

令和 6 年 6 月 24 日現在

機関番号：35307

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05035

研究課題名(和文)カルバゾール誘導体の求電子ホウ素化を鍵とした特殊共役化合物の合成と機能開拓

研究課題名(英文) Synthesis and functional exploration of unique conjugated compounds based on electrophilic borylation of carbazole derivatives

研究代表者

山本 浩司 (Yamamoto, Koji)

就実大学・薬学部・講師

研究者番号：80725557

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)：多環芳香族炭化水素(PAHs)の炭素-炭素結合をホウ素-窒素結合に置き換えたBN-PAHsは、電子系材料の基本骨格として注目を集め、新規材料候補として有望視されている。本研究では、まず、求電子剤的ホウ素化反応の条件を確立した。この反応を基盤に、らせん、ドナー-アクセプターなどの共役系を有するBN-PAHsの系統的かつ効率的に合成することに成功した。さらに、これら化合物群の構造-物性相関を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、電子系材料の基本骨格として注目を集めるBN-PAHsの効率的な合成法を確立できた。その有用性をらせん型分子およびドナー-アクセプター分子の効率的合成により実証した。さらに、これら化合物群の物性解明は機能性物質開発に大きく貢献するものであり、今後の継続的な研究により、有機電子材料または有機光学材料への展開が期待できる。

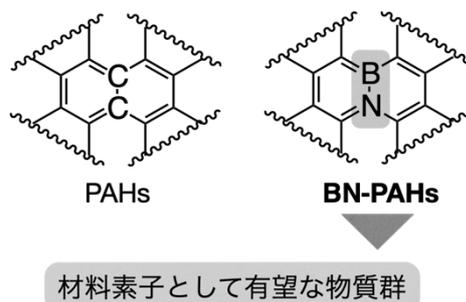
研究成果の概要(英文)：BN-PAHs, in which the carbon-carbon bonds of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are replaced by boron-nitrogen bonds, have attracted attention as the novel framework of  $\pi$ -electronic materials and are promising candidates for new materials. In this study, the conditions for electrophilic borylation reactions were established first. Using this reaction as a key step, helical BN-PAHs and ones possessing donor moieties were systematically and efficiently synthesized. Furthermore, the structure-property relationships of these compounds were clarified.

研究分野：構造有機化学

キーワード：カルバゾール 1,2-ジヒドロアザポリン らせん ドナー-アクセプター ホウ素

### 1. 研究開始当初の背景

多環芳香族炭化水素 (PAHs) の炭素-炭素二重結合の一部をホウ素-窒素 (B-N) 結合に置き換えた BN-PAHs は、対応する PAHs と等電子構造を持ちながら、それらと異なる性質を示すことから、パイ電子系材料の基本骨格として興味を持たれている。その合成研究が世界的に活発に行われており、平面の BN-ナフタレン、BN-フェナントレン、BN-ピレン、BN-ペリレンなどが報告されている。構造の観点からみると、単純な平面 BN-PAHs に比べて、らせん状の特異な縮環構造を有する BN-PAHs の報告例は限られている。また、電子状態からみると、電気的陽性なホウ素原子を含む BN-PAHs は電子受容体 (電子アクセプター, A) として機能し、電子供与体 (電子ドナー, D) と組み合わせることで、D-A 型共役を有する発光性材料への展開も期待できる。



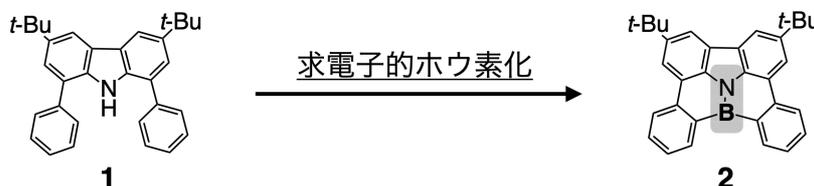
### 2. 研究の目的

本研究の目的は、申請者が見出した求電子的ホウ素化反応を鍵反応として、特異な縮環構造または D-A 型共役を有する含カルバゾール BN-PAHs を合成し、有機材料としての潜在性を探求することにある。らせん状の BN-ヘリセンや D-A 型共役化合物を取り上げる。一連の研究で得られる BN-PAHs 化合物群の諸物性解明を通じて、機能性分子開発に資する BN-PAHs の設計指針と合成手法を確立する。また、最新の分析手法を用いて、特に光機能および導電性に着目し、有機電子材料または有機光学材料への道筋をつけることを目指す。

