

平成 27 年度

博士論文

π 共役ホスホールカルコゲニドの合成と
光機能性に関する研究

飯嶋 俊祐

奈良先端科学技術大学院大学

物質創成科学研究科

物質創成科学専攻

目次

| | |
|---|----|
| 第 1 章 緒論..... | 1 |
| 1-1. 有機機能性色素と π 共役系..... | 1 |
| 1-2. ヘテロール骨格..... | 2 |
| 1-3. フォトクロミック分子..... | 5 |
| 1-4. 本論分の目的..... | 7 |
| 1-5. 本論分の構成..... | 7 |
| 参考文献..... | 8 |
| 第 2 章 ホスホールカルコゲニド骨格を有する発光性分子の合成とその発光特性..... | 11 |
| 2-1. 分子設計及び量子化学計算..... | 11 |
| 2-2. 発光特性..... | 15 |
| 2-3. 電気化学特性..... | 19 |
| 2-4. X 線単結晶構造解析..... | 20 |
| 2-5. 量子化学計算..... | 22 |
| 2-6. 結論..... | 25 |
| 2-7. 実験項..... | 26 |
| 2-7-1. 測定機器及び測定条件..... | 26 |
| 2-7-2. 合成..... | 27 |
| 参考文献..... | 33 |
| 第 3 章 ホスホールカルコゲニド骨格を 6π 電子系上に有するフォトクロミック分子の合成とそのフォトクロミック特性..... | 35 |
| 3-1. 分子設計..... | 35 |
| 3-2. フォトクロミック特性と量子化学計算..... | 39 |
| 3-3. 発光特性..... | 44 |
| 3-4. X 線単結晶構造解析..... | 45 |
| 3-5. NMR 及び量子化学計算による開環体の立体配座と閉環体の構造評価..... | 48 |
| 3-5-1. ^1H NMR 及び ^{31}P NMR による開環体の立体配座の評価..... | 48 |
| 3-5-2. 量子化学計算による開環体の光反応活性及び不活性配座間の比較..... | 50 |
| 3-5-3. 結晶中及び溶液中フォトクロミズムによる閉環体の帰属..... | 52 |
| 3-5-4. 量子化学計算による開環体の光反応活性配座の構造評価..... | 53 |
| 3-6. 光学分割と CD スペクトル評価..... | 57 |
| 3-7. 結論..... | 61 |
| 3-8. 実験項..... | 62 |
| 3-8-1. 測定機器及び測定条件..... | 62 |
| 3-8-2. 合成..... | 63 |
| 参考文献..... | 70 |

| | |
|-------------------|----|
| 第 4 章 総括 | 71 |
| 4-1. 本論文の総括 | 71 |
| 4-2. 今後の展望 | 73 |
| 目録 | 74 |
| 謝辞 | 76 |

第1章 緒論

1-1. 有機機能性色素と π 共役系

1850年代に見出されたモーベインに始まる有機色素は、繊維等に染料として用いられてきた。現在でも染料として用いられているが、その用途は色素増感太陽電池、有機エレクトロルミネッセンス (EL, Electroluminescence)、及び有機電界効果トランジスタ等といったエネルギー変換材料、情報表示材料及び情報記録材料といった機能性材料に拡大している。

機能性材料に用いられる有機色素は有機機能性色素と呼ばれている。光を選択的に吸収して鮮やかな色彩を示すことから、光や熱といった外部刺激に応答して発光性やフォトクロミック性等、多彩な機能を示す。吸収及び発光特性等の機能性は有機機能性色素が持つ π 共役系に依存して変化するため、 π 共役系の拡張等による制御が検討されている (Fig.1-1)。

π 共役系において電子供与性部位(D, ドナー)及び電子受容性部位(A, アクセプター)が存在する場合、分子内電荷移動 (ICT, Intramolecular Charge Transfer)が生じることが知られている。この場合にも π 共役系は制御され、一般的には最高被占軌道 (HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital) 及び最低空軌道 (LUMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 間のエネルギーギャップが減少することが報告されている。有機機能性色素を DA 構造によって構築する場合、

ドナー骨格若しくはアクセプター骨格の一部の元素をヘテロ元素や d ブロック元素を用いて置換することでも物性を制御できることが知られている。特にアクセプター骨格にて元素置換を行うことで DA 構造を持つ有機機能性色素が有する LUMO 準位を安定化し、結果として高い電子受容性が得られる。電子受容性は電子材料分野への応用の際には重要となることから、近年では安定化された LUMO 準位を示すアクセプター骨格の構築が注目されている。

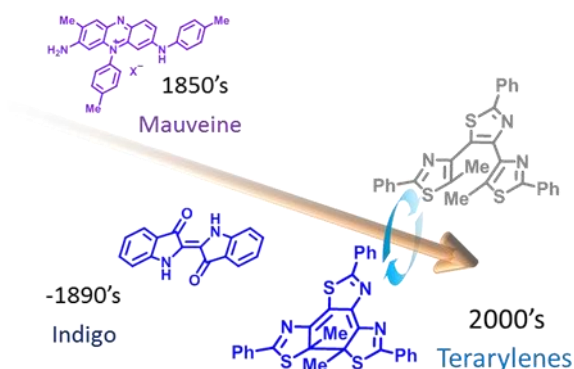


Figure 1-1. Transition of organic dyes.

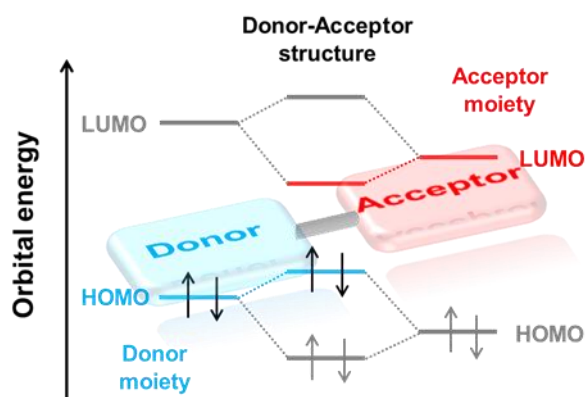


Figure 1-2. Orbital energy diagram for π -conjugated system based on donor and acceptor moieties.

1-2. ヘテロール骨格

ヘテロールは1つのヘテロ原子と4つの炭素原子によって構成される5員環、例えばフラン、チオフェン、セレノフェン等であり、広範な研究が行われている π 共役系の一つである^[1]。近年ではフラン、チオフェン及びセレノフェンといったヘテロールに含まれるカルコゲン元素とは異なる性質を示す典型元素が研究に用いられている。Fig.1-3に示すヘテロ原子としてホウ素、ケイ素及びリン等を有するボロール^[2]、シロール^[3]及びホスホール^[4]が研究対象として注目されている。これら典型元素を有するヘテロールでは、ボロールの場合にはホウ素上のp軌道とブタジエン構造の π^* 軌道による $p\pi-\pi^*$ 共役から著しいLUMOの安定化を示すことが知られている。一方のシロールやホスホールの場合には、ケイ素及びリン原子の σ^* 軌道とブタジエン構造の π^* 軌道による $\sigma^*-\pi^*$ 共役から、LUMOの安定化を示すことが知られている。

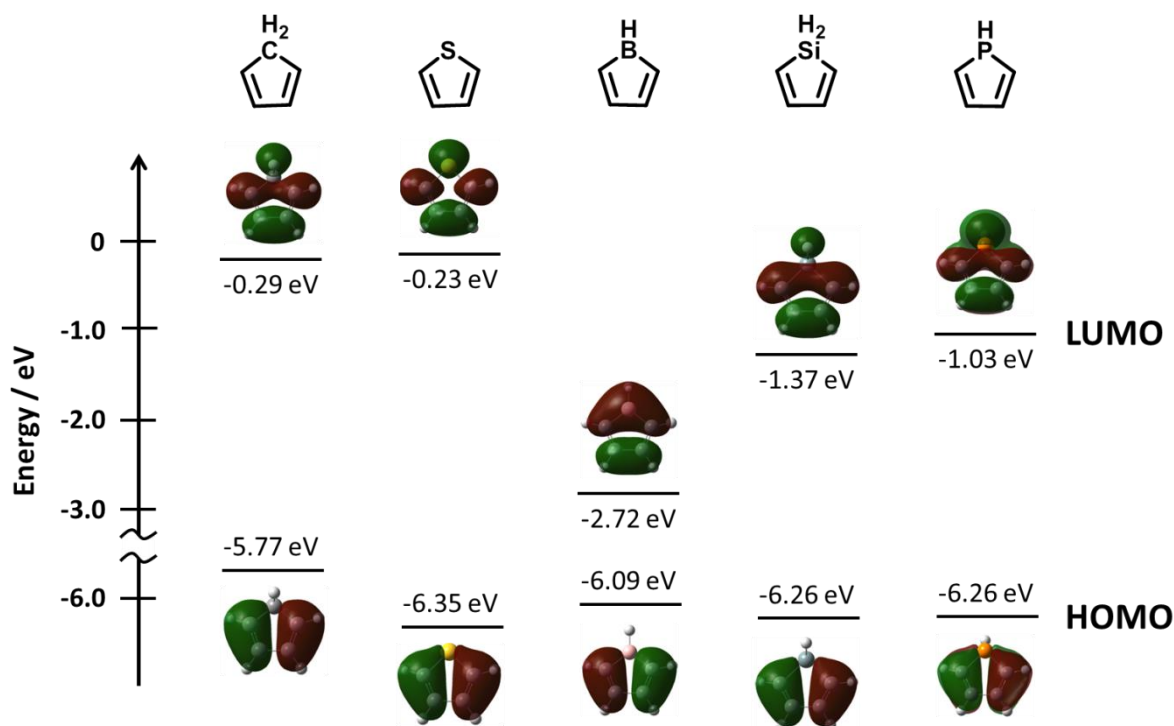


Figure 1-3. Diagram of simulated HOMO and LUMO energy levels of cyclopentadiene and heteroles by B3LYP/6-31G(d,p) level of DFT calculation.

中でもホスホール骨格は、ホスホール環構造を構築した後もリン原子上の化学的修飾、例えば、酸化及び硫化等による誘導体化に伴う物性制御が可能である(Fig.1-4)^[5]。リン原子上の化学修飾による誘導体化は熱安定性及び電気化学特性等の変化を簡易に検討できるため、分子設計の見地からも重要である(Fig.1-5)^[6a,7]。Réauらによってホスホール骨格を用いた有機EL材料の開発は精力的に行われており、新素材探索に有効である^[6]。

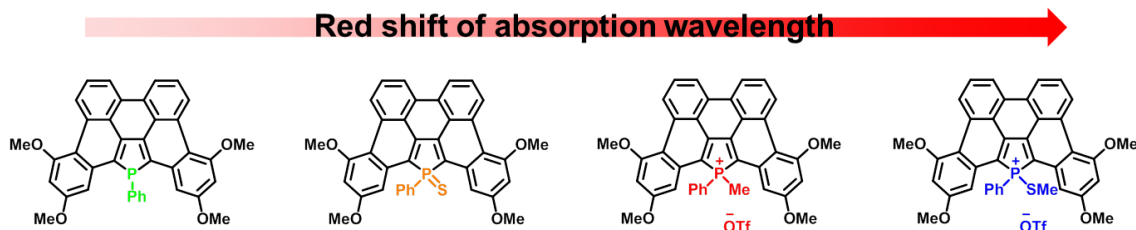


Figure 1-4. Photo-physical properties change depending on the chemical modification on phosphorus atom^[5a].

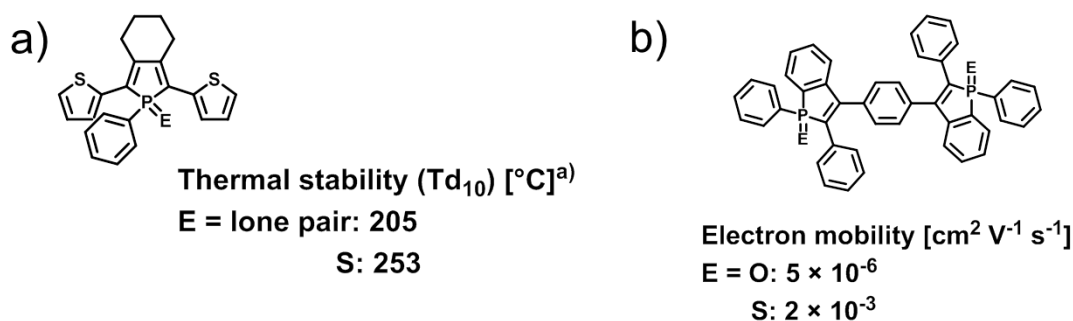


Figure 1-5. Examples of dramatical improvement by substitution on the phosphole's phosphorus atom of a) thermal stability^[6a] and b) electron mobility^[7a].

機能性材料を目指した研究においてもホスホール骨格を用いた低分子系骨格の構築が行われており、種々の芳香環が縮環したホスホール誘導体が報告されている。安定化された LUMO 準位を与えるホスホール及びホスホールオキシドは n 型有機半導体材料を目指したジチエノホスホールオキシド^[8]や、エレクトロクロミズムを示す 2,7-ジアザジベンゾホスホールオキシド^[9]の開発にも応用されてきた(Fig.1-6)。

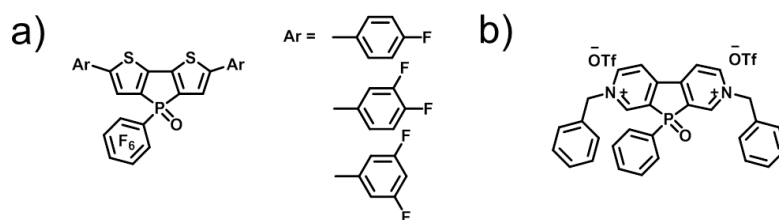


Figure 1-6. Structures of a) dithienophosphole oxide derivatives for n-type organic semiconductor^[8d], and b) 2,7-diazaphosphole oxide derivative for electrochromic material^[9].

また、芳香族性を示すホスホール骨格からリン原子を酸化することで得られるホスホールオキシド骨格においては芳香族性が低下することが知られている^[10]。即ち、リン原子上の酸化を利用することで実効π共役長を制御することが可能である(Fig.1-7)。

1-3. フォトクロミック分子

フォトクロミズムとは、異なる光物性を有する双安定な異性体間で可逆な光異性化が生じることであり、古くから広く研究が行われている。これまでにフルギドからターアリーレンに渡って多様な報告がなされている(Fig.1-9)[11]。

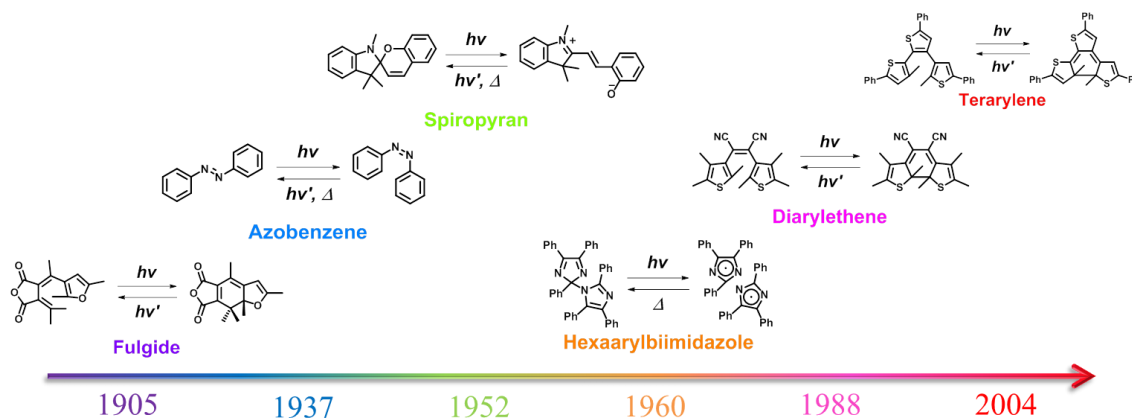


Figure 1-9. Rough history of photochromic molecules.

その代表例の一つとして挙げられるのがジアリールエテンである[12]。Fig.1-10に示すジアリールエテンは高い繰り返し光反応耐久性を示すことから、ペルフルオロシクロペンテン骨格が分子の中央アリール部位として採用されている[13]。一方で、ペルフルオロシクロペンテンに代わるエテンユニットとして、様々な芳香環や π 共役環、例えばキノン[14]、フェナントロリン[15]、テトラアザポルフィリン[16]、チオフェン[17]、ベンゾチオフェン[18]、チアゾール[19]、ベンゾチアゾール[20]、クマリン[21]、イミダゾリウム[22]、インデノン[23]、インデノール[24]及びアザインドール[25]による誘導体化がなされてきた。以上に紹介した多様なターアリーレン誘導体が分子内に有するCH/N、OH/N、S/N及びCH/ π といった非共有結合性相互作用は、そのアリール基間に存在する立体構造における捩じれ角の積極的な制御に深い考察を与えるものであった(Fig.1-11)。ターアリーレン誘導体が有するヘキサトリエン構造はWoodward-Hoffmann則に従い、同旋的な光反応を行うために、光反応性の 6π 電子系の立体構造が光反応後の立体選択性に影響を与える。Yokoyamaらによって設計、合成されたキラルインデノール骨格を中央アリール部位に有するターアリーレン誘導体は、Fig.1-12に示す様に基底状態においてインデノールが持つ水酸基とチアゾール環上の窒素原子が水素結合を形成することによって立体構造の制御を行っている[24]。このジチアゾリルインデノールが有するヘキサトリエン構造は光反応を行う際にはほぼ一つの立体配座を示し、その光環化反応は高い立体選択性を示す。

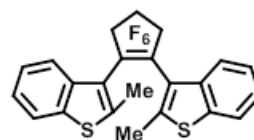


Figure 1-10. Example of diarylethene derivative having the high fatigue resistance ($> 1.0 \times 10^4$ cycles)[12].

