

## 窒素原子の特性を用いた多機能有機酸化還元系の創出

メタデータ	言語: ja 出版者: 公開日: 2023-03-29 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 藤本, 圭佑 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10297/00029683">http://hdl.handle.net/10297/00029683</a>

令和 4 年 6 月 2 日現在

機関番号：13801

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15536

研究課題名(和文)窒素原子の特性を用いた多機能有機酸化還元系の創出

研究課題名(英文)Development of nitrogen-based redox system with multi-functionalities

研究代表者

藤本 圭佑 (Fujimoto, Keisuke)

静岡大学・工学部・助教

研究者番号：10824542

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)：窒素原子に基づいた酸化還元活性を示す新規有機色素化合物の開発に成功した。活性構造としてはビタミンB2のはたらきを模倣して「1,4-ジアザブタジエン構造」を組み込んだ。得られた色素化合物は、酸化度の低い「アミン構造」と酸化度の高い「イミン構造」の相互変換が可逆に進行するため、対照的な二つの性質のスイッチングが可能であることが分かった。さらに、スイッチングに基づいた反応性や機能探求を行うとともに、環構造の違いや電子求引性基の有無がスイッチング機能に及ぼす影響を調査した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、新しいコンセプトに従った電子系化合物の開発と物性評価を達成しており、有機材料の構造-物性に関する知見を深めるうえで学術的意義がある。また、本研究で得られた化合物は窒素原子中心の酸化還元に基づいた独自の反応性を示すため、独自の有機機能性材料開発につながる事が期待される。例えば、有機n型半導体、環境応答性発光材料および酸化触媒としての応用展開が予測される。

研究成果の概要(英文)：We succeeded in developing a series of polycyclic heteroaromatic compounds (PHAs) which possesses nitrogen-based redox functionality. As a redox-active substructure, 1,4-diazabutadiene linkage was employed, mimicking the functionality of natural coenzyme of flavin adenine dinucleotide. As a unique reactivity, the compounds underwent reversible redox interconversion between amine-type structure and imine-type structure with dramatically switching their electronic and chromophoric properties. Moreover, we investigated the structure-property relationship of the redox active PHAs by changing  $\sigma$ -electronic network or attaching the electron-withdrawing substituent.

研究分野：有機化学

キーワード：多環芳香族化合物 機能性色素 酸化還元活性 発光材料 有機半導体 近赤外吸収 ビタミンB2

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

有機電子材料の創出や  $\pi$  電子系化合物の物性研究の観点から、多様な構造様式を持つ多環ヘテロ芳香族化合物 (PHA) が世界中で開発されてきた。ここで、PHA に組み込まれた窒素原子は酸化度の低い「アミン型構造」と酸化度の高い「イミン型構造」に分類され、互いに対照的な振る舞いをする事が知られていた。さらに、これらの対照的な構造は酸化還元反応によるスイッチングが可能であることが知られていた。しかしながら、そのスイッチングに関する研究例は、いくつかの N 置換アセン類やポルフィリン類縁体に限られており、スイッチングに基づいた機能の開拓は十分に行われていないといえる。また、可逆な酸化還元サイクルが可能で有機物質は、レアメタルフリーな蓄電材料や高効率な酸化触媒として有用である。一方で、既存の有機酸化還元活性物質は構造多様性に乏しいため、新たな構造様式の活性物質には開発の余地があると考えられる。

### 2. 研究の目的

窒素原子の「アミン型構造」・「イミン型構造」間の相互変換が可能な PHA を開発し、酸化還元反応によるスイッチングに基づいた機能を探索することを目的とする。標的とする分子構造を Figure 1 に示す。酸化還元活性を担う部分構造としては、ビタミン B<sub>2</sub> の構造を模して「1,4-ジアザブタジエン」・「1,2-ジアミノエテン」を採用し、両端に芳香環 ( $\pi_1$ ,  $\pi_2$ ) を連結することによって、Figure 1 の一般式で表される PHA を開発する。合成の際に使用する芳香環  $\pi_1$ ,  $\pi_2$  を変更することによって、同様の活性構造を持つ様々な酸化還元活性 PHA を得ることができ、合成した PHA の色素特性・反応性・安定性を詳細に調査することによって、構造・物性に関する知見を深めることができる。また、有機半導体や環境応答性色素および酸化触媒としての機能を検討する。

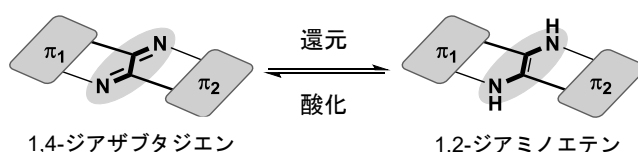


Figure 1.