### 3. 研究の方法

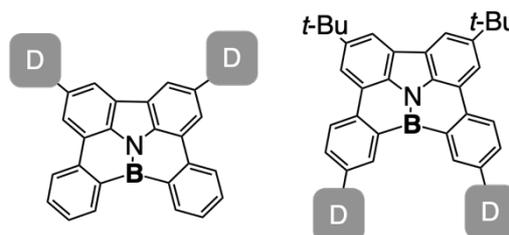
#### (1) 求電子的ホウ素化反応の機構解析および基質一般性の解明

本研究の開始に先立ち、カルバゾール誘導体 **1** の求電子的ホウ素化反応により、カルバゾールが縮環した BN-PAHs である **2** が得られることを見出していた。反応条件を最適化し、**2** の収率向上を目指した。さらに、本反応の基質適用範囲を調べた。



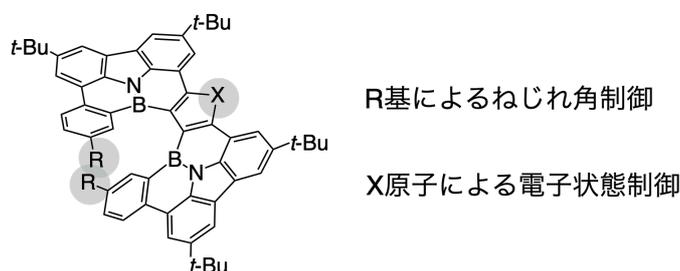
#### (2) ドナー-アクセプター-ドナー (D-A-D) 共役系化合物の合成と光物性評価

D-A-D 共役系化合物は、高効率な熱活性化遅延蛍光やメカノクロミズムを示す蛍光材料として注目を集める。化合物 **2** にドナー部位を導入した D-A-D 共役系化合物を合成し、アクセプターとしての BN-PAHs を評価する。ドナーにはカルバゾール、フェノチアジンなどを用いる。また、ドナーの置換位置の効果を検討する。



#### (3) らせん縮環構造を有する含カルバゾール BN-PAHs の合成と機能探索

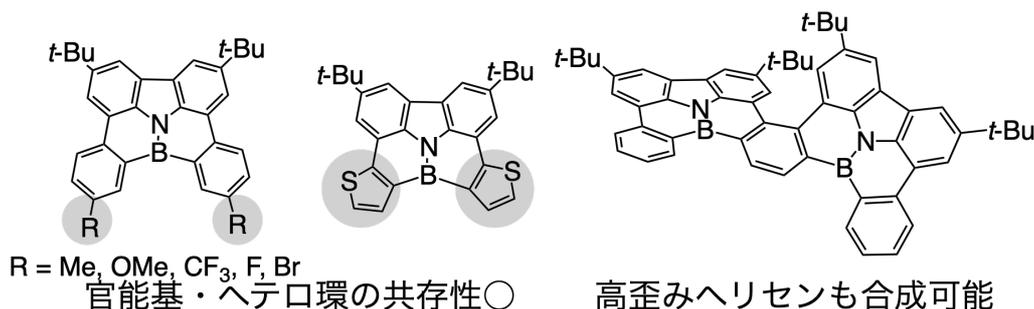
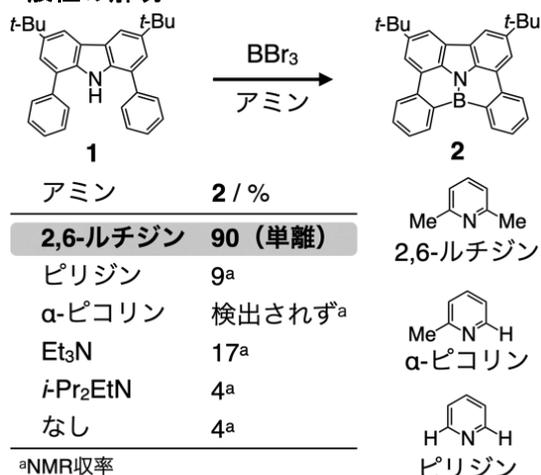
オルト縮環型 BN-ヘリセンを系統的に合成し、ねじれ角および電子状態が諸物性に与える効果を明らかにする。非オルト縮環体も合成し、オルト縮環体と比較する。炭化水素ヘリセンは一般に蛍光量子収率が低いですが、本分子ではカルバゾール骨格に由来する良好な光学特性が期待できる。



