

令和 5 年 6 月 15 日現在

機関番号：54601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05482

研究課題名(和文) PXXをコアとする多様な含酸素芳香族化合物の合成と物性評価

研究課題名(英文) Synthesis of versatile PXX-based aromatic compounds and their properties

研究代表者

亀井 稔之 (Kamei, Toshiyuki)

奈良工業高等専門学校・物質化学工学科・准教授

研究者番号：70534452

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)：酸素を含む多環芳香族化合物として、ペリキサンテノキサンテン(PXX)に着目し、ペリキサンテノキサンテンに対して置換基を導入する反応開発を行った。PXXの2,8位にt-Bu基を導入した骨格、および導入していない骨格を使い分けることにより、反応の位置選択性を制御することができ、3,9位および4,10位選択的な変換アリル化反応およびアシル化反応を見出すことに成功した。また、それぞれの置換位置に入った化合物の紫外可視吸収スペクトル、蛍光スペクトルを測定し比較することにより、PXXの物性に対する置換基の影響を明らかにすることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

硫黄、窒素が導入された芳香族化合物と比較して、比較的報告例の少ない酸素原子が導入された多環芳香族化合物の合成法、およびその修飾法に対する新しい知見を得ることができた。PXXに対する新しい修飾反応の開発、および置換位置が物性に与える影響についての知見は今後、他の含酸素芳香族化合物を用いた反応開発、および材料開発へ応用できる新たな知見として利用できることを示した。

研究成果の概要(英文)：We focused on peri-xanthenoxanthene (PXX) as a 0-doped polyaromatic hydrocarbon, and developed a reaction to introduce aryl and acyl group in to PXX. The regioselectivity of the reaction was controlled by using t-butyl group at 2,8-position. PXX with substituent of t-Bu group realize the 4,10-selective functionalization, on the other hand PXX with no substituent afford 3,9-functionalized product. In addition, by measuring and comparing the UV/Vis absorption spectrum and fluorescence spectrum of the compound at each substitution position, we were able to clarify the effect of the substituents on the physical properties

研究分野：有機合成化学

キーワード：含酸素芳香族化合物 クロスカップリング 多環芳香族化合物 C-Hアリール化 フリーデルクラフツアシル化 位置選択的反応

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。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

芳香族化合物の連結による、拡張電子系化合物の合成は、光、電子材料に資する新規化合物を創生できるために、幅広く研究が進められている。特にヘテロ原子含有芳香族化合物は、ヘテロ原子が電子と軌道相互作用することにより、新たな物性を付与することができる利点があり、単純なベンゼン骨格だけでなく、窒素、ホウ素、ケイ素、リン、硫黄などのヘテロ芳香族化合物が数多く研究されている。

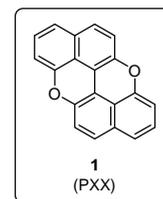


図1 ペリキサンテノキサンテン

これまで、含酸素芳香族化合物としては、フラン骨格を有する化合物が中心であり、芳香族性を示さないピラン骨格の報告例は比較的少ない。ピラン骨格は、通常キサンテン色素のように多環芳香族化合物に導入されるが、実際には、安定な6員環含酸素芳香族化合物は少なく、その効率的合成法が少ないことから、効率的な置換基導入法も少ない、という理由により、報告例はあまり多くない。

近年ではこれらの課題を克服する研究が進められており、報告例は増えつつある。申請者も、ペリキサンテノキサンテン(以下、PXX、図1、化合物1)の効率的合成法、さらに、PXXに対するC-Hボリル化反応を開発した。

それでも、酸素原子が導入された拡張電子系化合物の合成例は少なく、その合成法の開発と物性評価は、新規材料開発に寄与するとともに、酸素原子の電子的効果に関する新しい知見を与えてくれると期待できる。

2. 研究の目的

本研究では含酸素芳香族化合物としてPXXを利用し、各種誘導体を合成、その物性を評価することにより、芳香環に導入されている酸素原子の効果を確認するとともに、含酸素芳香族化合物が新しい光、電子材料として利用できるかの基礎的な知見を得ることを目的として研究を行った。また得られた結果から、PXXと異なる含酸素芳香族化合物のデザインに対して一定の指針を得ることも目的とした。

