四国支部大会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 沖朋弘, 守岡義弘, 岩永哲夫
2. 発表標題 酸化的環化反応を用いたパイ拡張型カルバゾール二量体の合成と物性
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岩永哲夫
2. 発表標題 酸化的環化反応の制御に基づく新奇含窒素縮環パイ共役系の構築
3. 学会等名 構造有機化学研究会ミニシンポジウム2019 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 沖朋弘, 守岡義弘, 岩永哲夫
2. 発表標題 酸化的環化反応を用いた縮環型カルバゾール二量体の選択的合成とその反応機構
3. 学会等名 第13回有機電子系シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岩永哲夫, 沖朋弘, 守岡義弘, 今泉健太
2. 発表標題 酸化的環化反応の制御に基づくパイ拡張型カルバゾール誘導体の合成
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 清水厚希, 岩永哲夫
2. 発表標題 含窒素アントラセン二量体を用いた酸化的環化反応機構の検討
3. 学会等名 第48回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 清水厚希, 岩永哲夫
2. 発表標題 酸化的環化反応を用いた含窒素パイ拡張型アントラセン誘導体の合成と構造
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 國政健, 岩永哲夫
2. 発表標題 2,3-置換アントラキノンを基盤としたドナー/アクセプター型分子の合成と酸化的環化反応の検討
3. 学会等名 2021年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 立山博得, 岩永哲夫
2. 発表標題 9,10-置換アントラセンビスイミドを組み込んだ含窒素大環状分子の合成と分光学的性質
3. 学会等名 2021年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

岡山理科大学理学部化学科・物理有機化学研究室 http://butuyu2.chem.ous.ac.jp https://www.facebook.com/0USPOC
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	鈴木 修一 (SUZUKI SHUICHI) (80433291)	大阪大学大学院・基礎工学研究科・准教授 (14401)	
研究協力者	若松 寛 (WAKAMATSU KAN) (60271425)	岡山理科大学・理学部・准教授 (35302)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
カナダ	University of Alberta			
ドイツ	Friedrich-Alexander University			