#### 4. 研究成果

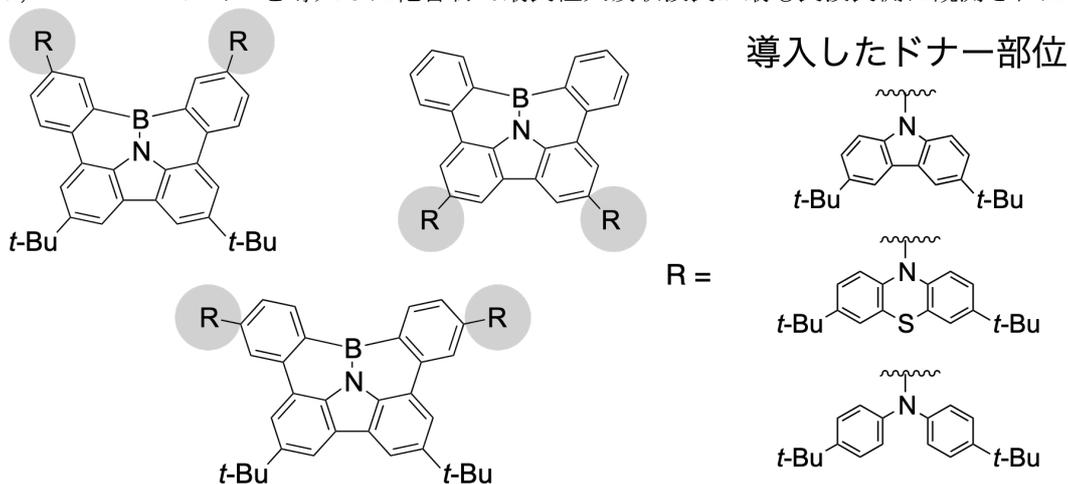
##### (1) 求電子的ホウ素化反応の機構解析および基質一般性の解明

検討の結果, 本反応では塩基が極めて重要であることがわかった. 特に 2,6-ルチジンを添加すると収率が 90%に向上した. 窒素近傍が混み合った 2,6-ルチジンと三臭化ホウ素との Frustrated Lewis pair (FLP) 様の高活性求電子種の生成が考えられる. 本条件を用いて, 求電子ホウ素化反応の適用範囲を明らかにした. カルバゾールに連結したベンゼン環上にメチル基, メトキシ基, トリフルオロメチル基, フッ素, 臭素が置換しても反応は首尾良く進行した. また, ベンゼン環をチオフェンなどに置換しても良好な結果を与えた. 2つのアザボリンがベンゼン環で縮環した二量体の合成にも成功した. 特になせん型分子の合成にも適用できることが明らかとなった.



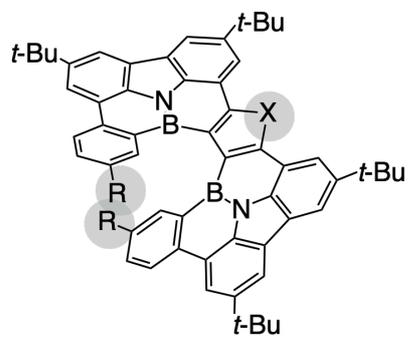
##### (2) ドナー-アクセプター-ドナー (D-A-D) 共役系化合物の合成と光物性評価

2のカルバゾールにカルバゾール, フェノチアジン, ジフェニルアミンが置換した化合物, さらに, 2のベンゼン環にカルバゾールが置換した化合物も合成し, ドナーの種類や置換位置が諸物性に及ぼす効果を明らかにした. ドナー位置の効果について, 2のカルバゾールにドナー部位を導入すると, 最長極大吸収波長および蛍光波長が最も大きくシフトした. ドナーの種類については, ジフェニルアミンを導入した化合物で最長極大吸収波長が最も長波長側に観測された.



##### (3) らせん縮環構造を有する含カルバゾール BN-PAHs の合成と機能探索

オルト縮環型 BN-ヘリセンの系統的合成に成功した. これは, 項目(1)で確立した鍵反応の有用性を示す結果である. 数種の化合物について X 線単結晶構造解析に成功し, らせん構造をとることを確かめた. 末端置換基の立体的傘高さが異なる化合物の光学特性および電気化学特性を比較したところ, 大きな違いはみられなかったことから, らせんのねじれ角は諸物性に影響を与えないことがわかった. 一方, 分子中央の縮環部位に含まれるヘテロ原子は諸物性に大きく影響した. 例えば, 最長極大吸収波長はセレンを含む化合物で最も長波長側に観測された. ねじれ角および電子状態が諸物性に与える効果を明らかにした.



