

研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
岡山大学	教授	澤田 大介

研究テーマ

色素増感太陽電池を志向したヘテロ原子を含有炭素系ナノ分子の創製

研究報告

1. 研究の背景と目的

フラーレン、カーボンナノチューブ、グラフェンなどの特徴的な構造を持つ炭素系ナノ分子は、優れた熱伝導性、光学特性、電子特性、強度と耐久性などの機能をもちナノ素材として利用され社会に大きな貢献をしてきた。一方、それらナノ分子に化学修飾が行われ、独特の物性が見出され始めた。例えば、炭素骨格内にわずかな窒素原子を導入した結果、ナノ分子は二酸化炭素を選択的に吸着する性質を持ち、また同時に電気化学的特性をもつことにより二酸化炭素の還元能を獲得した (*J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1001.)。すなわち、ヘテロ原子を導入することにより、炭素系ナノ分子から機能性分子が創造され、これらヘテロ原子含有ナノ分子は、その機能、特性に無限の可能性を秘めていると考えられる。このような背景のもと、ヘテロ原子を利活用し多様な反応、合成法を用いて低分子からボトムアップ型合成により、ナノ分子の精密化学合成が成功すれば、高度にデザインされた単一分子種のナノ素材を利用することができる。同時に、ボトムアップ型の合成によって、ナノ分子の機能を発揮する詳細な構造が明らかになり、さらに発展した新たな機能を持つ分子をデザイン、合成することが可能になる。そして、これまで既存の分子骨格に依存していたナノ分子群を脱却し、新奇分子を創造することができると考えた。申請者のグループによるボトムアップ型の有機合成化学の技術を用いて、ヘテロ原子の配置と分子構造を精密に制御したナノ分子を合成し、それらの導電性と光物性を中心に探索する。特に、ヘテロ原子の種類と分子内の配置はそれらの物性に大きな影響を与えると考えており、窒素、酸素、硫黄、ホウ素、リン原子をヘテロ原子の候補とする。そして、ヘテロ原子の含有率や複数のヘテロ原子の組み合わせを検討し、それらを網羅的に比較評価する。例えば、部分構造として窒素原子三つからなるグアニジノ基や、硫黄と二つの窒素原子からなるチオウレア基などを用いた反応を利用して、化合物へのヘテロ原子導入と配置の制御を両立する。得られた分子の機能応用として、有機半導体や太陽電池としての利用を目指し、分子の光耐久性なども合わせて検討する。また、目的とする分子構造としてフラーレン、カーボンナノチューブ、グラフェンなどを母体とするが、籠状化合物やデンドリマータイプの構造も候補としている。同種のヘテロ原子配置を持っていても、分子構造によってその機能が変わると考えており、例えば、特定化合物を選択的に包接する分子は、そのセンサーやプローブとして応用でき、あるいはデンドリマータイプの分子は特殊な触媒反応のリガンドとしても機能すると考えている。物性解析、機能探索には、各種スペクトルの測定に加えて、分子軌道計算などの計算科学を用いた物性解析を行い、分子デザインや機能発現への支援とする。以上のような背景を元に、ヘテロ原子含有炭素系ナノ素材の開発と機能開拓を目的として研究を行った。

2. 研究成果および考察

今回、私はボトムアップ型合成によって、ヘテロ原子含有炭素系ナノ分子を創製するべく

①複数の窒素原子含有化合物

②窒素原子と硫黄原子含有化合物

を以下のようにデザイン、化学合成を行った。①として、グアニジノ基を活用することで、分子内に一挙に3つの窒素原子を導入することとした。後のナノ素材合成への分子拡張を考慮し、炭素-水素結合直接活性化反応によりグアニジノ基の窒素原子と炭素原子との直接環化による結合形成反応の開発を試みた。始めに、トリフェニルグアニジンから四環性化合物1の合成を目的とし、素反応の開発を行った(式1)。種々検討した結果、酸素雰囲気下、酢酸銅を用いて反応を行ったところ、中程度の収率で目的の化合物を得ることができた。また、収率の向上を目指し、同反応に様々なリガンドの添加を行ったところ、アミノ酸誘導体が有効性を示し、特にBoc-アルギニンをリガンドとしたとこ