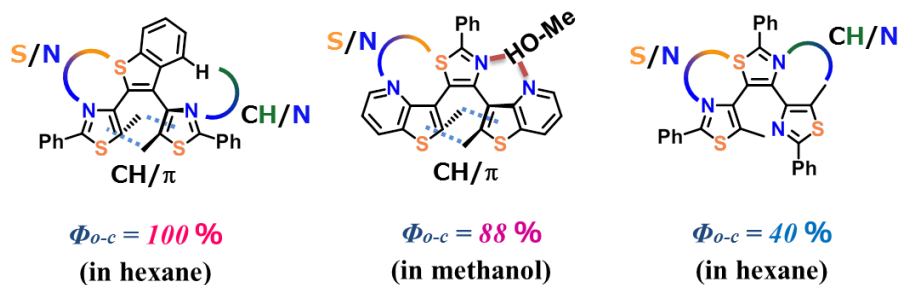


Figure 1-11. Examples of conformational torsion control for photochromic terarylenes by using intramolecular non-covalent interactions^[17,18].

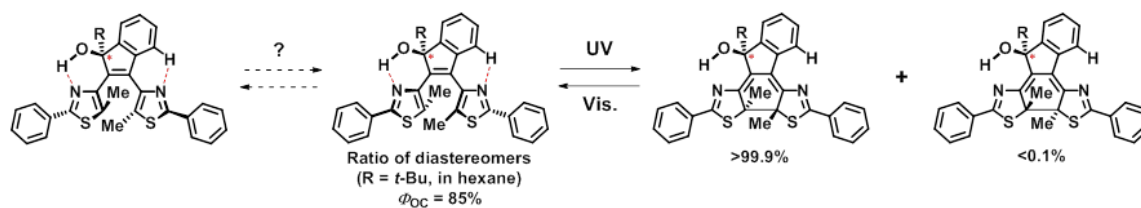


Figure 1-12. Photocyclization reaction of dithiazolyindenol with high diastereoselectivity^[24].

最近 Yam らによってベンゾホスホール骨格を有するフォトクロミック分子が初めて報告された^[26]。報告されたフォトクロミック分子は一般的なターアリーレン骨格を持ち、その中央部位にベンゾホスホール骨格が縮環している。報告中ではベンゾホスホールオキシド骨格が持つリン原子上の化学修飾による誘導体化が行われており、吸収スペクトル等の光物性を変化させている (Fig.1-13)。しかしながら Yam らの報告ではベンゾホスホール骨格を持つであろう分子内相互作用については議論されておらず、光反応の立体制御についても検討されていない。

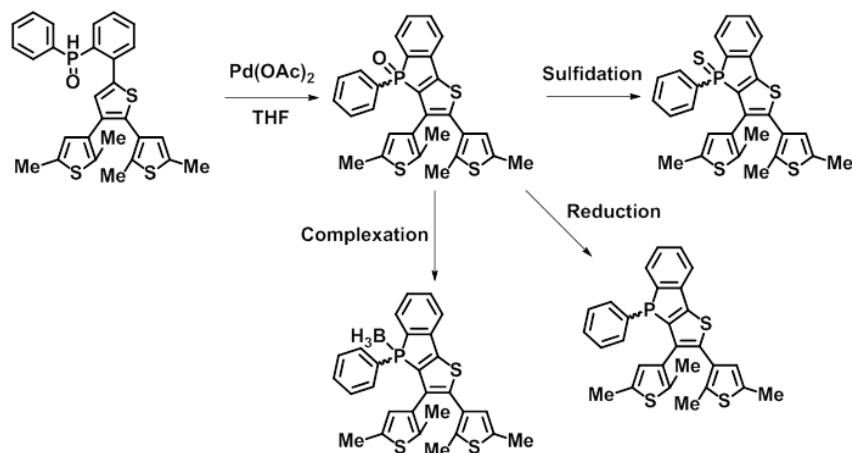


Figure 1-13. Approach pathway to derivatives after construction of photochromic skeleton^[26a].

1-4. 本論分の目的

ホスホールカルコゲニド骨格は 1-1 項から 1-3 項までに示した以下の利点を有する。(1)特徴的な軌道相互作用である σ^* - π^* 共役によって低い LUMO 準位を有すること、(2)温和な反応を用いることでホスホール骨格構築後にもリン原子上を化学修飾でき、誘導体化が可能であること、及び(3)リンが第 3 周期元素であること(第 2 周期元素と比較すると、結合長が長くなるため、元素周辺に間隙が生じること)に起因する分子内相互作用に因る立体制御性を有する。そこで本論文では、ホスホールカルコゲニド骨格を用いた有機機能性色素の開発のための基盤構築及び設計指針の提供を目的とした。研究手法としては発光性分子及びフォトクロミック分子の 2 種においてホスホールカルコゲニド骨格を導入し、ホスホール骨格上のカルコゲン原子の置換が与える発光特性及びフォトクロミック特性への影響を評価した。



1-5. 本論分の構成

本論文は全 4 章によって構成されている。第 1 章である本章では本研究に関連するこれまでの研究成果をまとめた。また本研究の目的及び本論文の構成について概説した。第 2 章ではホスホールカルコゲニド骨格を有する発光性分子の合成とその発光特性、第 3 章ではホスホールカルコゲニド骨格を 6π 電子系近傍に有するフォトクロミック分子の合成とその立体選択的フォトクロミック特性について検討を行った。第 4 章では本論文の成果の総括を行い、その意義及び今後の展望について述べた。

参考文献

- [1] a) S.Glenis, M. Benz, E. LeGoff, L. Schindler, C. R. Kannewurf, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12519-12525; b) J. Roncali, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 711-738; c) J. Roncali, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 173-205; d) S. Glenis, D. S. Ginley, A. J. Frank, *J. Appl. Phys.* **1987**, *62*, 190-194; e) X. He, T. Baumgartner, *RSC adv.* **2013**, *3*, 11334-11350.
- [2] a) T. Agou, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Chem. Commun.* **2007**, 324-326; b) T. Agou, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8051-8060; c) A. Fukazawa, H. Yamada, S. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5582-5585; d) A. Fukazawa, E. Yamaguchi, E. Ito, H. Yamada, J. Wang, S. Irle, S. Yamaguchi, *Organometallics* **2011**, *30*, 3870-3879.
- [3] M. Hissler, P. W. Dyer, R. Réau, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *244*, 1-44.
- [4] a) T. Baumgartner, R. Réau, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4681-4727; b) Y. Ren, T. Baumgartner, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 7792-7800; c) T. Baumgartner, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1613-1622.
- [5] a) P. -A. Bouit, A. Escande, R. Szűcs, D. Szieberth, C. Lescop, L. Nyulászi, M. Hissler, R. Réau, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6524-6527; b) H. Chen, W. Delaunay, J. Li, Z. Wang, P. -A. Bouit, D. Tondelier, B. Geffroy, F. Mathey, Z. Duan, R. Réau, M. Hissler, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 330-333.
- [6] a) C. Fave, T. -Y. Cho, M. Hissler, C. -W. Chen, T. -Y. Luh, C. -C. Wu, R. Réau, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9254-9255; b) H. -C. Su, O. Fadhel, C. -J. Yang, T. -Y. Cho, C. Fave, M. Hissler, C. -C. Wu, R. Réau, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 983-995; c) D. Joly, D. Tondelier, V. Deborde, B. Geffroy, M. Hissler, R. Réau, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1603-1611.
- [7] a) H. Tsuji, K. Sato, Y. Sato, E. Nakamura, *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 1294-1297; b) Y. Matano, A. Saito, T. Fukushima, Y. Tokudome, F. Suzuki, D. Sakamaki, H. Kaji, A. Ito, K. Tanaka, H. Imahori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8016-8020; c) M. Stolar, T. Baumgartner, *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 1212-1225.
- [8] a) T. Baumgartner, T. Neumann, B. Wirges, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6197-6201; b) T. Baumgartner, W. Bergmans, T. Kárpáti, T. Neumann, M. Neiger, L. Nyulászi, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4687-4699; c) Y. Dienes, S. Durben, T. Kárpáti, T. Neumann, U. Englert, L. Nyulászi, T. Baumgartner, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7487-7500; d) Y. Ren, Y. Dienes, S. Hettel, M. Oarvez, B. Hoge, T. Baumgartner, *Organometallics* **2009**, *28*, 734-740.
- [9] a) C. Reus, M. Stolar, J. Vanderkley, J. Nebauer, T. Baumgartner, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11710-11717; b) M. Stolar, J. Borau-Garcia, M. Toonen, T. Baumgartner, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3366-3371.
- [10] a) Y. Ren, T. Baumgartner, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1328-1340; b) G.

- Barbarella, L. Favaretto, M. Zambianchi, O. Pudova, C. Arbozzani, A. Bongini, M. Mastragostino, *Adv. Mat.* **1998**, *10*, 551-554; c) A. Fukazawa, M. Hara, T. Okamoto, E. -C. Son, C. Xu, K. Tamao, S. Yamaguchi, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 913-916.
- [11] a) M. Irie, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1685-1716; b) M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12174-12277.
- [12] a) K. Uchida, Y. Nakamura, M. Irie, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 985-996; b) T. Sumi, Y. Takagi, A. Yagi, M. Morimoto, M. Irie, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3928-3930.
- [13] a) J. J. D. d. Jong, L. N. Lucas, R. Hania, A. Pugzlys, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, K. Duppen, J. H. van Esch, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 1887-1893; b) M. Herder, B. M. Schmidt, L. Grubert, M. Patzel, J. Schwarz, S. Hecht, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2738-2747.
- [14] X. Deng, L. S. Liebeskind, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7703-7704.
- [15] a) V. W. -W. Yam, C. C. Ko, N. Y. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12734-12735; b) C. C. Ko, W. M. Kwok, V. W. -W. Yam, D. L. Phillips, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5840-5848.
- [16] H. Tian, B. Chen, H. Tu, K. Müllen, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 918-923.
- [17] a) T. Kawai, T. Iseda, M. Irie, *Chem. Commun.* **2004**, 72-73; b) H. L. Wong, W.-T. Wong, V. W.-W. Yam, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1862-1865; c) C. T. Poon, V. W.-W. Lam, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19622-19625; d) J. C.-H. Chan, W.-H. Lam, H. L. Wong, W. T. Wong, V. W.-W. Yam, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11504-11508; e) S. C. Pang, H. Hyun, S. Lee, D. Jang, M. J. Lee, S. H. Kang, K. H. Ahn, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3745-3747.
- [18] a) S. Chen, Y. Yang, Y. Wu, H. Tian, W. Zhu, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 5486-5494; b) Y.-C. Jeong, C. Gao, I. S. Lee, S. I. Yang, K.-H. Ahn, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 5288-5290; c) S. Cheng, L.-J. Chen, H.-B. Yang, H. Tian, W. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13596-13599; d) S. Fukumoto, T. Nakashima, T. Kawai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1565-1568; d) K. Yuan, J. Boixel, A. Chantzis, D. Jacquemin, V. Guerschais, H. Doucet, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 10073-10083; e) O. Galangau, T. Nakashima, F. Maurel, T. Kawai, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8471-8482; f) R. Li, T. Nakashima, O. Galangau, S. Iijima, R. Kanazawa, T. Kawai, *Chem. Asian J.* **2015**, *10*, 1725-1730.
- [19] a) T. Nakashima, K. Atsumi, S. Kawai, T. Nakagawa, Y. Hasegawa, T. Kawai, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 3212-3218; b) S. Kawai, T. Nakashima, K. Atsumi, T. Sakai, M. Harigai, Y. Imamoto, H. Kamikubo, M. Kataoka, T. Kawai, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3479-3483; c) H. Nakagawa, S. Kawai, T. Nakashima, T. Kawai, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1475-1478; d) T. Nakashima, Y. Kajiki, S. Fukumoto, M. Taguchi, S. Nagao, S. Hirota, T. Kawai, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19877-19883; e) G.

Gavrel, P. Yu, A. Léaustic, R. Guillot, R. Métivier, K. Nakatani, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10111–10113; f) T. Nakashima, K. Yamamoto, Y. Kimura, T. Kawai, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 16972–16980; g) T. Nakashima, K. Imamura, K. Yamamoto, Y. Kimura, S. Katao, Y. Hashimoto, T. Kawai, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 13722–13729.

[20] a) W. Zhu, Y. Yang, R. Métivier, Q. Zhang, R. Guillot, Y. Xie, H. Tian, K. Nakatani, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10986–10990; b) W. Li, C. Jiao, X. Li, Y. Xie, K. Nakatani, H. Tian, W. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4603–4607; c) W. Li, X. Li, Y. Xie, Y. Wu, M. Li, X. Y. Wu, W. H. Zhu, H. Tian, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 9186–1–7.

[21] K. Suzuki, T. Ubukata, Y. Yokoyama, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 765–767.

[22] a) T. Nakashima, M. Goto, S. Kawai, T. Kawai, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14570–14575; b) V. W.-W. Yam, J. K.-W. Lee, C.-C. Ko, N. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 912–913; c) B. M. Neilson, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10322–10326; d) B. M. Neilson, C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12693–12699.

[23] K. Morinaka, T. Ubukata, Y. Yokoyama, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3890–3893.

[24] H. Ogawa, K. Takagi, T. Ubukata, A. Okamoto, N. Yonezawa, S. Delbaere, Y. Yokoyama, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11838–11840.

[25] S. Fukumoto, T. Nakashima, T. Kawai, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 5047–5053.

[26] a) J. C.-H. Chan, W. H. Lam, H. -L. Wong, W. -T. Wong, V. W. -W. Yam, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11504–11508; b) J. C. -H.Chan, H. -L. Wong, W. -T. Wong, V. W. -W. Yam, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 6936–6948.

第2章 ホスホールカルコゲニド骨格を有する発光性分子の合成とその発光特性

2-1. 分子設計及び量子化学計算

ジベンゾホスホールはビフェニルの1位および1'位をリン原子で架橋した構造を有する多環状化合物の一種である。またホスホール誘導体の中でも、ホスホールやベンゾホスホールとは異なり、共役していないモノエン及びジエン

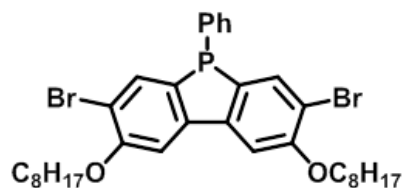


Figure 2-1. Dibenzophosphole derivative for building block of OLED application.