ねじれ角

R = H, Me, *t*-Bu

電子状態

X = S, O, NMe, NPh, Se

## 5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 Yamamoto Koji, Tsutsui Kanta, Tanuma Miho, Ito Kaname, Wakamatsu Kan, Yamamoto Koji, Nakamura Yosuke	4. 巻 60
2. 論文標題 Phenothiazine cyclic hexamers: synthesis, properties, and complexation behavior with C <sub>60</sub>	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 2220 ~ 2223
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3CC06206F	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 Yamamoto Koji, Matsui Shun, Kato Shin-ichiro, Nakamura Yosuke	4. 巻 21
2. 論文標題 A series of boron difluoride complexes of azinylcarbazoles: synthesis and structure?property relationships	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Organic & Biomolecular Chemistry	6. 最初と最後の頁 5398 ~ 5405
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D30B00795B	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 Takata Toshikazu, Yamamoto Koji, Higuchi Kazuki, Ogawa Masahiro, Kawasaki Ayumi, Mizuno Shunya, Iwasaki Hikaru, Nagashima Masaki, Hayashi Yoshihiro, Kawauchi Susumu, Nakazono Kazuko, Koyama Yasuhito	4. 巻 62
2. 論文標題 Efficient Transformation of Polymer Main Chain Catalyzed by Macrocyclic Metal Complexes via Pseudorotaxane Intermediate	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 e202303494
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202303494	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 Yamamoto Koji, Imai Wakana, Kanamori Satoki, Yamamoto Koji, Nakamura Yosuke	4. 巻 88
2. 論文標題 Phenothiazine-, Dihydroacridine-, and Acridone-Based Boron Difluoride Complexes: Synthesis and Structure?Property Relationships	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 4003 ~ 4007
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.3c00088	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 Yamamoto Koji, Yamada Itsuki, Kameyama Masaru, Yamamoto Koji, Nakamura Yosuke	4. 巻 51
2. 論文標題 Synthesis of Carbazole-containing 1,2-Azaborine Derivatives Using Bora-Friedel-Crafts Reaction and Their Photophysical Properties	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 65 ~ 68
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.210597	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14件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 山本浩司
2. 発表標題 効率的な高分子主鎖変換を実現するマクロサイクル錯体の開発と機能開拓
3. 学会等名 日本化学会 第104春季年会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山本浩司, 小林幸太郎, 中村洋介
2. 発表標題 らせん構造を有する含カルバゾールアザボリン三量体および四量体の合成と物性
3. 学会等名 第33回 基礎有機化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 今泉健太, 山本浩司, 中村洋介
2. 発表標題 種々のスペーサーで連結したカルバゾールBF <sub>2</sub> 錯体二量体の合成検討
3. 学会等名 2022年日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小林幸太郎, 山本浩司, 中村洋介
2. 発表標題 らせん構造や環状構造を有する含カルバゾールアザボリン三量体、四量体の合成と物性
3. 学会等名 2022年日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山本浩司, 前田真輝, 中村洋介
2. 発表標題 ドナー部位を有する含カルバゾールアザボリン誘導体の合成と物性
3. 学会等名 第32回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山本浩司, 木内菜々子, 原佳恋, 中村洋介
2. 発表標題 種々のヘテロールで縮環した含カルバゾールアザボリン二量体の合成と物性
3. 学会等名 第32回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山本浩司, 今井稚菜, 中村洋介
2. 発表標題 ピリジル基を有する種々のアザアントラセン類縁体BF <sub>2</sub> 錯体の合成と物性
3. 学会等名 第61回 日本薬学会・日本薬剤師会・日本病院薬剤師会 中国四国支部学術大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Koji Yamamoto
2. 発表標題 Development of Macrocyclic Metal Complexes toward Transformations of Polymer Substrates
3. 学会等名 4th G' L' owing Polymer Symposium in KANTO (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山本浩司, 筒井寛太, 田沼未歩, 伊藤要, 中村洋介
2. 発表標題 フェノチアジン環状六量体の合成と物性
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 市川佳良, 浦部直人, 山本浩司, 中村洋介
2. 発表標題 ジヒドロアクリジンまたはカルバゾールとピラジンが交互に連結した環状化合物の合成と物性
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 山本浩司, 高田十志和
2. 発表標題 大環状パラジウム二核錯体を用いた架橋高分子の合成と性質
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山本浩司
2. 発表標題 高分子変換反応開発を志向したマクロサイクル金属錯体の開発
3. 学会等名 2021年 繊維学会秋季研究発表会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山本浩司, 山田樹, 亀山大, 中村洋介
2. 発表標題 ポラFriedel-Cratts反応を利用したカルバゾールを含む1,2-アザボリン誘導体の合成とその物性
3. 学会等名 第81回有機合成化学協会関東支部シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山本浩司, 筒井寛太, 田沼未歩, 伊藤要, 中村洋介
2. 発表標題 フェノチアジン環状六量体の合成と物性
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2021年

〔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
---------	---------