ろ、ワンポットで四環性化合物1の合成に中程度の収率で成功した。

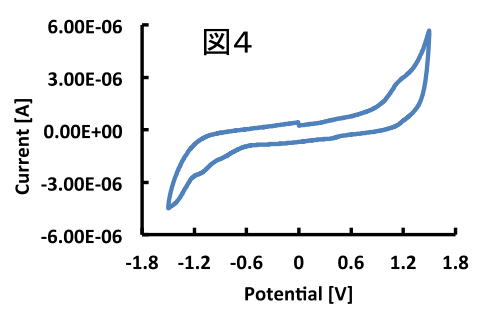
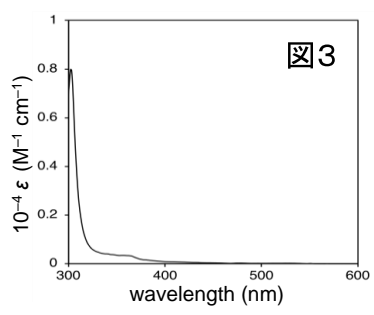
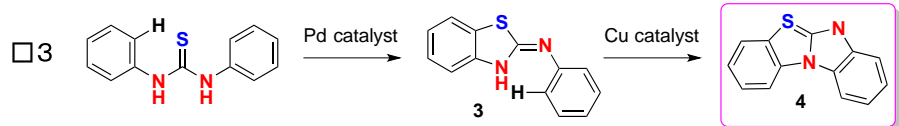
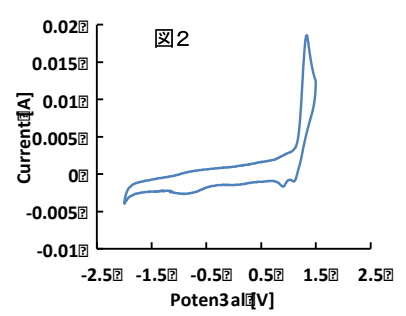
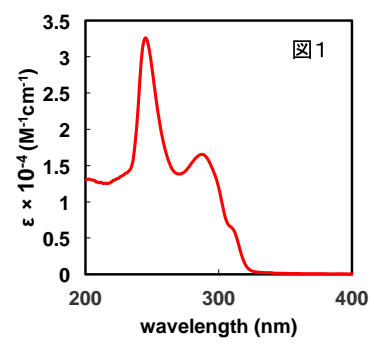
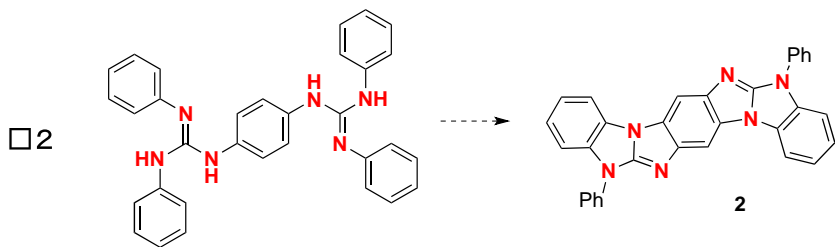
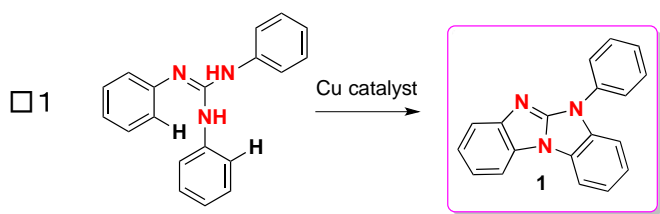
グラフェンナノリボン合成を志向し複数のグアニジノ基をもつ化合物による合成を検討し、現在、化合物 2 への変換を行なっている (式2)。上記の四環性化合物 1 に関して、クロロホルム中の吸光スペクトルの測定を行ったところ図 1 のように紫外部に吸光帯が観測された。また、四環性化合物 1 に関して Cyclic Voltammetry 測定を行なったところ、図 2 のような結果が得られ、この化合物により酸化波が観測されたことから、グアニジノ基を部分構造とした化合物は、導電性化合物として有用であることが示唆された。