が骨格上に存在しないことから高い安定性を有している。2003年に Kobayashi らによって、有機 EL 等の電子材料への応用を目指したジベンゾホスホール誘導体が合成された(Fig.2-1)^[1]。2008年にはリン以外の典型元素であるケイ素及びゲルマニウムによって構成されたジベンゾヘテロールが Tilley らによって合成されている。Tilley らによって評価も行われており、ジベンゾホスホール誘導体は他のジベンゾヘテロールよりも低い LUMO 準位を示した(Fig.2-2)^[2]。Tilley らの報告中でジベンゾホスホール誘導体は、高い電子受容性及び安定性を示したことから、電子材料への展開が期待され、その構築法も報告されている^[3]。

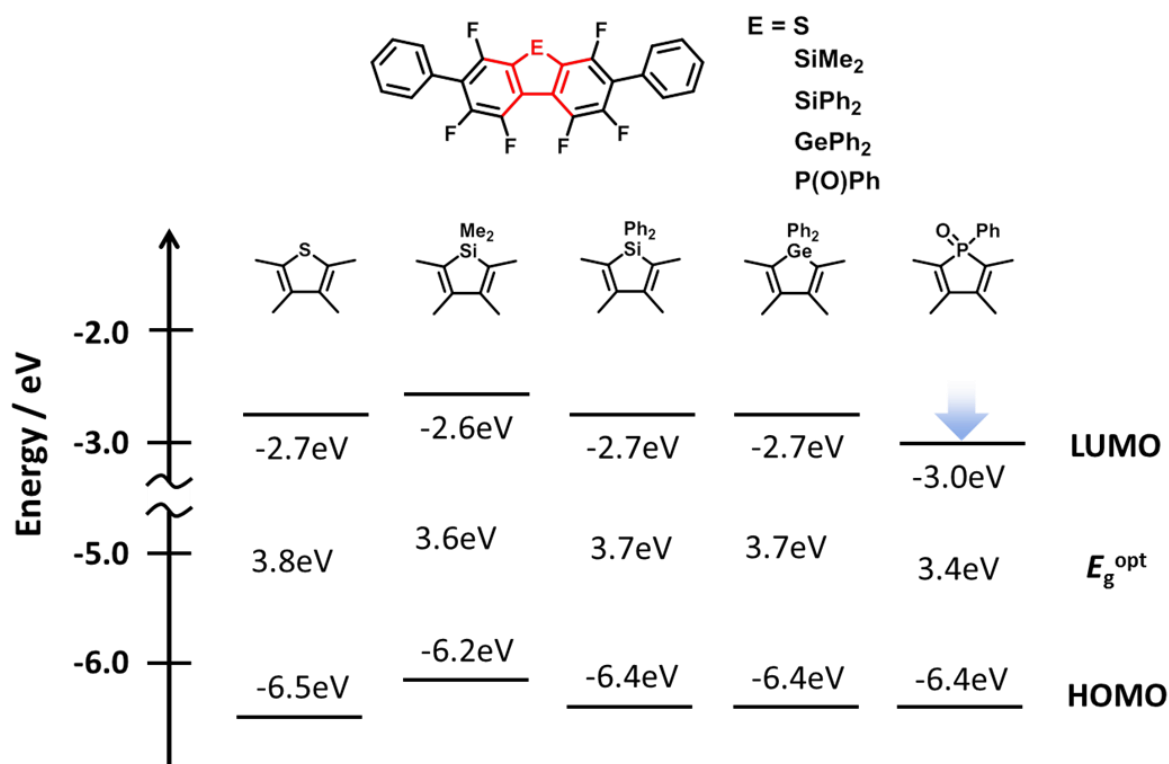
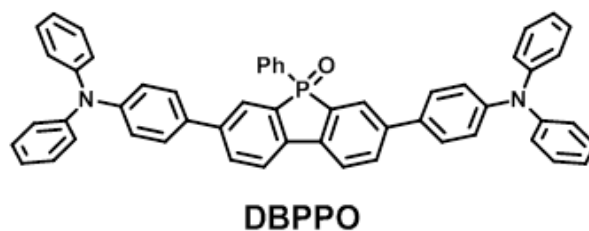


Figure 2-2. Diagram of HOMO and LUMO energy levels of fluorinated dibenzoheteroles based on experimental data for CV and optical band gaps^[2a].

近年Yamaguchiらによってジベンゾホスホールオキシドをアクセプター骨格として用いた DA 構造に基づくジベンゾホスホールオキシド誘導体 (DBPPO) が報告された (Fig.2-3)^[4]。



DBPPO は高い発光量子収率を示すことが報告されており、吸収及び発光スペクトル測定の結果

Figure 2-3. Molecular structure of DBPPO^[4].

から ICT 状態を形成することが示唆されていた。これまでにジベンゾホスホール誘導体において、リン原子上のカルコゲン原子を置換することで得られる物性変化についての報告は行われてきたが、カルコゲン原子置換が与える変化が ICT 状態を形成する分子に対して与える影響についての報告例はなかった。高い発光量子収率を有することから発光特性に関する測定が容易である DBPPO はカルコゲン原子置換に伴う発光特性変化を観察し易いと考え、本研究に用いることとした。また第 1 章でも述べた様に、ホスホール骨格の架橋部位であるリン原子上のカルコゲン原子は化学的修飾によって容易に置換することができることから、DBPPO から硫黄置換体である DBPPS 及びセレン置換体である DBPPSe へ誘導することを計画した。合成を行う前に大凡の分子の性質を量子化学計算から求め、その結果を Fig.2-4 にまとめた。

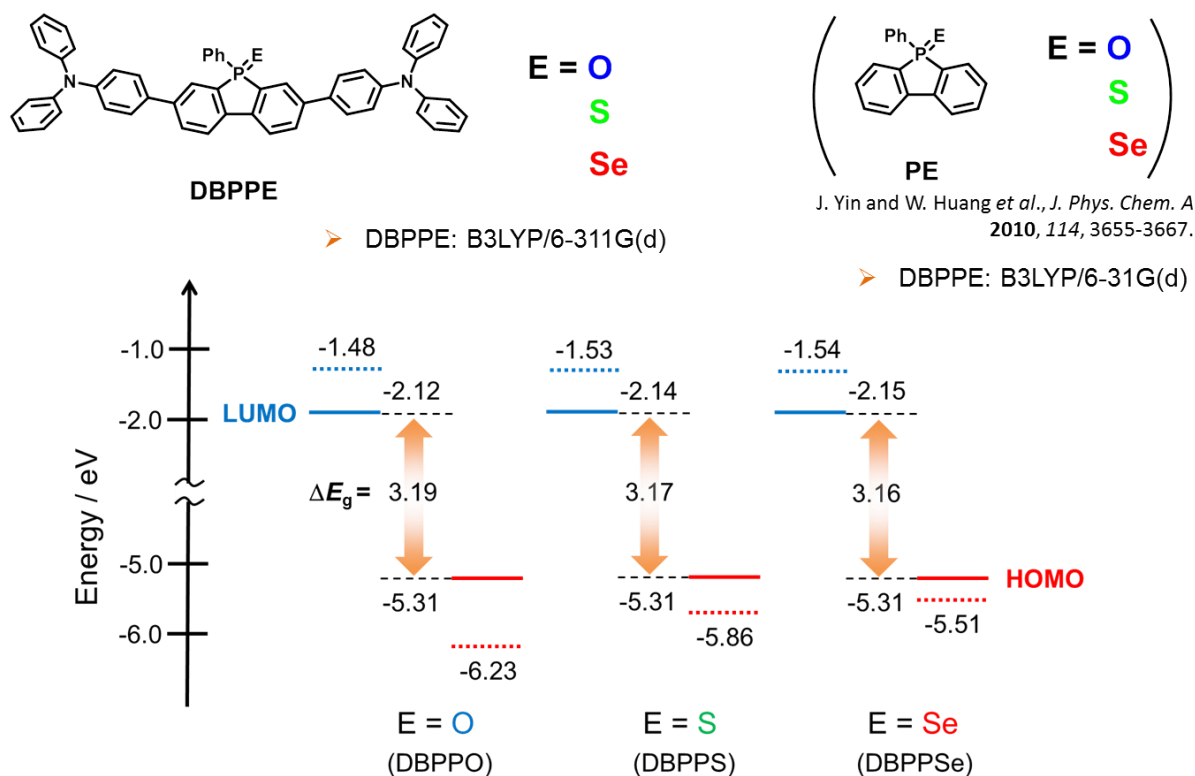
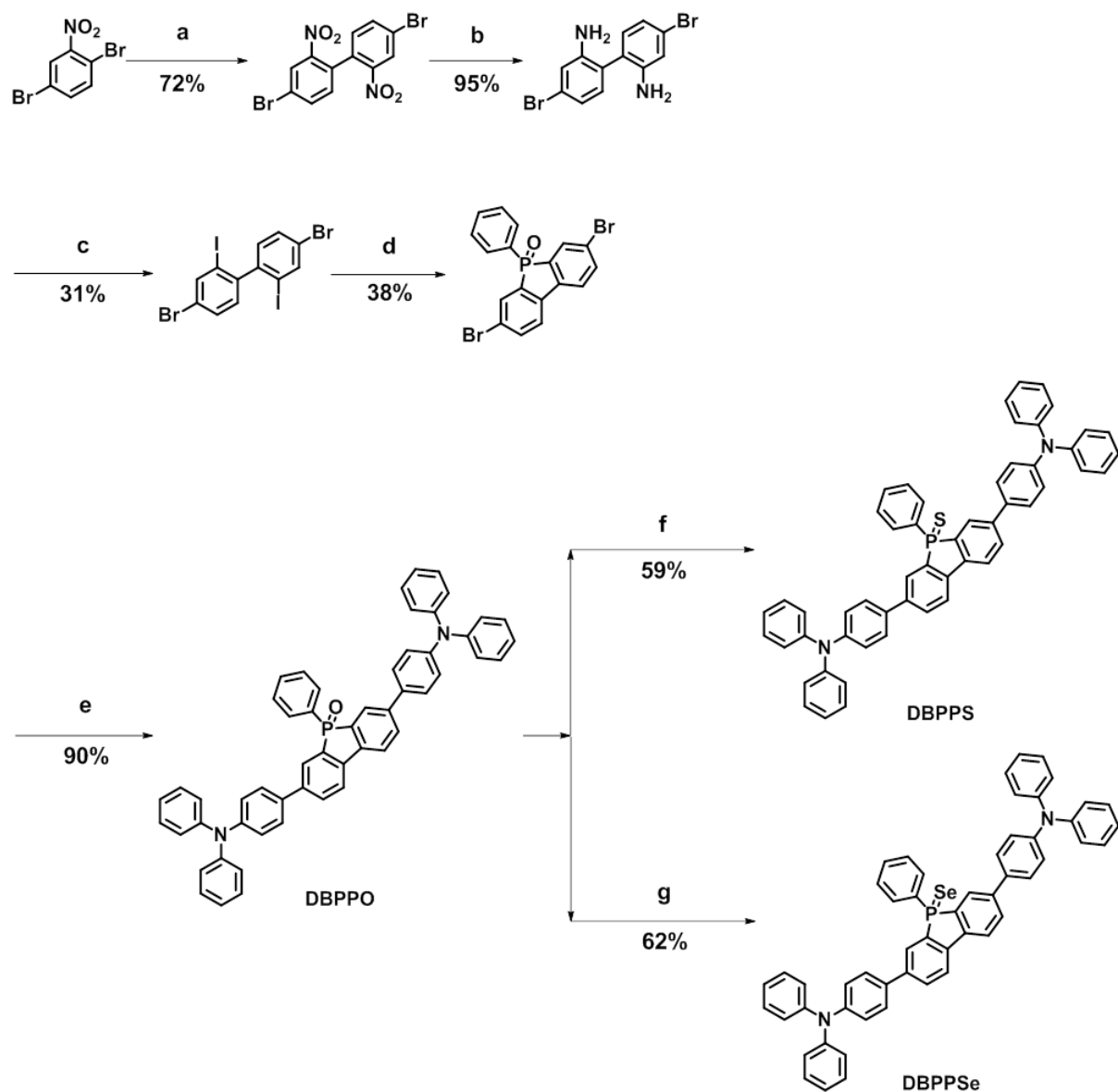


Figure 2-4. Diagram for simulated HOMO and LUMO energy levels (solid line) of

DBPPO derivatives at B3LYP/6-311G(d), and PO derivatives (dotted line) as the reference simulated at B3LYP/6-31G(d)^[5].

量子化学計算の結果から DA 構造を持つ DBPPO、DBPPS 及び DBPPSe においてはカルコゲン原子の置換に伴う影響が小さいことが予想された。これはカルコゲン原子が DA 構造によって拡張された π 共役系に対して直接接しておらず、軌道の重なりが小さいことに起因していると推測した。また Huang らによってジベンゾホスホールカルコゲニド骨格(PO、PS 及び PSe)が持つ性質に関する量子化学計算の結果が報告されている(Fig.2-4)^[5]。Huang らの報告に因れば、リン原子上のカルコゲン原子の置換は LUMO 準位に影響を与えずに HOMO 準位の不安定化を示しており、アクセプター骨格であるジベンゾホスホールオキシドのみの場合にはカルコゲン原子の影響が大きいことが示唆されている。実際に DA 構造を持つ DBPPO、DBPPS 及び DBPPSe の場合にはカルコゲン原子の置換が分子物性に与える影響を観察するために、DBPPO から DBPPS 及び DBPPSe を合成し、評価を行うこととした。

本章では、Scheme 2-1 に示す合成経路で高い発光量子収率を有することが知られている DBPPO^[4]の合成をおこなった。出発原料には 1,4-ジブロモ-2-ニトロベンゼンを選定し、銅粉末を用いたウルマン反応から DBPPO の合成を開始した。ウルマン反応から得られたビフェニル誘導体が持つニトロ基は、スズ粉末を用いた還元反応及びザンドマイヤー反応を行うことでヨード基へと変換した^[6]。ビフェニルの 2,2'-位に置換したヨード基とジクロロフェニルホスフィンによる環化反応から DBPPO 前駆体の合成を達成した。DBPPO への誘導は DBPPO 前駆体とトリフェニルアミンボロン酸を用いた鈴木カップリング反応を用いて行った^[4]。更に合成した DBPPO とローソン試薬によるリン原子上の硫黄原子への置換、及びウーリン試薬によるリン原子上のセレン原子への置換を行うことで DBPPS と DBPPSe の合成を達成した。これらの分子は ¹H、¹³C、³¹P NMR、高分解能質量分析スペクトルを用いて構造を同定した。DBPPS については単結晶が得られたことから X 線単結晶構造解析からも同定した。



Scheme 2-1. Synthetic pathway for DBPPO derivatives. Reagents: a) Cu (powder), DMF; b) Sn (powder), conc. HCl, ethanol; c) NaNO_2 , conc. HCl, KI; d) *n*-BuLi, THF; PhPCl_2 ; e) 4-(diphenylamino)phenylboronic acid, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, K_3PO_4 , THF/ H_2O ; f) Lawesson's reagent, toluene; g) Woolin's reagent, toluene.

2-2. 発光特性

リン原子上のカルコゲン原子の置換による電子構造の影響を確認する為に DBPPO、DBPPS 及び DBPPSe のトルエン及びアセトニトリル中での吸収スペクトルを測定した。結果を Fig.2-5 に示す。

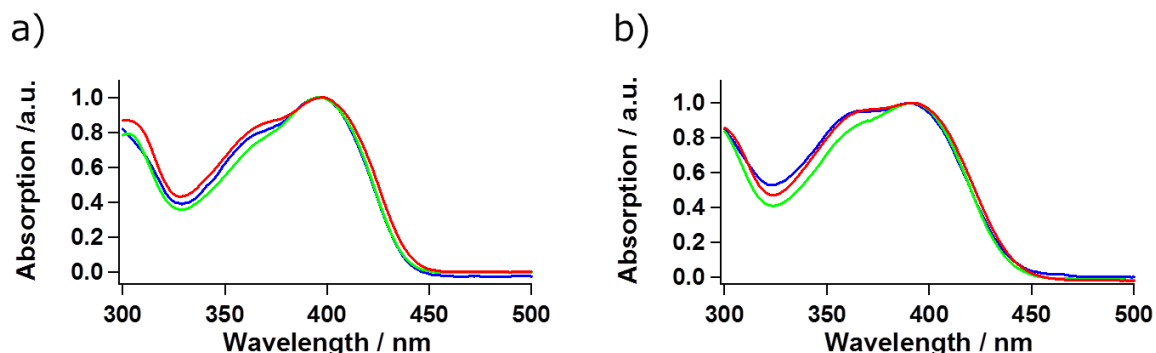


Figure 2-5. UV-Vis absorption spectra of DBPPO (blue), DBPPS (green), and DBPPSe (red) in (a) toluene and (b) acetonitrile at ambient temperature.

DBPPO、DBPPS 及び DBPPSe の最大吸収波長はトルエン中でそれぞれ 396 nm、396 nm 及び 398 nm、アセトニトリル中では 391 nm、391 nm、393 nm であった。DBPPO から DBPPS 及び DBPPSe へのカルコゲン原子置換は殆ど π 共役系の電子構造に影響を与えないことが示唆された。これら最長波長側の吸収を π - π^* 遷移に基づく $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移に帰属した(Fig.2-5)。

Fig.2-6 に DBPPO、DBPPS 及び DBPPSe のトルエン及びアセトニトリル中の発光スペクトルを示す。またここまでの各種溶媒中での吸収、発光及び絶対発光量子収率の測定結果を Table 2-1 にまとめた。

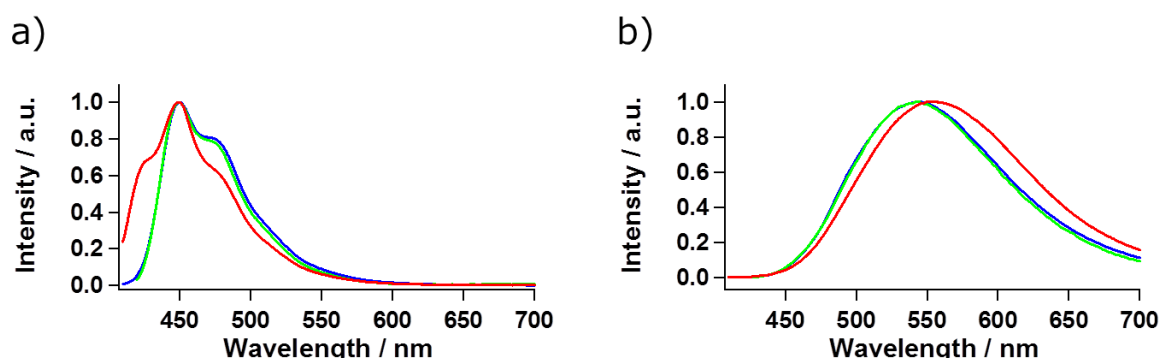


Figure 2-6. Photoluminescence spectra of DBPPO (blue), DBPPS (green), and DBPPSe (red) in (a) toluene and (b) acetonitrile at ambient temperature.