3. 研究の方法

PXXに対して置換基を位置選択的に導入する新しい反応を開発することにより、導入する置換基の位置による、PXX誘導体の持つ物性への影響を確認した。さらに、導入する置換基を変えることにより誘導体のUV/Vis、PL、CV測定を行うことにより、導入する置換基と各種物性への影響についても考察した。

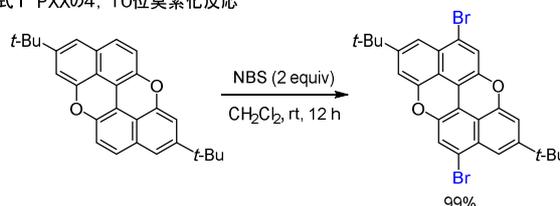
4. 研究成果

(1) 位置選択的臭素化、ボリル化反応の開発

これまでのPXXへの置換基導入反応としては、我々が開発した4,10位選択的なC-Hボリル化反応の他には、3,9位に対する臭素を用いた臭素化反応しか報告されていなかった。最も効率良く置換基を導入するためには、プロモ基を手掛かりにする方法が良いと考え、位置選択的プロモ化反応の開発を行った。

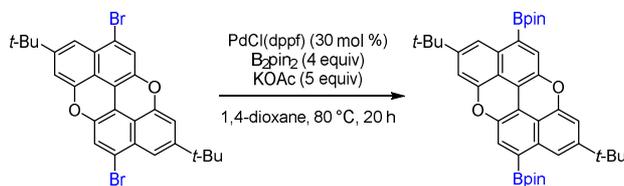
4,10位選択的プロモ化反応は、2,8位に*t*-ブチル基を導入することにより達成した。*t*-ブチル基の立体障害により本来最も求核性の高い3,9位ではなく、4,10位選択的に臭素化が進行した(式1)

式1 PXXの4,10位臭素化反応



また、得られた4,10位ジプロモ化体にパラジウム触媒を用いてボリル化反応を行ったところ、ジボリル化体が得られることも確認した(式2)。これまでに4,10位ジボリル化体はニッケル触媒を用いて合成できることを示していたが、本手法の方がより簡便に合成できる。同様に3,9位ジプロモ化体に対してもボリル化は進行し、同様に3,9位ジボリル化体が得られる。

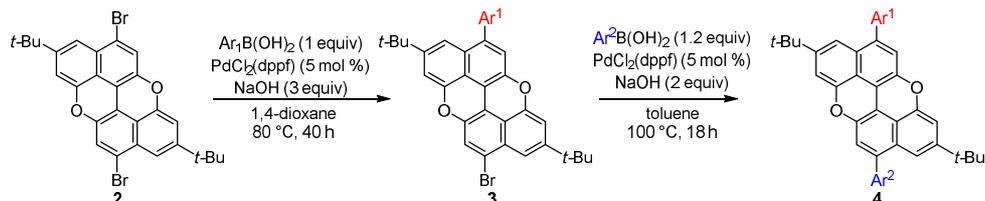
式2 PXXのホウ素誘導体の合成



(2) クロスカップリング反応によるPXX誘導体の合成

得られたジブロモ化体に対してクロスカップリング反応を行うことにより、各種置換基を持つPXX誘導体の合成に成功した(式3)

式3 段階的クロスカップリングによる非対称4,10位ジアールPXXの合成



entry	Ar ¹	yield (%)
1		40%(3a)
2		36%(3b)
3 ^a		36%(3c)

^aCs₂CO₃ was used instead of NaOH

entry	3	Ar ²	yield (%)
1	3a	3,5-Me ₂ (C ₆ H ₃)	46 (4a)
2	3a	<i>p</i> -BuO(C ₆ H ₄)	67 (4b)
3	3a	<i>p</i> -F(C ₆ H ₄)	44 (4c)
4	3b	3,5-Me ₂ (C ₆ H ₃)	73 (4d)
5	3b	<i>p</i> -BuO(C ₆ H ₄)	68 (4e)
6	3b	<i>p</i> -F(C ₆ H ₄)	90 (4f)
7 ^a	3c	3,5-Me ₂ (C ₆ H ₃)	78 (4g)
8 ^a	3c	<i>p</i> -BuO(C ₆ H ₄)	70 (4h)
9 ^a	3c	<i>p</i> -F(C ₆ H ₄)	87 (4i)