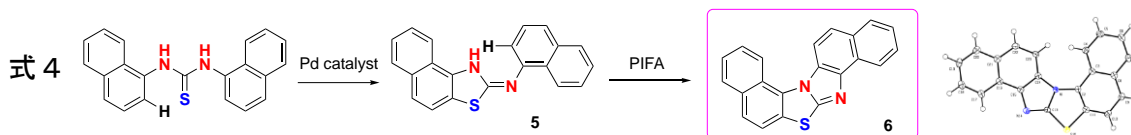
続いて②として、導入する原子を異なる組み合わせとすることとし、硫黄原子と窒素原子を有するチオウレア構造に着目した。ジフェニルチオウレアを用いてヘテロ原子と炭素原子との直接環化による結合形成反応の開発を試みた。ここでは、種々の金属触媒を検討したが、塩化パラジウムを用いることによって選択的に硫黄原子と炭素原子が結合を形成した三環性化合物 3 が得られた (式3)。続いて、酢酸銅を触媒として用いることによって窒素原子と炭素原子の結合を形成した四環性化合物 4 を得ることができた。現状では、四環性化合物 4 を得る反応が低収率であるため、収率改善を検討中である。上記の四環性化合物 4 に関して、クロロホルム中の吸光スペクトルの測定を行ったところ図 3 のように紫外部に吸光帯が観測され、これは四環性化合物 1 と同様の結果であった。また、四環性化合物 4 に関して Cyclic Voltammetry 測定を行なったところ、図 4 のような結果が得られ、これは四環性化合物 1 とは異なる性質が観測された。我々はこの違いを分子中のヘテロ原子、すなわち窒素原子のうち一つが硫黄原子と入れ替わったことに由来すると考えている。これらを比較すると、ヘテロ原子種の違いによって化合物の物性が大きく異なることが分かり、ヘテロ原子の種類、数、構造をチューニングすることによって化合物の物性制御に繋がると考えている。また一方で、これらの化合物の共通点として、近赤外領域を含む長波長領域に興味深い性質が観測されており、分子構造の共通点と含有するヘテロ原子の相違点から様々な議論をする必要があると考えられ、より詳細な検討を行う予定である。

さらに、グラフェンナノリボン合成を志向し複数のグアニジノ基をもつ化合物による合成を検討し、現在、化合物 2 への変換を行なっている (式2)。上記の四環性化合物 1 に関して、クロロホルム中の吸光スペクトルの測定を行ったところ図 1 のように紫外部に吸光帯が観測された。また、四環性化合物 1 に関して Cyclic Voltammetry 測定を行なったところ、図 2 のような結果が得られ、この化合物により酸化波が観測されたことから、グアニジノ基を部分構造とした化合物は、導電性化合物として有用であることが示唆された。