DBPPO、DBPPS 及び DBPPSe はほぼ同様の極大発光波長を有していることが観測された。DBPPSe においては DBPPO 及び DBPPS とは異なる振動構造を観察することができ、この高エネルギー側の振動構造が高次の振動準位への遷移に由来するものと推測した(Fig.2-6(a))。DBPPO 及び DBPPS では、この遷移は抑制されており、0-0 及び 0-1 遷移に由来すると思われる発光スペクトルのみが観察された。これらの結果から DBPPSe は DBPPO 及び DBPPS とは異なる励起状態(振動)構造を持つことが示唆された。また DBPPSe では極性溶媒中での極大発光波長の長波長化においても、DBPPO 及び DBPPS に比べると若干レッドシフトすることが観察された。

Table 2-1. Photophysical properties of DBPPO derivatives in several solvents at ambient temperature.

| Compd | Solvent | λ_{abs} [nm] | λ_{em} [nm] | ν_{ST} [cm ⁻¹] | Φ_{F} |
|--------|--------------|--------------------------------|-------------------------------|--|-------------------|
| DBPPO | Toluene | 396 | 451 | 3100 | 0.89 |
| | Chloroform | 399 | 487 | 4600 | 0.83 |
| | Acetonitrile | 391 | 545 | 7300 | 0.80 |
| DBPPS | Toluene | 396 | 450 | 3100 | 0.72 |
| | Chloroform | 398 | 481 | 4300 | 0.72 |
| | Acetonitrile | 391 | 543 | 7200 | 0.76 |
| DBPPSe | Toluene | 398 | 449 | 2800 | 0.02 |
| | Chloroform | 399 | 486 | 4500 | 0.05 |
| | Acetonitrile | 393 | 550 | 7200 | 0.17 |

全ての DBPPO 誘導体において、非極性溶媒であるトルエン中では振動構造を有すること、半値幅の小さい発光であること及び比較的小さなストークスシフト(3000 cm⁻¹)を示すことから局所励起(π - π^*)発光に帰属した(Fig.2-6 及び Table 2-1)。極性溶媒であるアセトニトリル中での発光スペクトルは全ての誘導体において、非極性溶媒中と比較すると極大発光波長の深色遷移に伴うストークスシフトの増加(7200 cm⁻¹ 程度)を示した。また、発光スペクトルの半値幅も顕著に大きくなっていることから、ICT 状態の形成及び極性溶媒による励起状態の安定化を観察していると推測した。絶対発光量子収率は DBPPO のトルエン中での測定で最も高い 89%を示し、極性溶媒中で低下した。発光量子収率が極性溶媒中で低下することは、溶媒の再配向及び励起状態での構造変化に因る失活が原因であると推測した(Table 2-1)。DBPPS では DBPPO と比較すると、絶対発光量子収率は減少した。一方、DBPPSe では全ての溶媒で著しく発光量子収率が減少した。これは異なる分子系においても良く観察されているセレン原子の導入に伴う重原子効果を示唆しており、S₁-T₁ 項間交差の禁制緩和に因る T₁ 準位からの失活が一因だと推測される^[7]。DBPPS 及び DBPPSe では DBPPO とは異なり、極性溶媒中で発光量子収率が向上する傾向が観察された。

アクセプター骨格であるジベンゾホスホールカルコゲニドの TD DFT 計算による研究が Huang らによって行われている。ジベンゾホスホールオキシド(PO)及びジベンゾホスホールスルフィド(PS)とは異なり、ジベンゾホスホールセレニド(PSe)では、セレン原子の n 軌道準位と π 軌道(HOMO)準位が逆転することが予想されており (Fig.2-7)^[5]、同様の n 軌道及び π 軌道の逆転が DBPPSe でも起きていると考えた。

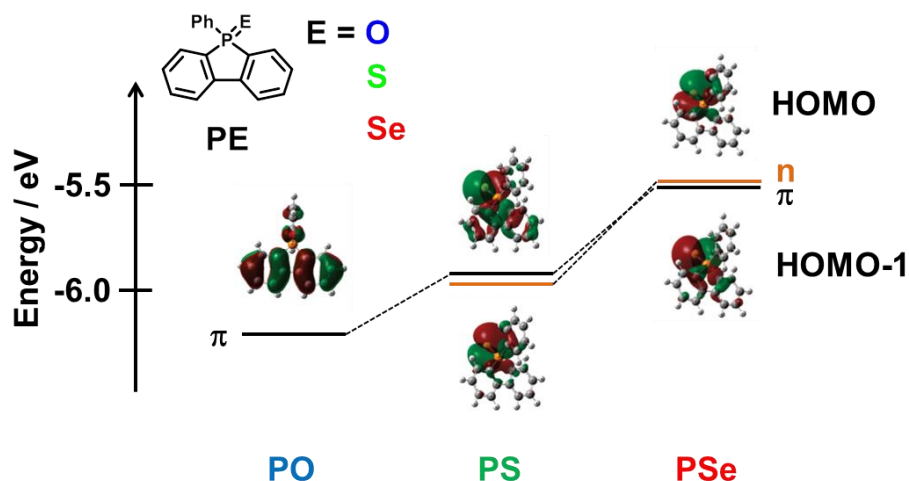


Figure 2-7. Energy diagram for simulated HOMO and HOMO-1 level of dibenzophosphole chalcogenides^[5].

DBPPSe の π 軌道(HOMO)準位よりも n 軌道準位が不安定な場合、LUMO 準位から HOMO 準位への発光に因る失活よりも早く、n 軌道から π 準位への電子移動が起こる可能性がある (Fig.2-8)。 π 準位が n 軌道から移動した電子によって占有された場合、LUMO 準位に励起した電子は、無輻射過程を経て n 軌道へと失活することが考えられる。溶媒極性に依存して n 軌道準位が π 準位よりも安定化する場合、n 軌道から π 準位への電子移動が抑制され、発光過程が優勢になると考えた。以上の n 軌道準位からの電子移動に起因する失活過程は、Table 2-1 に示した DBPPSe の絶対発光量子収率が極性溶媒中で増加する結果とも矛盾しない。

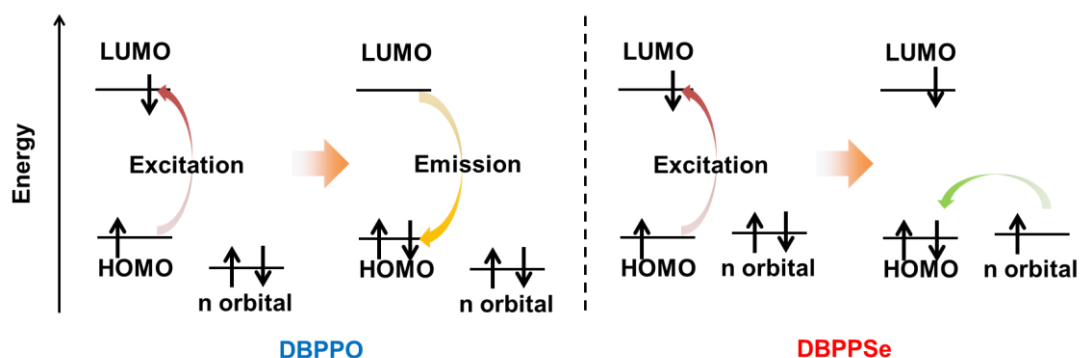


Figure 2-8. Expected deactivation process for DBPPO (left), and DBPPSe (right).

発光スペクトル測定から DBPPSe では DBPPO 及び DBPPS とは異なる励起状態を形成する可能性が示唆された。そのため、DBPPO 誘導体の発光寿命測定を行った。また得られた測定結果を基として次に示す式(1)及び(2)を用いて、輻射速度定数 k_f 及び無輻射速度定数 k_{nr} の算出を行った。その結果を Table 2-2 にまとめた。

$$k_f = \frac{\Phi_F}{\tau} \quad (1)$$

$$k_{nr} = \frac{1-\Phi_F}{\tau} \quad (2)$$

Table 2-2. Photophysical properties derived from photoluminescence lifetime measurement of DBPPO derivatives in several solvents at ambient temperature.

| Compd | Solvent | τ_1 [ns] | A_1 | τ_2 [ns] | A_2 | k_f [ns ⁻¹] | k_{nr} [ns ⁻¹] | k_f/k_{nr} |
|--------|--------------|------------------|-------|------------------|-------|------------------------------|---------------------------------|----------------|
| DBPPO | Toluene | 1.59 | — | — | — | 0.56 | 0.07 | 8.0 |
| | Chloroform | 2.21 | — | — | — | 0.37 | 0.08 | 4.63 |
| | Acetonitrile | 4.80 | — | — | — | 0.17 | 0.04 | 4.25 |
| DBPPS | Toluene | 1.36 | — | — | — | 0.53 | 0.21 | 2.52 |
| | Chloroform | 1.82 | — | — | — | 0.40 | 0.15 | 2.67 |
| | Acetonitrile | 4.59 | — | — | — | 0.22 | 0.05 | 4.4 |
| DBPPSe | Toluene | 0.91 | 59.10 | 1.45 | 40.90 | 0.02 (0.01) | 1.08 (0.68) | 0.02 (0.01) |
| | Chloroform | 0.11 | 87.57 | 1.86 | 12.43 | 0.45 (0.03) | 8.63 (0.51) | 0.05 (0.06) |
| | Acetonitrile | 1.15 | 93.08 | 3.93 | 6.92 | 0.15 (0.04) | 0.72 (0.21) | 0.21 (0.19) |

DBPPO 及び DBPPS は k_f/k_{nr} が高い値を示しており、輻射過程が有利な系となる (Table 2-2)。これに対して DBPPSe は二成分の発光寿命が検出され、その双方において、無輻射過程が優勢となることを観察した。発光寿命測定からも DBPPSe のみ異なる結果を示した。DBPPSe の長寿命成分は DBPPO 及び DBPPS と非常に近い発光寿命を示した。DBPPO、DBPPS 及び DBPPSe は発光スペクトル及び溶媒効果から ICT 状態の形成が予想されており、全ての誘導体において観察された長寿命側の成分が DA 構造に起因する ICT 状態からの発光と推測した。以上の測定結果から、DBPPSe においては、DBPPO 及び DBPPS とは異なる励起状態を持つことが示唆された。

2-3. 電気化学特性

DBPPO、DBPPS 及び DBPPSe のジクロロメタン中における CV 測定を行い、その結果を Figure 2-9 及び Table 2-3 にまとめた。またジクロロメタン中での吸収スペクトル測定を行い、その吸収端より HOMO-LUMO バンドギャップを見積もった。それぞれの分子の酸化電位は 0.47 V、0.48 V 及び 0.60 V であり、この値が HOMO のエネルギー準位に相当すると仮定し、ジクロロメタン中の吸収スペクトルから見積もった HOMO-LUMO バンドギャップを用いて LUMO のエネルギー準位を算出した。DBPPO 及び DBPPS はほぼ同様の HOMO 準位を示した。その一方で DBPPSe においては HOMO 準位の安定化を観察した。

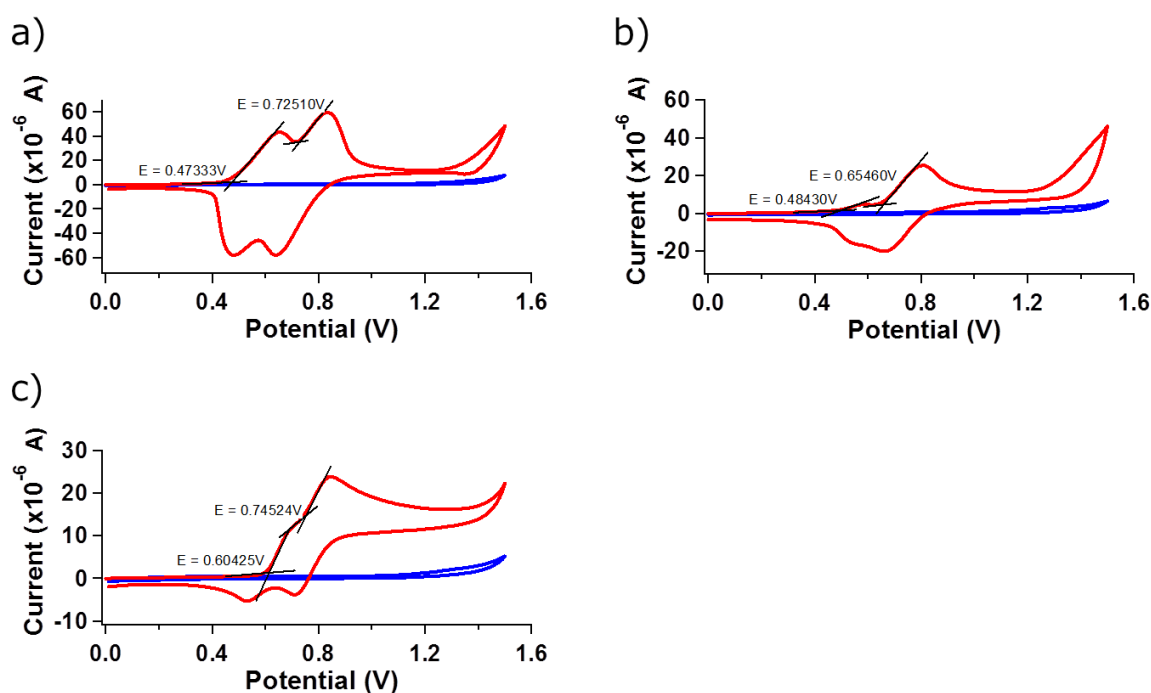


Figure 2-9. Cyclic voltammograms of DBPPO derivatives, a) DBPPO, b) DBPPS, and c) DBPPSe, in dichloromethane at ambient temperature.

Table 2-3. Summary of the electrochemical properties of DBPPO derivatives in dichloromethane at ambient temperature.

| Compd | $E_{\text{ox,onset}}$ [V] ^[a] | $\lambda_{\text{abs,onset}}$ [nm] | E_{gap} [eV] | HOMO _{found} [eV] ^[b] | LUMO _{found} [eV] ^[c] |
|--------|---|--------------------------------------|--------------------------|--|--|
| DBPPO | 0.47 | 448 | 2.77 | -5.04 | -2.27 |
| DBPPS | 0.48 | 449 | 2.76 | -5.05 | -2.29 |
| DBPPSe | 0.60 | 450 | 2.76 | -5.17 | -2.41 |

[a] 1 mM. [b] HOMO = $[-(E_{\text{ox,onset}} - 0.232) - 4.8]$ eV, where 0.232 V is the value for the half-wave potential of ferrocene/ferrocenium vs. Ag/Ag⁺ in dichloromethane and 4.8 eV is the energy level of ferrocene below the vacuum. [c] Estimated from optical band gap.

2-4. X線単結晶構造解析

DBPPSの単結晶をジクロロメタン/アセトニトリル溶液から得た。その単結晶によるX線単結晶構造解析の結果をFig.2-10、Table 2-4及びTable 2-5に示す。DBPPSが持つP=S結合長は1.953 Åを示しており、これはKabeらによって報告されているジベンゾホスホールスルフィド(PS)が有するP=S結合長(1.9545 Å)と一致している^[8]。一方、ホスホール環が持つ歪みもC1-P1-C1'角が91.08°と、彼らが報告しているPSのC1-P1-C1'角(92.03°)と良く一致している。以上の結合長や歪みがほぼ同様の結果を示したことから、DBPPS中のPS骨格はDA構造に因らないことが示唆された。またDBPPS中のPS及びトリフェニルアミンの芳香環上の水素間の反発によるAB環間の角度は46.89°となっていた。

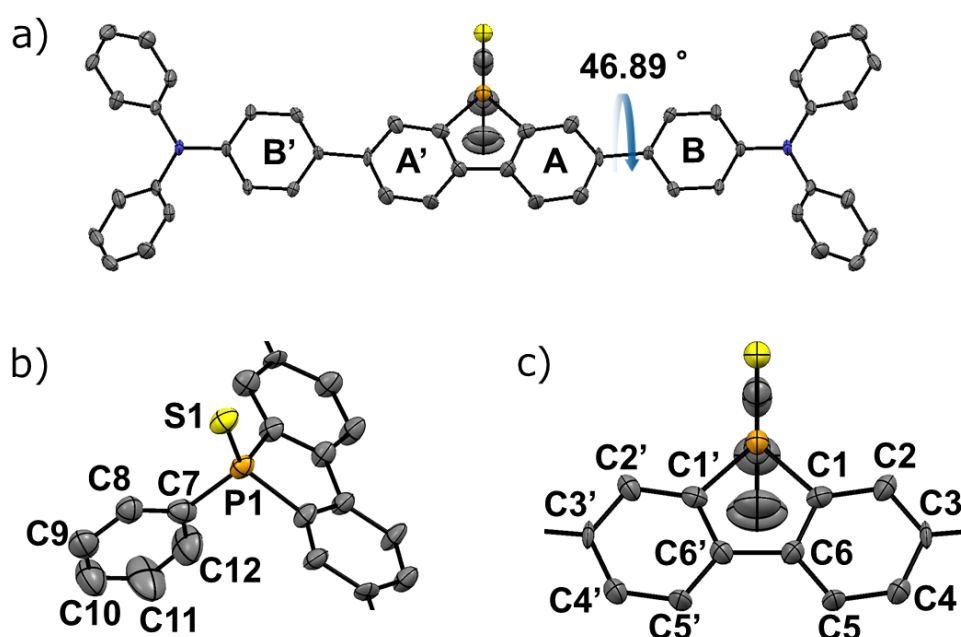


Figure 2-10. ORTEP drawing (showing 50% probability displacement ellipsoids) of the crystal of DBPPS, a) general view, and enlarged view for dibenzophosphole sulfide of b) side view and c) overview.