^aCs₂CO₃ was used instead of NaOH

得られた化合物の紫外可視吸収スペクトルについては、共役の延長による吸収波長の長波長シフトが若干観測された。また特にパラ位にエステル基の入った 4g-4i の蛍光波長については顕著な蛍光波長の長波長シフトが見られたことから、エステル基をアクセプターとしてドナーアクセプタ型の遷移状態の安定化効果がみられることが示唆された(表1)

表1 化合物4の光物性

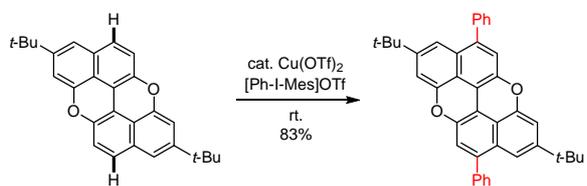
compound	λ_{obs} [nm]	λ_{em} [nm]	E_g [eV]	ϕ [%] ^{c,d}
<i>t</i> -Bu ₂ PXX	444	452	2.74	20.8
4a	467	492	2.52	25.8
4b	467	490	2.53	39.4
4c	466	487	2.55	25.2
4d	465	490	2.53	32.1
4e	466	488	2.54	34.5
4f	465	488	2.54	32.4
4g	472	525	2.36	44.7
4h	472	526	2.36	44.7
4i	470	522	2.38	46.5

^aMeasured in CH₂Cl₂ solution (1 × 10⁻⁵ M). ^bMeasured in CH₂Cl₂ solution (1 × 10⁻⁶ M). ^cExcited at λ_{abs} . ^dQuantum yield measured in CH₂Cl₂ solution (1 × 10⁻⁴ M).

(3) 銅触媒を利用したPXX誘導体の位置選択的アリール化反応

PXX誘導体に対して、銅触媒存在下超原子価ヨウ素化合物を反応させると、PXX上が直接的にアリール化されることがわかった。アリール化は無置換のPXX誘導体では位置選択的には進行しないが、2,8位に*t*-Bu基を導入しておくことにより、4,10位選択的に進行する(式4)

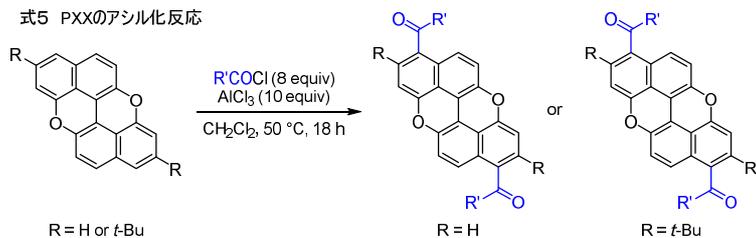
式4 銅触媒を用いたPXXのC-Hアリール化反応



(3) 位置選択的アシル化反応の開発

ペリキサンテノキサンテン (PXX) のアシル化反応を行った。8 当量の酸クロリドと、8 当量の塩化アルミニウムを用いることにより、PXX 骨格をアシル化することに成功した。PXX のアシル化の位置選択性は無置換の場合は最も電子密度の高い3, 9 位選択的に反応する。あらかじめPXX の2 位に *t*-ブチル基を導入しておくとその立体障害により、4, 10 位選択的に進行した。得られたPXX アシル化体の紫外可視吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルの結果から、アシル基が3, 9 位に置換する場合と比較して、アシル基が4, 10 位に置換したPXX 誘導体の方が、吸収波長および蛍光波長がともに長波長シフトしたスペクトルが観測された。

式5 PXXのアシル化反応



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 柴田 紘希、亀井 稔之
2. 発表標題 1, 7 二置換ペリキサンテノキサンテンの合成
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 上田 倅資、南野 直人、亀井 稔之
2. 発表標題 アシル化ペリキサンテノキサンテン誘導体の合成と物性
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 吉村健一 南野直人 亀井稔之
2. 発表標題 非対称ジアリールペリキサンテノキサンテンの合成と物性
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2021年～2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------