続いて②として、導入する原子を異なる組み合わせとすることとし、硫黄原子と窒素原子を有するチオウレア構造に着目した。ジフェニルチオウレアを用いてヘテロ原子と炭素原子との直接環化による結合形成反応の開発を試みた。ここでは、種々の金属触媒を検討したが、塩化パラジウムを用いることによって選択的に硫黄原子と炭素原子が結合を形成した三環性化合物 3 が得られた (式3)。続いて、酢酸銅を触媒として用いることによって窒素原子と炭素原子の結合を形成した四環性化合物 4 を得ることができた。現状では、四環性化合物 4 を得る反応が低収率であるため、収率改善を検討中である。上記の四環性化合物 4 に関して、クロロホルム中の吸光スペクトルの測定を行ったところ図 3 のように紫外部に吸光帯が観測され、これは四環性化合物 1 と同様の結果であった。また、四環性化合物 4 に関して Cyclic Voltammetry 測定を行なったところ、図 4 のような結果が得られ、これは四環性化合物 1 とは異なる性質が観測された。我々はこの違いを分子中のヘテロ原子、すなわち窒素原子のうち一つが硫黄原子と入れ替わったことに由来すると考えている。これらを比較すると、ヘテロ原子種の違いによって化合物の物性が大きく異なることが分かり、ヘテロ原子の種類、数、構造をチューニングすることによって化合物の物性制御に繋がると考えている。また一方で、これらの化合物の共通点として、近赤外領域を含む長波長領域に興味深い性質が観測されており、分子構造の共通点と含有するヘテロ原子の相違点から様々な議論をする必要があると考えられ、より詳細な検討を行う予定である。

さらなる分子拡張を試み、ジナフチルチオウレアを用いて同様の検討を行なった。ここでは、活性化される複数の炭素-水素結合が存在するが、塩化パラジウムを用いた環化反応では、選択的に五員環を形成した化合物 5 を与えた (式4)。続く環化反応を検討したところ、銅触媒による反応では目的とする環化反応の収率は十分ではなかった。そこで、種々検討を行なったところ、超原子価ヨウ素試薬が有効であることがわかり、PIFA を用いて中程度の収率で目的とする六環性化合物 6 を得ることができた。





ここでも、新たに構築される環は五員環構造をとっていることが X 線構造解析によって確認された。更に、グラフェンナノリボン合成を志向し、ナフチル環に分子拡張のための保護アミノ基を有する化合物にて検討を進めている。また、得られた多環式化合物の物性解析を進める予定である。

3. 将来展望

以上の結果は、ヘテロ原子含有炭素系ナノ分子の炭素-水素結合直接活性化反応によるボトムアップ型合成の有用性と、当該分子の機能性分子としての有効性を示すものと考えている。そして、本合成法により従来法では困難であった新規分子の合成が可能になると考えている。今後は、リングサイズの縮小や拡張等の分子骨格の変換とヘテロ原子の配置の関連を明らかにするべく、様々な分子の合成と物性解析を行いたい。また、他のヘテロ原子としてリン、ホウ素などを含めた様々なパターンへのヘテロ原子配置を有する化合物合成の開発を行い、物性に関する知見を積み重ねていきたい。さらに、精密なヘテロ原子の配置を念頭に、得られた配置パターンから有望なものを選択しヘテロ原子含有ナノグラフェン合成に向けて分子の拡張と物性評価を行う。得られた物性値を元に化合物デザインへとフィードバックし、精密な分子設計から機能性分子開発を目指していきたい。

4. 研究発表

- Pacificchem 2020 (2021.12.15-21 米国、ハワイ、オンライン)

The tandem cyclization reaction to form heteroatoms-containing tetracyclic compounds using C-H activation reaction

Madoka Waku¹, Keisuke Tamura¹, Ryunosuke Akazawa¹, Yuki Akamatsu¹, Shinichiro Kamino¹, Takumi Abe¹, and Daisuke Sawada¹

¹Graduate School of Medicine, Dentistry, and Pharmaceutical Sciences, Okayama University, Kitaku, Okayama, Japan, 700-8530

をエントリーしていましたが、コロナ禍のため発表取り下げとしました。

- 第 47 会反応と合成の進歩シンポジウム (2021.10.2,4,5 オンライン開催)
「ベンゾチアゾール連結型大環状化合物の合成研究」
(¹岡山大院医歯薬, ²岡山大薬) 和久夢¹, 木全桃子², 阿部匠¹, 澤田大介¹