Table 2-4. Selected bond lengths and angles.

| Bonding species | Length (Å) | Angle species | Angle (°) |
|-----------------|------------|---------------|-----------|
| P1-S1 | 1.953(4) | C1-P1-C1' | 91.08(3) |
| P1-C1 | 1.827(7) | C1-P1-C7 | 105.77(3) |
| P1-C7 | 1.823(11) | C1-P1-S1 | 118.17(3) |
| C1-C6 | 1.383(9) | C7-P1-S1 | 114.78(4) |
| C6-C6' | 1.486(9) | C8-C7-P1 | 119.02(8) |
| | | C12-C7-P1 | 122.09(9) |

Table 2-5. Crystallographic data for DBPPS.

| | |
|---|-----------------------------------|
| Molecule | DBPPS |
| Formula | $C_{54}H_{39}N_2PS$ |
| Mol weight ($g\ mol^{-1}$) | 778.95 |
| Crystal dimension (mm) | $0.180 \times 0.160 \times 0.070$ |
| Crystal system | Orthorhombic |
| Space group | <i>Pnma</i> (#62) |
| <i>a</i> (Å) | 15.9099(3) |
| <i>b</i> (Å) | 30.3831(6) |
| <i>c</i> (Å) | 8.4834(2) |
| <i>V</i> (Å ³) | 4100.8(2) |
| <i>Z</i> value | 4 |
| <i>D</i> _{calcd} ($g\ mol^{-1}$) | 1.262 |
| <i>F</i> (0 0 0) | 1632.00 |
| μ (Mo $K\alpha$) (cm^{-1}) | 1.586 |
| Temperature (K) | 123 |
| No. of measured reflections | 67473 |
| No. of unique reflections | 4777 |
| Goodness of fit | 2.790 |
| Final <i>R</i> indices | |
| <i>R</i> ₁ | 0.1888 |
| <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] | 0.5644 |

2-5. 量子化学計算

本項では DBPPO、DBPPS 及び DBPPSe の分光特性について検討を行うため、DFT 計算を行った。尚、本系での DFT 計算は B3LYP/6-311G(d)で行い、Gaussian09 を用いた⁹⁾。X 線単結晶構造解析で得られた分子構造を基として構造最適化を行った。(Fig.2-10)。分子構造は DBPPO、DBPPS および DBPPSe の間では大きな変化は見られずに、ほぼ同様の安定構造を有し、ジベンゾホスホールオキシド骨格及びトリフェニルアミン部位の二面角は 37.1° から 37.4° であった。

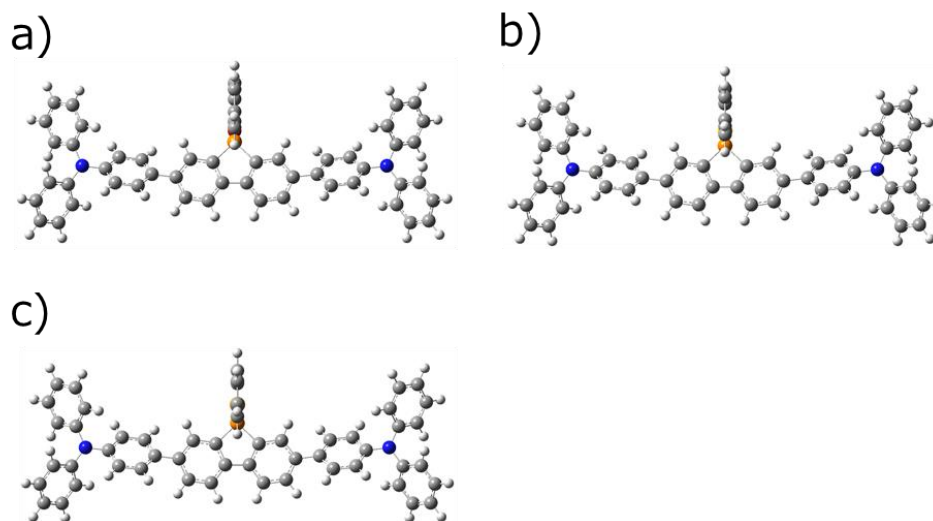


Figure 2-11. Optimized molecular structures of (a) DBPPO, (b) DBPPS, and (c) DBPPSe by DFT calculation.

それぞれの分子の HOMO 及び LUMO の広がりを比較すると、これも構造と同様に大きな差を示すことは無く、電子的な構造も変化しないことが示唆された。これらの分子の LUMO は電子受容性骨格であるジベンゾホスホール骨格に局在化し、HOMO は分子全体に非局在化することが示唆された(Fig.2-11)。

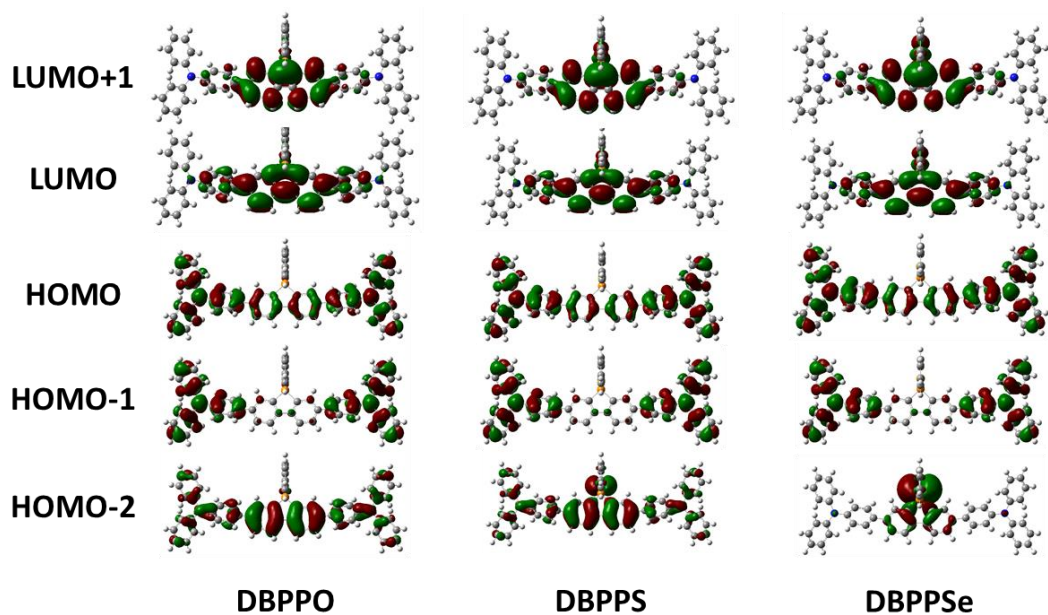


Figure 2-12. Optimized molecular structures of (a) DBPPO, (b) DBPPS, and (c) DBPPSe by DFT calculation.

Table 2-6. Summary of their vertical absorption energies, oscillator strengths, and characters by TD-B3LYP/6-311G(d)//B3LYP/6-311G(d) level of theory.

| Compd | λ [nm] | f | Major contribution |
|------------------------------|----------------|------------------------------|-----------------------------|
| DBPPO | 429.0 | 1.14 | H \rightarrow L (98 %) |
| | 360.7 | 0.25 | H \rightarrow L+1 (95 %) |
| | 321.2 | 0.46 | H-2 \rightarrow L (87 %) |
| | | | H-1 \rightarrow L+3 (4 %) |
| | | | H-2 \rightarrow L+1 (2 %) |
| DBPPS | 431.3 | 1.11 | H \rightarrow L (98 %) |
| | 363.4 | 0.25 | H \rightarrow L+1 (85 %) |
| | | | H-2 \rightarrow L (9 %) |
| | 319.4 | 0.39 | H-2 \rightarrow L+1 (3 %) |
| H-1 \rightarrow L+2 (66 %) | | | |
| DBPPSe | 433.6 | 0.99 | H-4 \rightarrow L (20 %) |
| | | | H \rightarrow L (94 %) |
| | 366.7 | 0.28 | H-2 \rightarrow L (5 %) |
| | | | H \rightarrow L+1 (90 %) |
| | | | H-2 \rightarrow L+1 (5 %) |
| 320.2 | 0.33 | H-1 \rightarrow L+2 (73 %) | |
| | | H-4 \rightarrow L (17 %) | |
| | | | H-1 \rightarrow L+3 (5 %) |

更に、励起状態の考察を行う為に、最適化された分子構造を用いて TD DFT 計算を行った(Table 2-5)。真空中条件で計算された振動子強度の高い π - π^* 性の遷移(DBPPO: 429.0 nm, DBPPS: 431.3 nm, DBPPSe: 433.6 nm)は、それぞれトルエン中で観測された最大吸収波長(DBPPO: 396 nm, DBPPS: 396 nm, DBPPSe: 398 nm)に対応している。振動子強度を見ると DBPPO 誘導体はそれぞれが持つカルコゲン原子に因らずに π - π^* 性の遷移が優勢な系であると考えられる。このことは溶媒効果を受け変化を示す発光スペクトルに相反する結果であるが、HOMO 及び LUMO の軌道をそれぞれの分子で比較しても、トリフェニルアミン部位からホスホールカルコゲニド骨格への ICT 性が僅かに見られることを考慮することで実測定結果を肯定できる(Fig.2-12)。TD DFT 計算の結果で最も重要なのは、DBPPO 及び DBPPS は Fig.2-12 に示す軌道の拡がりや殆ど同じであることに対して、DBPPSe では HOMO-2 軌道において、セレン原子周辺に局在化した拡がりを持つことである。更に DBPPSe の振動子強度の高い($f = 0.99$)遷移は HOMO から LUMO への π - π^* 性遷移に加えて HOMO-2 から LUMO への ICT 性遷移が含まれている(Table 2-6)。この HOMO-2 は 2-2 項で議論した n 軌道に相当すると考えられ、 $S_0 \rightarrow S_1$ 間遷移への寄与は、Fig.2-8 の議論とも対応する。

2-6. 結論

第2章ではジベンゾホスホールオキシド骨格をアクセプターに、トリフェニルアミンをドナーとして用いた DA 構造を有する DBPPO を用いて発光特性の評価を行った。またジベンゾホスホールオキシド骨格のカルコゲン原子を置換した DBPPS 及び DBPPSe を用いて、発光特性の評価を行った。吸収スペクトルからはジベンゾホスホールカルコゲニド骨格が持つカルコゲン原子は、DA 構造上に広がる π 共役系の電子構造に殆ど影響を与えないことに加えて、DBPPSe における僅かなバンドギャップの減少を観察した。一方、CV 測定によって見積もった HOMO 準位は DBPPSe で顕著な安定化を示した。非極性及び極性溶媒中での発光スペクトル測定においては DBPPO、DBPPS 及び DBPPSe で、異なる振動構造が見い出され、異なる励起状態構造を持つことが示唆された。また絶対発光量子収率測定においても DBPPSe における著しい発光量子収率の減少を観察した。DBPPSe の発光量子収率の減少においては、ジベンゾホスホールカルコゲニド骨格に導入したセレン原子が与える内部重原子効果に起因する T_1 準位への項間交差、及び n 軌道(カルコゲン原子上の孤立電子対)を含む光誘起電子移動等が失活過程に成り得ると推測した。発光寿命測定においても DBPPSe は DBPPO 及び DBPPS とは異なる結果を示し、2成分の発光種を持つことを観察した。この2成分の内1成分は ICT 状態の形成に伴う ICT 発光であると推測した。また TD DFT 計算の結果からは DBPPSe が DBPPO 及び DBPPS とは異なる $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移を示すことが示唆された。以上の測定結果から、ジベンゾホスホールカルコゲニド骨格においてセレン原子は酸素原子及び硫黄原子と比較すると、大きく異なる性質を示す可能性が高いことが示唆された。この知見を活かし、第3章では酸素原子及び硫黄原子を用いてホスホールカルコゲニド骨格が分子全体に与える影響を引き続き評価することとした。

2-7. 実験項

2-7-1. 測定機器及び測定条件

^1H NMR (600 MHz)、 ^{13}C (150 MHz)及び ^{31}P NMR (243 MHz)は JEOL JNM-ECA600、 ^1H NMR (400 MHz)は JEOL JNM-ECP400 及び ^1H NMR (300 MHz) JEOL JNM-AL300 による測定を行った。高分解能質量分析スペクトルは JMS-700 MStation により測定した。分析及び分取 HPLC は LaChrom Elite システム及び LC9110-NEXT を用いた。単結晶 X線構造解析は Rigaku R-AXIS RAPID/s による測定を行った。紫外-可視吸収スペクトルの測定には JASCO V-670、発光及び発光励起スペクトルの測定には FP-6500 を用いた。蛍光寿命及び絶対発光量子収率測定にはそれぞれ HORIBA FluoroCube 3000U 及び HAMAMATSU C9920-02 を用いた。CV 測定は Metrohm Autolab μ -AUTOLABIII、作用電極及び対極には白金電極、非水溶媒系参照電極 (Ag/Ag^+)、支持電解質には 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF_6)及び走査速度は 100 mV s^{-1} という条件で行った。量子化学計算には Gaussian09 を用いた。

2-7-2. 合成

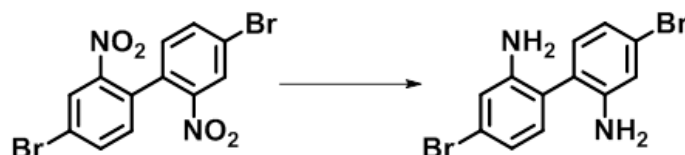
4,4'-dibromo-2,2'-dinitro-1,1'-biphenyl の合成



予め減圧下で加熱乾燥した四つ口フラスコに 1,4-dibromo-2-nitrobenzene (12 g, 43 mmol)及び銅粉末(6.0 g, 94 mmol, 2.3 eq)を投入し、窒素雰囲気下にした。これらの混合物を DMF(80 mL)中で終夜加熱還流、攪拌させた。反応混合物を室温まで冷却及び DMF の減圧留去後、シリカゲル及び移動層としてトルエンを用いた濾過によって銅粉末残渣を除去した。濾液を飽和重曹水で洗浄した後に、再度シリカゲルを用いて濾過を行い、無水硫酸マグネシウムでの乾燥、濾過及び減圧留去によって粗生成物を得た。精製はイソプロパノールを用いた洗浄を行い、目的物である 4,4'-dibromo-2,2'-dinitro-1,1'-biphenyl を得た(3.11 g, 72%)。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 / TMS): $\delta = 8.39$ (d, $J = \text{Hz}$, 2H), 7.84 (d, $J = 8.2, 2.0$ Hz, 2H), 7.17 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H)。

4,4'-dibromo-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diamine の合成



ナスフラスコに 4,4'-dibromo-2,2'-dinitro-1,1'-biphenyl (2.6 g, 6.5 mmol)及び錫粉末(3.1 g, 26 mmol, 4.0 eq)を投入し、窒素雰囲気下にした。それらの混合物を濃塩酸 (12 M, 18 mL)及びエタノール(32 mL)中で 6 時間程度加熱還流、攪拌させた。反応混合物を別のナスフラスコに準備した冷水中に投入し、水酸化ナトリウム水溶液を用いて中性から塩基性(pH 7-10)に調整した。得られた沈殿物を濾過した後に、クロロホルムと水を用いて洗浄した。更に飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥、濾過及び減圧留去することで粗生成物を得た。精製は熱エタノールを用いた再結晶で行い、目的物である 4,4'-dibromo-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diamine を得た(2.1 g, 95%)。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 / TMS): $\delta = 6.92$ (m, 6H), 3.75 (br, 4H)。

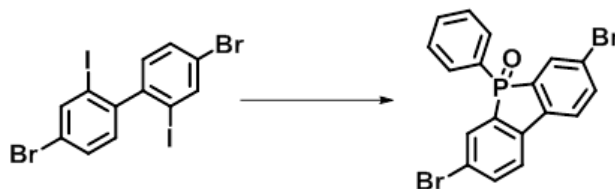
4,4'-dibromo-2,2'-diiodo-1,1'-biphenyl の合成



ナスフラスコに 4,4'-dibromo-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diamine (2.13 g, 6.2 mmol)、濃塩酸(12 M, 7.5 mL)及び蒸留水(8.5 mL)を投入し、氷冷水で冷却した。それらの混合物に亜硝酸ナトリウム(1.07 g, 16 mmol, 2.5 eq)及び蒸留水(5.5 mL)を滴下後、氷冷水中で 30 分間程度攪拌させた。反応混合物にヨウ化カリウム(10.4 g, 63 mmol, 10 eq)及び蒸留水(20 mL)を滴下した後に、氷冷水中で 1 時間、室温に昇温して 1 時間半、60 °C に加熱し 3 時間の攪拌を行った。反応混合物を室温まで冷却し、沈殿物を濾過することで粗生成物を得た。生成はジクロロメタンを用いたソックスレー抽出を行い、目的物である 4,4'-dibromo-2,2'-diiodo-1,1'-biphenyl を得た(1.07 g, 31%)。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 / TMS): $\delta = 8.10$ (d, $J = 2.0$ Hz, 2H), 7.56 (dd, $J = 8.2, 1.9$ Hz, 2H), 7.03 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H).