### 3. 研究の方法

アルキン前駆体に対する二重環化反応を検討することによって、一連の酸化還元活性 PHA (A-D) の開発を試みる (Figure 2)。このとき、芳香環  $\pi_1$ ,  $\pi_2$  をベンゼン、ナフタレン、ビフェニルと変更することによって、中央に形成する環の大きさを五員環、六員環、七員環へと作り分け、得られた化合物の光物理学的特性、電気化学特性、酸化還元試薬に対する反応性を調査することによって、構造・物性に関する知見を深める。半導体特性が予測される物質については有機電界効果トランジスタ (OFET) や有機薄膜太陽電池 (OPV) への応用を検討する。また、スケールアップ合成が可能でかつ電解液への十分な溶解性が確認される物質については蓄電材料としての応用を検討する。

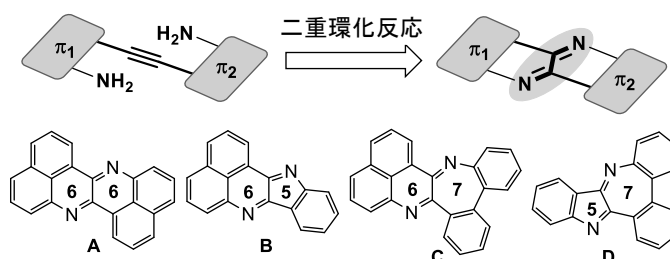


Figure 2.

### 4. 研究成果

はじめに、二つのナフタレンを連結したアルキン前駆体に対する二重環化反応を検討したところ、PdCl<sub>2</sub>を用いた環化異性化反応に続く PbO<sub>2</sub>を用いた酸化的環化反応により、中央に六員環-六員環構造を有する 5,11-diazadibenzo[hi,qr]tetracene (A) の合成に成功した (Figure 3a)。続いて、片方の芳香環をベンゼンに変更したところ、同様の手法にて目的とする 7,12-benzo[de]indolo[3,2-b]quinolone (B) を得ることは出来ず、いかなる酸化条件においても化合物の分解が見られるのみであった (Figure 3b)。また、芳香環をビフェニルに変更し様々な環化反応条件を検討したところ、エキソ環化を経由した生成物が得られるのみであり (Figure 3c)、ベンゼンとビフェニルを連結した前駆体に対する合成検討においては、窒素-窒素結合を有する生成物が選択的に得られることがわかった (Figure 3d)。以上のように、一連の PHA を容易に得ることはできなかったが、化合物 B-D の合成をさらに検討した。その結果、N-アセチル基を有する前駆体に対し、PdCl<sub>2</sub>を用いた環化異性化反応とヨウ素原子の導入および銅触媒を用いた分子内環化反応を行うことによって、化合物 B の分子骨格を N-アセチル基を有する還元型構造 E として得ることに成功した (Figure 3e)。興味深いことに、N-アセチル体 E は紫外線照射下において光フリース転位を起こし、アセチル基の移動した化合物 F へと変化することが明らかとなった。ここで、化合物 F は二つの NH 基を有するため、光フリース転位によって酸化還元活性構造へ

と誘導されたと捉えられる。

合成した化合物の色素特性を評価したところ、化合物 **A** は 550 nm 付近に吸収極大をもつ赤色色素であり、量子収率 0.10 にて橙色発光を示すことが分かった。また、化合物 **F** は 500 nm 付近に吸収極大をもつ橙色色素であり、量子収率 0.11 にて黄色発光を示すことが分かった。化合物 **A** の還元電位はフェロセン基準にて  $-1.33$  V であり、高い電子受容性を示すことがわかったため、*n* 型半導体としての応用を検討した。しかしながら、溶液塗布や真空蒸着を用いて作製した OFET および OPV デバイスにおいて電子輸送特性は見られなかった。興味深いことに、化合物 **A** は官能基化せずとも、塩基性条件下アリアルアミンと反応し、アミンの種類に応じて一置換体または四置換体を選択的に与えることが分かった。さらに、得られたアミン置換体は 800 nm 付近に強い吸収帯を持つ近赤外吸収色素であることが明らかとなった。