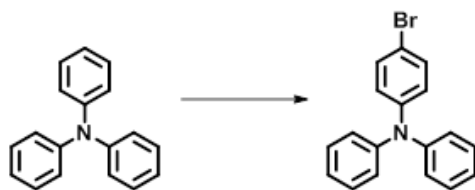
3,7-dibromo-5-phenylbenzo[b]phosphindole 5-oxide の合成



予め減圧下で加熱乾燥した二口フラスコに 4,4'-dibromo-2,2'-diiodo-1,1'-biphenyl (0.53 g, 0.94 mmol)を投入し、ジエチルエーテルに溶解させ、窒素雰囲気下にした後に 0 °C まで冷却した。 $n\text{-BuLi}$ 溶液(1.6 M, 1.18 mL, 1.8 mol, 2.0 eq)を滴下し、15 分程度加熱還流、攪拌した。再度 0 °C まで冷却し、 PhPCL_2 (168 mg, 0.94 mmol, 1.0 eq)を投入した。1 時間程度の加熱還流、攪拌後に 0 °C まで冷却し、飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、ジエチルエーテルによる抽出及び飽和食塩水による洗浄を行った。無水硫酸ナトリウムによる乾燥後、濾過及び減圧留去を経て粗生成物を得た。精製はシリカゲル及びジクロロメタン/メタノール溶液(40:1)を展開層として用いたカラムクロマトグラフィーで行い目的物である 3,7-dibromo-5-phenylbenzo[b]phosphindole 5-oxide を得た(149 mg, 38%)。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 / TMS): $\delta = 7.81$ (dd, $J = 10.0, 1.7$ Hz, 2H), 7.67 (m, 7H), 7.45 (m, 2H).

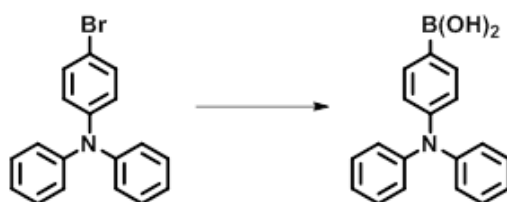
4-bromo-N,N-diphenylaniline の合成



ナスフラスコに triphenylamine (4.9 g, 20 mmol) 及び NBS(3.91 g, 22 mmol, 1.1 eq) を投入し、DMF(100 mL) に溶解させた。それらの混合物は 24 時間程度加熱還流、攪拌の後に、室温まで冷却した。反応混合物に蒸留水及びジエチルエーテルを加え、抽出を行い、有機層は無水硫酸マグネシウムで乾燥、濾過及び減圧留去を経て粗生成物を得た。生成は熱エタノールを用いた再結晶を行い、目的物である 4-bromo-N,N-diphenylaniline を得た(4.40 g, 68%)。

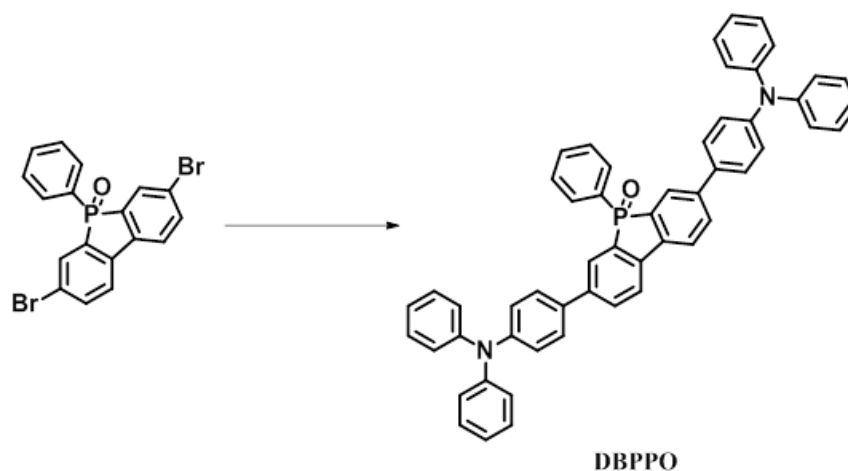
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 / TMS): $\delta = 7.29$ (m, 4H), 7.05 (m, 4H), 6.95 (m, 2H).

(4-(diphenylamino)phenyl)boronic acid の合成



予め減圧下で加熱乾燥した二口フラスコに 4-bromo-N,N-diphenylaniline (3.57 g, 11 mmol) を投入し、脱水 THF(10 mL) に溶解させ、アルゴン雰囲気下にした後に -78°C まで冷却した。 $n\text{-BuLi}$ 溶液(1.6 M, 8.25 mL, 13.2 mol, 1.2 eq) を滴下し、同温度を保持しながら 1 時間程度攪拌した。 $\text{B}(\text{OMe})_3$ の投入後、室温まで昇温した後に終夜攪拌を行い、少量の水を加えた後に 6N HCl 水溶液を加えた。反応混合物の抽出をジクロロメタンにて行い、飽和食塩水での洗浄を行った。無水硫酸ナトリウムによって乾燥し、次ぐ濾過および減圧留去によって粗生成物を得た。生成はシリカゲルと酢酸エチル/ジクロロメタン(1:1)溶液を展開層として用いたカラムクロマトグラフィーを行い、目的物である(4-(diphenylamino)phenyl)boronic acid を得た(0.98 g, 31%)。 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 / TMS): $\delta = 8.02$ (m, 2H), 7.29 (m, 4H), 7.11 (m, 8H).

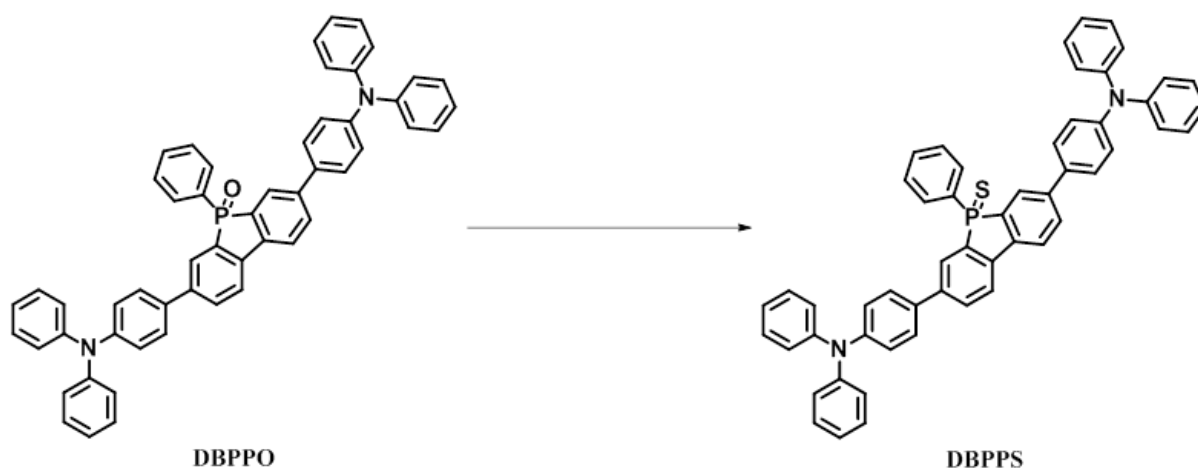
3,7-bis(4-(diphenylamino)phenyl)-5-phenylbenzo[b]phosphindole 5-oxide (DBPPO)
の合成



シュレンク管に dibromophosphole oxide(302 mg, 0.7 mmol)、boronic acid(443 mg, 1.5 mmol, 2.2 eq)、Pd(PPh₃)₄(80 mg, 0.07 mmol, 0.1 eq)及びリン酸三カリウム水溶液(2.0 M, 0.7 mL, 1.4 mmol, 2.0 eq)を投入し、アルゴン雰囲気下にした。それらの混合物は THF(15 mL)に溶解させ、3 日程度加熱還流、攪拌を行った後に、無水硫酸マグネシウムで乾燥、濾過及び減圧留去を行うことで粗生成物とした。生成はシリカゲルとジクロロメタン/アセトン溶液を展開層として用いたカラムクロマトグラフィーを行い、目的物である DBPPO を得た(480 mg, 90%)

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃ / TMS): δ 7.92 (dd, *J* = 10.4, 1.3 Hz, 2H, ArH), 7.87 (dd, *J* = 8.1, 2.9 Hz, 2H, ArH), 7.80 (dt, *J* = 8.1, 1.5 Hz, 2H, ArH), 7.75–7.67 (m, 2H, ArH), 7.52–7.45 (m, 5H, ArH), 7.42–7.36 (m, 2H, ArH), 7.30–7.24 (m, 8H, ArH), 7.13–7.10 (m, 12H, ArH), 7.07–7.02 (m, 4H, ArH). ³¹P NMR (243 MHz, CDCl₃): δ 34.40. ESI-HRMS (*m/z*) [M + Na]⁺ calcd. for C₅₄H₃₉N₂OPNa⁺: 785.2698; Found: 785.2701.

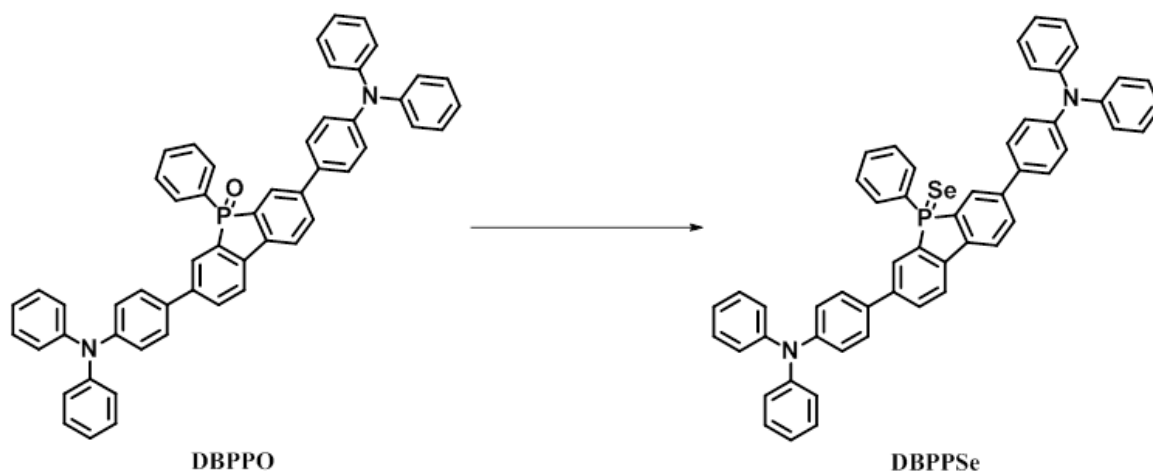
(DBPPS)の合成



シュレンク管に DBPPO(50 mg, 66 μmol)及び Lawesson's 試薬(53 mg, 0.13 mmol, 2.0 eq)を投入し、トルエン(5 mL)に溶解させ、アルゴン雰囲気下にした。それらの混合物は終夜加熱還流、攪拌の後に室温まで冷却した。反応混合物に濾過及び減圧留去を行い、粗生成物とした。生成はシリカゲルとジクロロメタンを展開層として用いたカラムクロマトグラフィーを行い、目的物である DBPPS を得た(30 mg, 59%)。

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 / TMS): δ 7.91–7.89 (m, 4H, ArH), 7.80–7.75 (m, 4H, ArH), 7.49–7.47 (m, 4H, ArH), 7.46–7.43 (m, 1H, ArH), 7.38–7.35 (m, 2H, ArH), 7.28–7.25 (m, 8H, ArH)*, 7.12–7.10 (m, 12H, ArH), 7.06–7.03 (m, 4H, ArH). *This peaks contain the CHCl_3 in CDCl_3 . ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3 / TMS): δ 147.88, 147.44, 142.07 (d, $J = 11.6$ Hz), 139.60 (d, $J = 18.8$ Hz), 137.09, 136.50, 133.18, 131.85 (d, $J = 2.9$ Hz), 131.05 (d, $J = 11.6$ Hz), 130.89 (d, $J = 2.9$ Hz), 129.34, 128.66 (d, $J = 13.0$ Hz), 127.67, 127.44 (d, $J = 11.6$ Hz), 124.62, 123.54, 123.21, 121.67 (d, $J = 10.1$ Hz). ^{31}P NMR (243 MHz, CDCl_3): δ 41.39. ESI-HRMS (m/z) $[\text{M} + \text{Na}]^+$ calcd. for $\text{C}_{54}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{PSNa}^+$: 801.2469; Found: 801.2461.

3,7-bis(4-(diphenylamino)phenyl)-5-phenylbenzo[b]phosphindole 5-selenide
(DBPPSe)の合成



シュレンク管に DBPPO(83 mg, 0.11 mmol)及び Woolin 試薬(116 mg, 0.22 mmol, 2.0 eq)を投入し、トルエン(8 mL)に溶解させ、アルゴン雰囲気下にした。それらの混合物は終夜加熱還流、攪拌の後に室温まで冷却した。反応混合物に濾過及び減圧留去を行い、粗生成物とした。生成はシリカゲルとジクロロメタンを展開層として用いたカラムクロマトグラフィーを行い、目的物である DBPPS を得た(56 mg, 62%)。

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 / TMS): δ 7.91–7.89 (m, 4H, ArH), 7.81–7.77 (m, 4H, ArH), 7.50–7.47 (m, 4H, ArH), 7.46–7.42 (m, 1H, ArH), 7.38–7.35 (m, 2H, ArH), 7.28–7.25 (m, 8H, ArH)*, 7.13–7.10 (m, 12H, ArH), 7.06–7.03 (m, 4H, ArH). *This peaks contain the CHCl_3 in CDCl_3 . ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3 / TMS): δ 147.90, 147.42, 142.15 (d, $J = 13.0$ Hz), 139.56 (d, $J = 17.3$ Hz), 136.58, 136.04, 133.10, 131.92 (d, $J = 2.2$ Hz) 131.53 (d, $J = 11.6$ Hz), 130.81, 129.33, 128.68 (d, $J = 11.6$ Hz), 127.94 (d)**, 127.69, 124.61, 123.51, 123.21, 121.81 (d, $J = 10.1$ Hz). **Second peak of this doublet superimposed by other signal, and no coupling constant assignable. ^{31}P NMR (243 MHz, CDCl_3): δ 28.50 (t, $J = 374.23$ Hz). ESI-HRMS (m/z) $[\text{M} + \text{Na}]^+$ calcd. for $\text{C}_{54}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{PSeNa}^+$: 849.1908; Found: 849.1920.

参考文献

- [1] a) S. Kobayashi, M. Noguchi, Y. Tsubata, M. Kitano, H. Doi, T. Kamimoto, A. Nakazono, *JP patent* **2003**, 2003231741; b) M. Hissler, P. W. Dyer, R. Réau, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *250*, 127-163.
- [2] a) K. Geramita, J. McBee, T. D. Tilley, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 820-829; b) K. Geramita, Y. Tao, R. A. Segalman, T. D. Tilley, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 1871-1887.
- [3] a) R. -F. Chen, R. Zhu, Q. -L. Fan, W. Huang, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2913-2913; b) S. Durben, T. Baumgartner, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6823-6836; c) Y. Kuninobu, T. Yoshida, K. Takai, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 7370-7376; d) V. Diemer, A. Berthelot, J. Bayardon, S. Jugé, F. R. Leroux, F. Colobert, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 6117-6127; e) K. Baba, M. Tobisu, N. Chatani, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11892-11895; f) Y. Cui, L. Fu, J. Cao, Y. Deng, J. Jiang, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 1217-1222; g) S. Furukawa, S. Haga, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 3228-3231; h) Y. Unoh, T. Satoh, K. Hirano, M. Miura, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 6634-6639.
- [4] A. Bruch, A. Fukazawa, E. Yamaguchi, S. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12094-12098.
- [5] J. Yin, R. -F. Chen, S. -L. Zhang, Q. -D. Ling, W. Huang, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 3655-3667.
- [6] K. L. Chan, M. J. McKiernan, C. R. Towns, A. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7662-7663.
- [7] a) T. Y. Ohulchanskyy, D. J. Donnelly, M. R. Detty, P. N. Prasad, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 8668-8672; b) K. Mouri, A. Wakamiya, H. Yamada, T. Kajiwara, S. Yamaguchi, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 93-96; c) J. Kobayashi, K. Kato, T. Agou, T. Kawashima, *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 42-49; d) A. Ishii, Y. Yamaguchi, N. Nakata, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3702-3705; e) J. Dhar, K. Swathi, D. P. Karothu, K. S. Narayan, S. Patil, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 670-681; f) T. Annaka, N. Nakata, A. Ishii, *Organometallics* **2015**, *34*, 1272-1278; g) K. Kawashima, I. Osaka, K. Takimiya, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 6558-6570.
- [8] R. Kabe, V. M. Lynch, P. Anzenbacher, *CrystEngComm.* **2011**, *13*, 5423-5427.
- [9] Gaussian 09, Revision B.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.

E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

第3章 ホスホールカルコゲニド骨格を 6π 電子系上に有するフォトクロミック分子の合成とそのフォトクロミック特性

3-1. 分子設計

ベンゾホスホールオキシドは、スチレン構造中のモノエンとフェニル環をホスホリル基で架橋した骨格と見做すことができる(Fig.3-1)。他のベンゾヘテロール類に比べて高い電子求引性を有するホスホリル基を有することから、高い電子受容性及び化学的安定性を示す(Fig.3-2)。第1章でも述べた

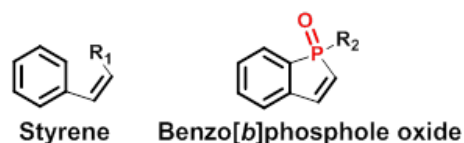


Figure 3-1. Molecular structure of benzo[*b*]phosphole oxide as the fixed styrene by using phosphoryl group.

がホスホールの研究の発起は比較的早く、1950年代である。近年になってその電子受容性が機能性材料に有用であることから、再び研究が盛んに行われる様になった。合成に関しても発展著しく、2010年前後からベンゾホスホール骨格の構築法が報告されるようになった。

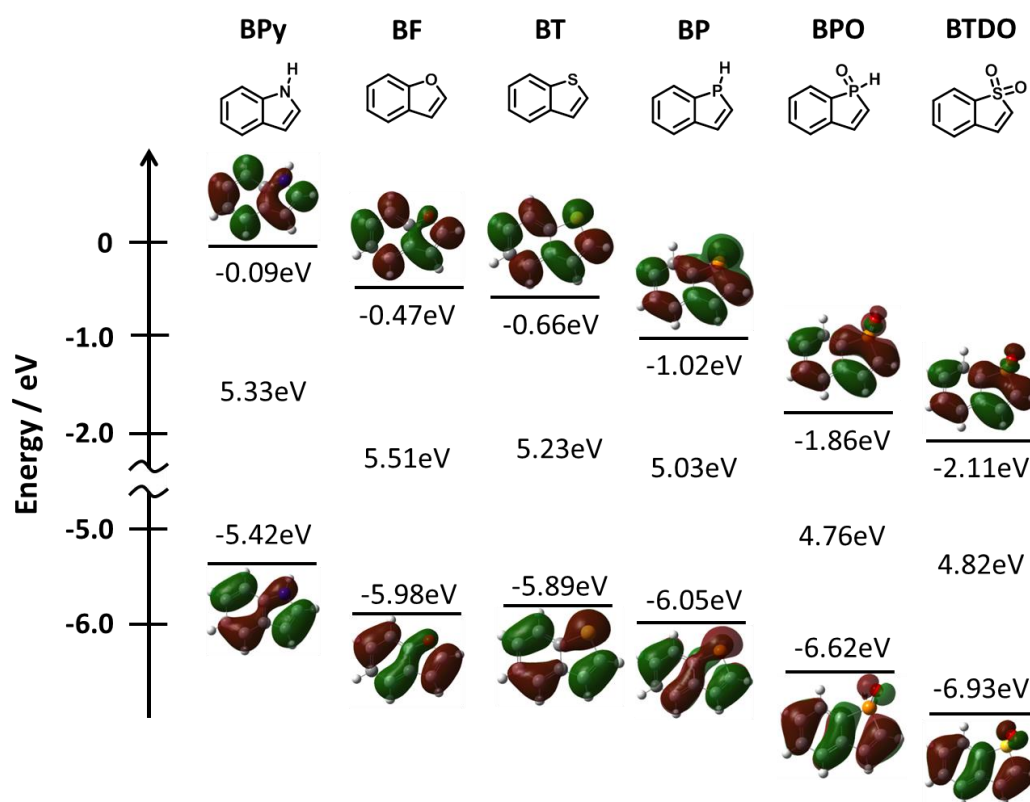
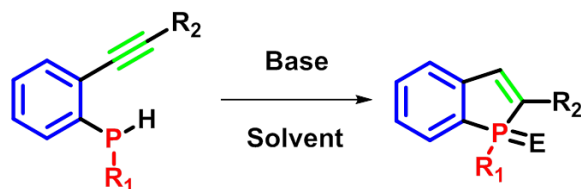


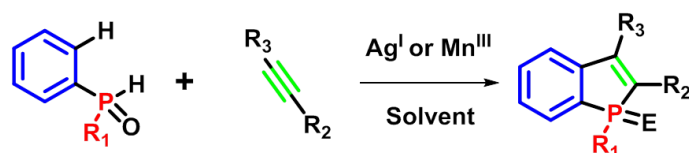
Figure 3-2. Diagram of simulated HOMO and LUMO energy level of benzo[*b*]heteroles by B3LYP/6-31G(d,p) level of DFT calculation. BPy: benzo[*b*]pyrrole, BF: benzo[*b*]furan, BT: benzo[*b*]thiophene, BP: benzo[*b*]phosphole, BPO: benzo[*b*]phosphole oxide, BTDO: benzo[*b*]thiophene dioxide.

ベンゾホスホール骨格の構築には二種類の原料からのアプローチが行われている。一方は *o*-(アルキニルフェニル)ホスフィン誘導体から、塩基若しくは PX_3 ($X = Cl$ or Br)を用いた環化反応によってベンゾホスホール骨格を構築している(Scheme 3-1)^[1]。



Scheme 3-1. Synthetic pathway with the cyclization of alkynylarene bearing ortho-phosphorus functional group^[1].

他方はジフェニルホスフィンオキシド及びジフェニルアセチレンの Ag^I 塩を用いた環化反応、若しくは遷移金属触媒を用いた多成分反応であり、それぞれベンゾホスホールオキシド誘導体の構築を達成している(Scheme 3-2)^[2]。



Scheme 3-2. Synthetic pathway with the cyclization between diphenylphosphine oxide and diarylethyne^[2].

報告されたベンゾホスホール誘導体には 3 位にカップリング反応に利用可能な臭素やヨウ素が置換するものもあり、今後の機能性材料への応用が期待されている。Yoshikai らの報告には、電子供与性部位(D, ドナー)が電子受容性部位(A, アクセプター)であるベンゾホスホールオキシド骨格上に置換した DA 構造を有する高い発光量子収率を有する誘導体もあり、発光性材料への可能性が示されていた。最近、Yamaguchi らによって D-A 構造にベンゾホスホールオキシド骨格を利用した環境応答性蛍光プローブが報告された(Fig.3-3)^[3]。

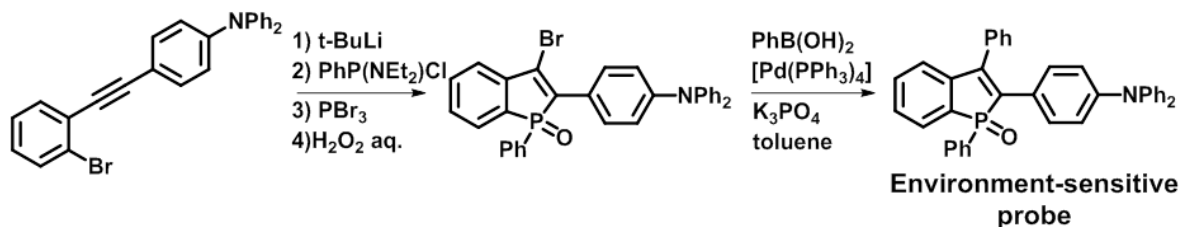


Figure 3-3. Synthetic pathway for environment-sensitive fluorescent probe^[3].

ベンゾホスホールオキシド骨格は類縁体であるベンゾピロールやベンゾチオフェンといった他の縮環ヘテロールよりも芳香族性が低く、共役系から半ば独立したモノエン構造を有すると考えた。モノエン構造を有するのであれば、ヘキサトリエン構造に基づく光反応を行うフォトクロミック分子、特にジアリールエテンやターアリーレンへの導入が可能であると考えた。定量的光閉環反応を示すフォトクロミック分子(Fig.3-4(a))^[4]に基づくヘキサトリエン構造を構築することで、新規フォトクロミック分子を設計した(Fig.3-4(b))。また反応活性コンフォメーションの安定化のために、立体反発や S-N、CH-N 及び CH- π といった分子内非共有性相互作用^[5]がこれまでに利用されてきたが、本系ではベンゾホスホールオキシドが持つホスホリル基の分子内非共有性相互作用への利用を企図した。

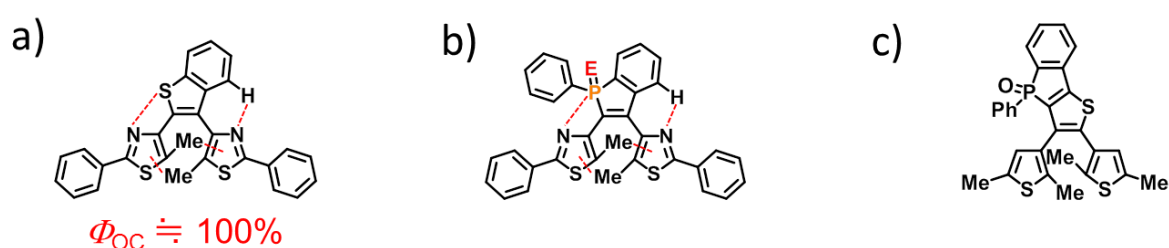
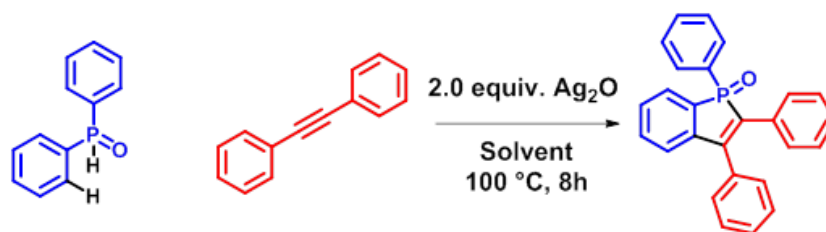


Figure 3-4. Molecular structure of a) Photochromic molecule having photon-quantitative reaction, b) designed novel photochromic molecule, and c) reported photochromic molecule having benzophosphole framework as first example^[4,6].

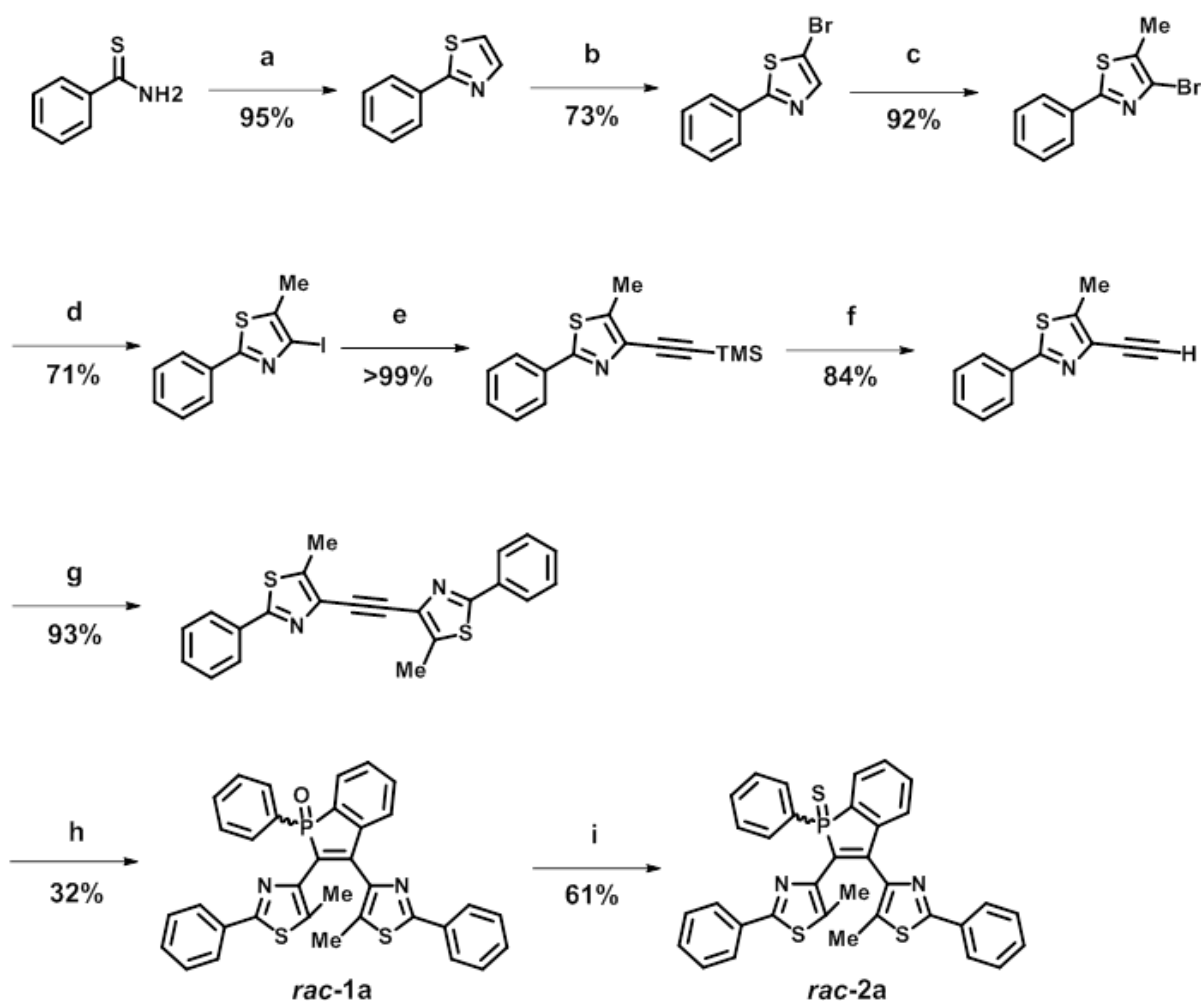
これまでに、Yam らによってベンゾホスホール骨格を導入したフォトクロミック分子が報告されているが、設計されたフォトクロミック分子内においてベンゾホスホール骨格が 6π 電子系から離れて位置している(Fig.3-4(c))。Yam らの報告からベンゾホスホール部位が離れている場合には、本論文の第 2 章で観察した様にホスホール環におけるカルコゲン原子置換が与える影響は小さいことが示唆された^[6]。酸素原子と硫黄原子では異なる van der Waals 半径^[7]や電気陰性度^[8]などを持つことから、 6π 電子系へ近接させることで、これまでにない大きな物性差を酸素置換体及び硫黄置換体間でも観測できると考えた。

設計したフォトクロミック分子(Fig.3-4(b))の構築には Duan らによって報告されているジフェニルホスフィンオキシド及びジフェニルアセチレンに基づくベンゾホスホールオキシド合成を参考とした(Scheme 3-3)^[2b]。設計した *rac-1a* の前駆体としては、Yokoyama らによって合成法が確立されているジチアゾリルアセチレンを選択し、チオベンズアミドから環化反応、ハロゲン化反応及び園頭カップリング反応等を利用した全 7 行程に亘る前駆体までの合成を計画した(Scheme 3-4)^[9]。また、合成した *rac-1a* を用いたトルエン中でのローソン試薬との反応から *rac-2a* の合成を達成した。これらの分子は ¹H、¹³C、³¹P NMR、高分解能質量分析スペクトルを用いて構造を同定した。*rac-1a* 及び *rac-2a* については結晶が得られたことから X 線単結晶構造

解析からも同定した。



Scheme 3-3. Silver-mediated oxidative cyclization of diphenylphosphine oxide and diphenylacetylene^[2b].



Scheme 3-4. Synthetic pathway for **rac-1a** and **rac-2a**. Reagents: a) 2-chloroacetaldehyde, ethanol; b) NBS, chloroform; c) LDA, MeI, THF; d) *n*-BuLi, I₂, THF, e) ethynyltrimethylsilane, PdCl₂(PPh₃)₂, CuI, NEt₃, THF, f) K₂CO₃, methanol/THF, g) 4-iodo-5-methyl-2-phenylthiazole, PdCl₂(PPh₃)₂, CuI, NEt₃/THF, h) diphenylphosphine oxide, Ag₂O, acetonitrile, i) Lawesson's reagent, toluene.