化合物 **A** の酸化還元特性を調査するために様々な還元試薬との反応を調査したところ、 $\text{NaBH}_4$  を作用させることにより還元体 **A'** が定量的に得られ、大気雰囲気下において速やかに **A** へと戻ることが  $^1\text{H NMR}$  より明らかとなった (Figure 4a)。また、反応とともに溶液色が赤色から橙色へと変化し、吸収および発光スペクトルの明確な変化が確認された (Figure 4b,c)。また、速やかな還元と空気酸化はビタミン **B<sub>2</sub>** 型の人工酸化触媒に特有の反応性であるため、化合物 **A** の触媒機能を調査した。しかしながら、スルフィドやホスフィン等の空気酸化に対する触媒機能は確認されなかった。

続いて、化合物 **F** の酸化還元特性を調査するために様々な酸化試薬との反応を調査したところ、 $\text{NiO}_2$  を作用させることにより酸化体 **F'** の褐色溶液が定量的に得られることが  $^1\text{H NMR}$  より明らかとなった (Figure 4d,e)。**F'** の溶液は大気雰囲気下において、およそ数日の半減期にて分解する様子が見られたが、 $\text{NaBH}_4$  で処理することにより定量的に酸化体 **F** へ戻ることが明らかになった。以上のように、本研究にて合成した PHA は適切な酸化および還元条件にて、可逆的な色素特性の変化が可能であることが分かった。興味深いことに、中央に六員環-六員環構造を持つ **A** は酸化体が安定構造であり還元体 **A'** は大気下不安定である一方で、中央に六員環-五員環構造を持つ **F** では安定性が逆転し、還元体 **F** が安定構造であり酸化体 **F'** は大気下不安定であることが明らかとなった。化合物 **F** の安定化は、NH 部位の  $(4n+2)$   $\pi$  共役系への組み込みや、アセチル基の電子求引性および分子内水素結合によってもたらされたと考えられる。よって、環構造や置換基の変更は、酸化還元に基づく機能の制御に有効な手法であることが示唆された。

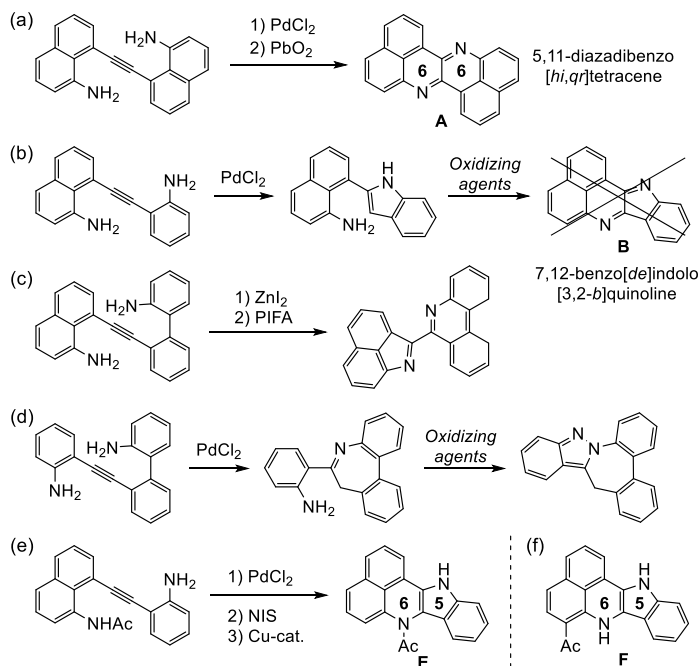


Figure 3.

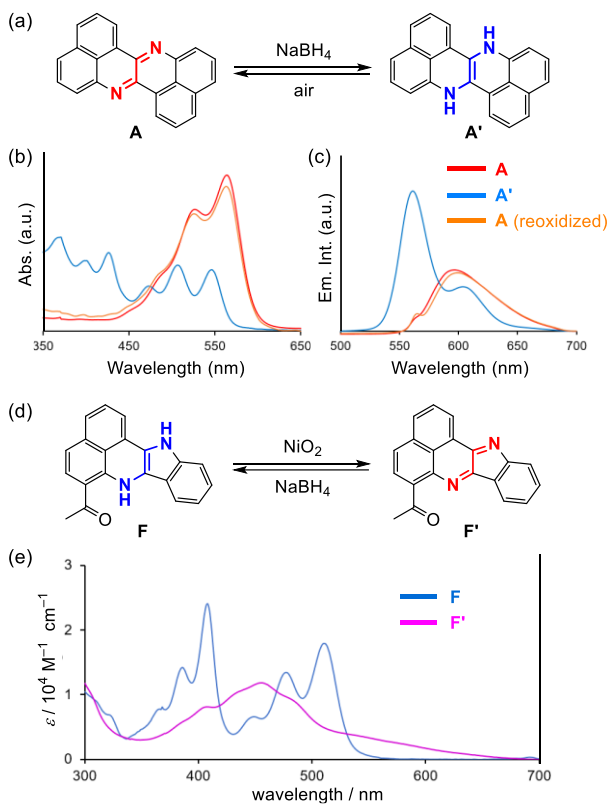


Figure 4.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4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 Keisuke Fujimoto, Satoshi Takimoto, Shota Masuda, Toshiyasu Inuzuka, Kazutaka Sanada, Masami Sakamoto, and Masaki Takahashi	4. 巻 27
2. 論文標題 5,11-Diazadibenzo[hi,qr]tetracene: Synthesis, Properties, and Reactivity toward Nucleophilic Reagents	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 8951-8955
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202100944	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 Keisuke Fujimoto, Seiichiro Izawa, Ayumu Takahashi, Toshiyasu Inuzuka, Kazutaka Sanada, Masami Sakamoto, Yasuo Nakayama, Masahiro Hiramoto, and Masaki Takahashi	4. 巻 16
2. 論文標題 Curved Perylene Diimides Fused with Seven-Membered Rings	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry - An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 690-695
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.202100066	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 Keisuke Fujimoto, Kentaro Uchida, Mayuko Nakamura, Toshiyasu Inuzuka, Naohiro Uemura, Masami Sakamoto, and Masaki Takahashi	4. 巻 5
2. 論文標題 Improved Synthesis of Bay-Monobrominated Perylene Diimides	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ChemistrySelect	6. 最初と最後の頁 15028-15031
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/slct.202004432	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 Seiichiro Izawa, Kentaro Uchida, Mayuko Nakamura, Keisuke Fujimoto, Jeremy Roudin, Ji-Hyun Lee, Toshiyasu Inuzuka, Takumi Nakamura, Masami Sakamoto, Yasuo Nakayama, Masahiro Hiramoto, Masaki Takahashi	4. 巻 27
2. 論文標題 Influence of N-Substituents on Photovoltaic Properties of Singly Bay-Linked Dimeric Perylene Diimides	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 14081-14091
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202102318	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9件(うち招待講演 0件/うち国際学会 0件)

1. 発表者名 藤本 圭佑・高橋 歩・山田一機・伊澤 誠一郎・平本 昌宏・高橋 雅樹
2. 発表標題 湾曲型ペリレンジイミド誘導体の合成・物性と有機太陽電池への応用
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会 (2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高橋 歩・藤本 圭佑・伊澤 誠一郎・平本 昌宏・高橋 雅樹
2. 発表標題 高効率有機太陽電池を志向した湾曲型ペリレンジイミド二量体の合成
3. 学会等名 第52回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会 (静岡)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山田一機・藤本圭佑・伊澤誠一郎・平本昌宏・高橋雅樹
2. 発表標題 波状に湾曲したペリレンジイミドの合成と物性評価
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 藤本 圭佑・増田 翔太・佐々木 健太郎・滝本 哲・高橋 雅樹
2. 発表標題 窒素原子のレドックスに着目した新規多環芳香族化合物の開発
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会 (2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤本 圭佑・高橋 歩・伊澤 誠一郎・平本 昌宏・高橋 雅樹
2. 発表標題 ベイ位置に七員環縮環構造をもつ湾曲型ペリレンジイミドの開発
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会 (2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤本 圭佑・内田 健太郎・中村 真悠子・高橋 雅樹
2. 発表標題 モノプロモペリレンジイミドの高効率合成
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会 (2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤本 圭佑・高橋 歩・伊澤 誠一郎・平本 昌宏・高橋 雅樹
2. 発表標題 ベイ位置に7員環縮環構造をもつねじれ型ペリレンジイミドの開発
3. 学会等名 2020年web光化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤本 圭佑、内田 健太郎、伊澤 誠一郎、平本 昌宏、高橋 雅樹
2. 発表標題 N 原子上に様々な置換基を持つペリレンジイミド二量体の開発と有機薄膜太陽電池への応用
3. 学会等名 2020年web光化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤本圭佑・滝本哲・伊澤誠一郎・平本昌宏・高橋雅樹
2. 発表標題 5,11-ジアザジベンゾ[hi,qr]テトラセンの合成と物性
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

〔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