3-2. フォトクロミック特性と量子化学計算

rac-1a 及び *rac-2a* の紫外光照射によって得られた光定常状態(Photostationary state: PSS)、及び閉環体(**1b** 及び **2b**)のトルエン及びメタノール中の吸収スペクトルを Fig.3-5 及び Fig.3-6 に示す。開環体である *rac-1a* 及び *rac-2a* への紫外光照射は吸収スペクトルに変化を与え、より長波長側にそれぞれの閉環体である **1b** 及び **2b** に由来する新たな吸収ピークを示した。また閉環体 **1b** 及び **2b** に 480 nm 以上の可視光照射を行うことで、開環体 **1a** 及び **2a** の吸収スペクトルを再び示したことから、可逆なフォトクロミズムを示すことを確認した。

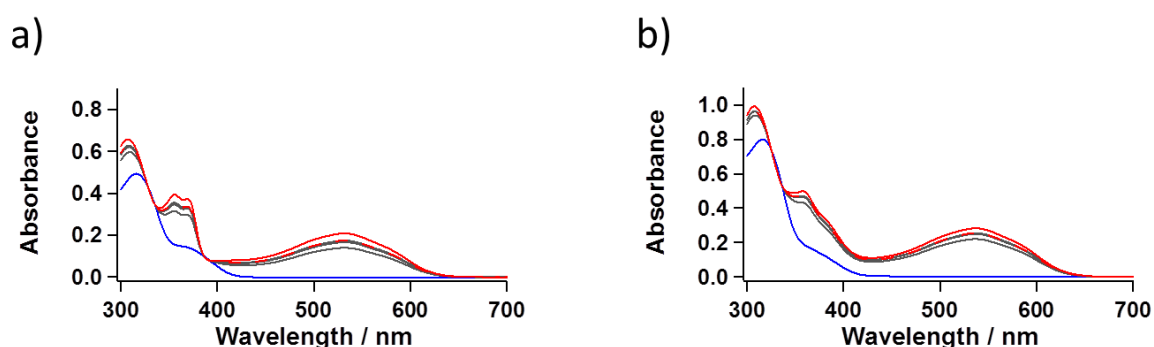


Figure 3-5. Absorption spectral changes in toluene (open-form as **1a** or **2a**: blue solid line, photostationary state (PSS): red dotted line, closed-form as **1b** or **2b**: red solid line) of (a) *rac-1a* (1.9×10^{-5} M) and (b) *rac-2a* (2.9×10^{-5} M).

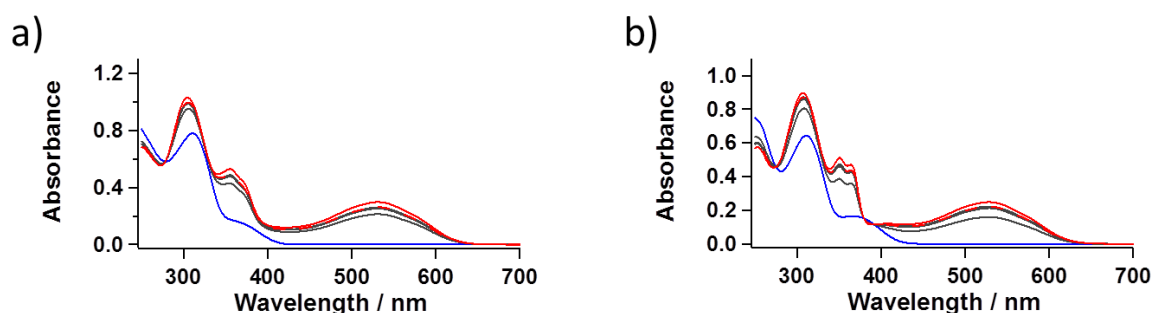


Figure 3-6. Absorption spectral changes in methanol (open-form as **1a** or **2a**: blue solid line, photostationary state (PSS): red dotted line, closed-form as **1b** or **2b**: red solid line) of (a) *rac-1a* (2.3×10^{-5} M) and (b) *rac-2a* (2.8×10^{-5} M).

Fig.3-5 及び Fig.3-6 に示される **1b** 及び **2b** の閉環体は *rac-1a* 及び *rac-2a* との混合物から、アセトニトリルを移動相として用いた逆相 HPLC によって分画された。¹H NMR スペクトル上で高磁場側に観測された反応点炭素上のメチル基水素ピークが 2 組であったことから、分離した **1b** 及び **2b** は立体異性体(ジアステレオマー)を含んでいることがわかった(Fig. 3-7)。このことから *rac-1a* 及び *rac-2a* の系においては、それぞれの閉環体に対応する 6 π 電子系周りの *P* 及び *M*-ヘリックス構造を持つコ

ンフォメーション間の速い変換が存在しており(Fig.3-8)、多成分系でのフォトクロミズムであることが示唆された。トルエン中のフォトクロミズムでは、トルエンの透明限界により等吸収点を観測できなかった(Fig.3-5)が、メタノール中では、**1a** 及び **2a** の示すフォトクロミズムはそれぞれ 275 nm と 278 nm に等吸収点を示すことを確認した(Fig.3-6)。3 成分系でのフォトクロミズムであるにも関わらず等吸収点が動かないことは、そのうちの 2 種が分光的に同種として振る舞う擬 2 成分系フォトクロミズムと仮定することで説明できる。本系では **1b** 及び **2b** のそれぞれが有する 2 種の立体異性体(ジアステレオマー)は同様の吸収スペクトル、光開環反応性及び熱安定性を有すると推測した。

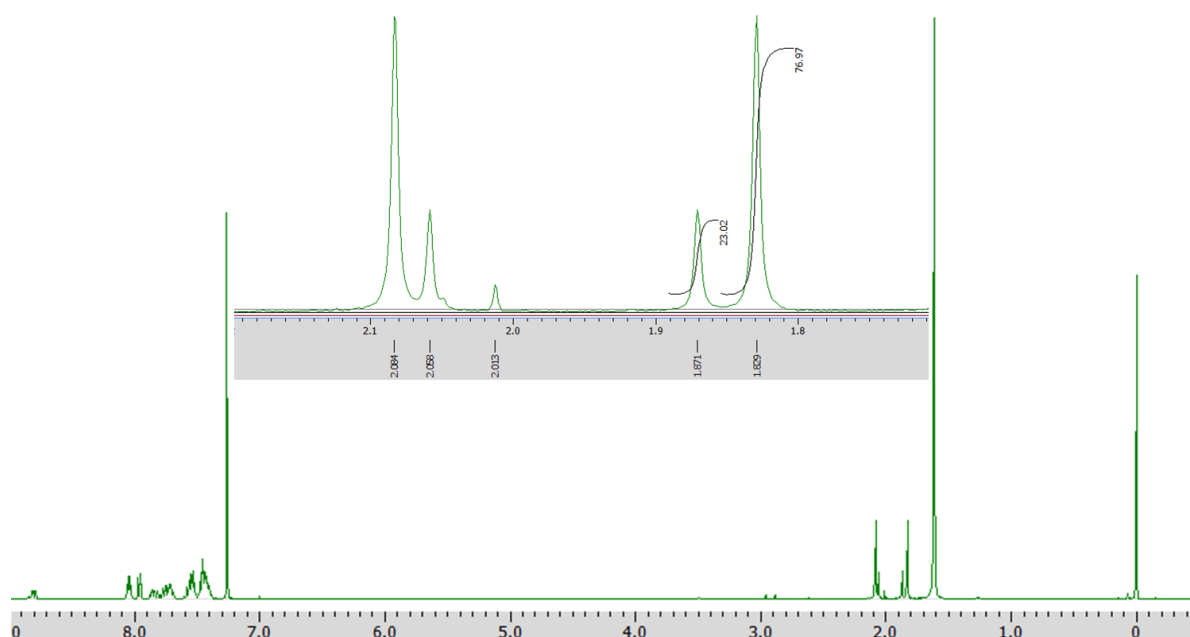


Figure 3-7. ^1H NMR spectrum of photoproducts **1b** prepared by UV irradiation to the toluene solution followed by the separation with reverse phase HPLC (measured in CDCl_3).

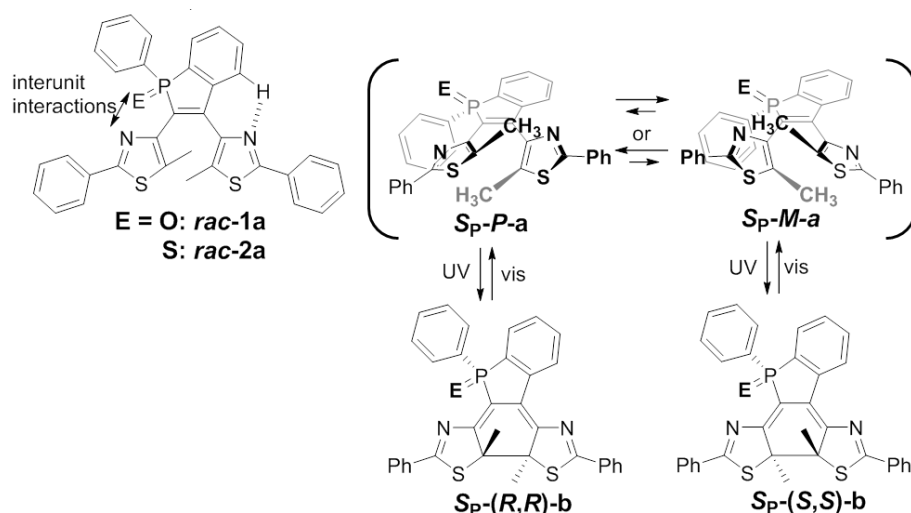


Figure 3-8. Diastereoselective photoreaction except for (S_P)-isomer of **1a** and **2a** associated with conformational change (inversion about twisting of side-thiazole units).

以上の推測を確認するためには **1b** 及び **2b** のそれぞれにおいて、立体異性体を分画し、結晶構造解析を行うことが考えられるが、本研究では量子化学計算によって、その立体構造と安定性を検討した。量子化学計算によって、閉環体の立体異性体である S_P -*(R,R)*-b 及び S_P -*(S,S)*-b 間のエネルギー差及びそれぞれの吸収スペクトルを見積もった。

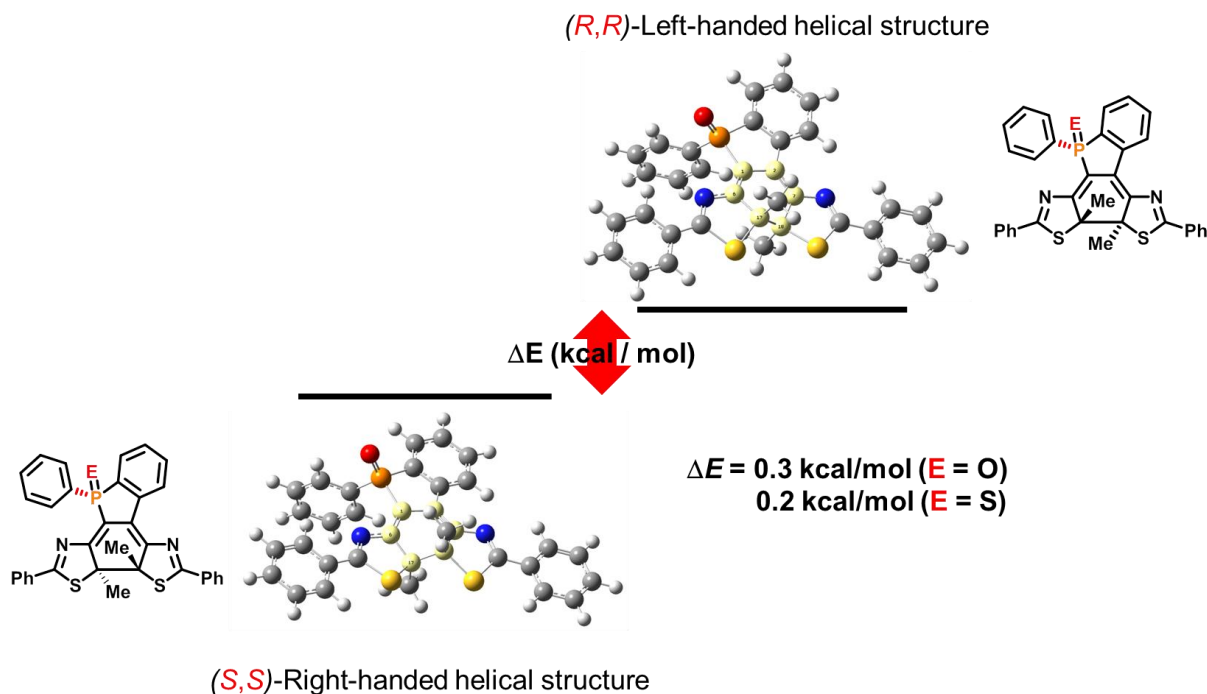


Figure 3-9. Diagram of energy difference between S_P -*(R,R)*-1b and S_P -*(S,S)*-1b, and S_P -*(R,R)*-2b and S_P -*(S,S)*-2b, calculated by CAM-B3LYP/6-31G(d,p) level of DFT calculation.

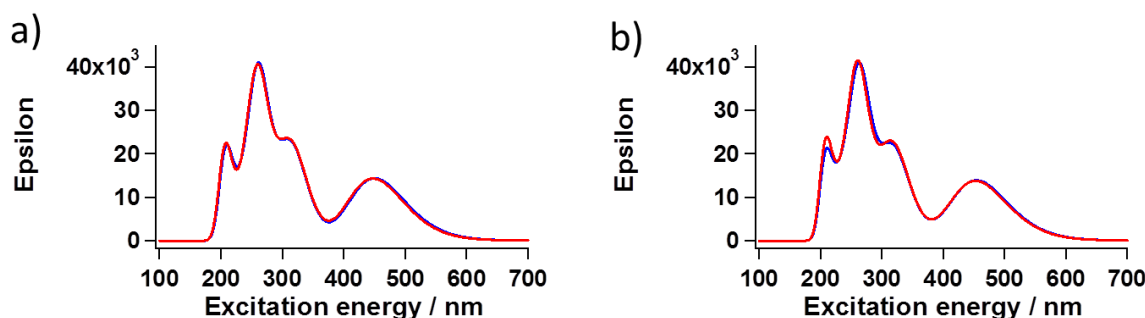


Figure 3-10. Simulated UV-Vis spectra for (a) S_P -(*R,R*)-**1b** (blue line) and S_P -(*S,S*)-**1b** (red line), and (b) S_P -(*R,R*)-**2b** (blue line) and S_P -(*S,S*)-**2b** (red line) calculated by CAM-B3LYP/6-31G(d,p) level of DFT calculation.

量子化学計算によって得られた **1b** 及び **2b** の立体異性体間のエネルギー差は 0.3 kcal/mol 及び 0.2 kcal/mol と小さい。つまり、閉環体から開環体への熱戻り反応性は S_P -(*R,R*)-**1b** と S_P -(*S,S*)-**1b** においてほぼ同様であると推定される (Fig.3-9)。また量子化学計算によって得られた両ジアステレオマーの吸収スペクトルは、ほぼ完全に一致している (Fig.3-10)。この結果からは光反応による閉環体から開環体への開環反応においても、立体異性体が同様の振る舞いを示すことが予想された。以上のことから、**1a** 及び **2a** の示すフォトクロミズムは、2種の立体異性体が同様の性質を持つことで、単純な 1 種の開環体と 1 種の閉環体として振る舞う擬 2 成分系のフォトクロミック反応と見做されると考えた。しかしながら Fig.3-7 に示される様に立体異性体が 1:1 で生成するわけではなく、ジアステレオマー過剰率にして 43% から 66% 程度という偏りを見せることから、本反応系の閉環反応に関しては開環体の基底状態のコンフォメーションが影響を与えると考えた。

Table 3-1 に **1a** 及び **2a** の極大吸収波長、モル吸光係数、閉環反応量子収率、開環反応量子収率及び転換率といったフォトクロミック特性をまとめた。また **1a** 及び **2a** の設計元となったフォトクロミック分子 **3a** 及び中央環状部位にヘキサフルオロペンテンを有するフォトクロミック分子 **4a** の物性を併記する^[4,10]。

Table 3-1. Absorption maxima, coefficients, conversion ratio at PSS, and diastereomer-excess of benzo[*b*]phosphole oxide derivatives, **rac-1a**, **rac-2a**, and references.

E = O: 1a
S: 2a
 UV ↓ ↑ Vis.
E = O: 1b
S: 2b

3a **4a**
 UV ↓ ↑ Vis. UV ↓ ↑ Vis.
3b **4b**

| Compd | λ_{\max} [nm] (ϵ [$10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]) | Φ_{OC} [%] | Φ_{CO} [%] | <i>de</i> | Conv.[%] |
|-------------------|---|------------------------|------------------------|--------------|--------------|
| 1a | 316 (2.57) [a], 311 (2.75) [b] | 47[a], 55[b] | — | — | 84[a], 89[b] |
| 1b | 531 (1.10) [a], 529 (1.07) [b] | — | 1.6[a] | 54[a], 43[b] | — |
| 2a | 316 (2.76) [a], 310 (2.83) [b] | 98[a], 79[b] | — | — | 90[a], 88[b] |
| 2b | 529 (0.99) [a], 531 (0.98) [b] | — | 1.3[a] | 66[a], 47[b] | — |
| 3a ^[e] | 307 (2.90) [c] | 98[c], 54[b] | — | — | 96[c] |
| 3b ^[e] | 597 (0.95) [c] | — | 0.8[c] | — | — |
| 4a ^[f] | 305 (3.70) [a] | 42[a] | — | — | 95[a] |
| 4b ^[f] | 534 (1.45) [a] | — | 1.7[a] | — | — |

[a] In toluene. [b] in methanol. [c] in hexane. [d] values for the mixture of diastereomers. [e]ref. [4]. [f] ref. [9].

閉環体 **1b** 及び **2b** の極大吸収波長は、定量的な閉環反応を示す類縁体 **3a** の閉環体 **3b** と比較すると、70 nm 程度の浅色効果が観測された。分子の中心に位置する骨格にヘキサフルオロペンテンを持つ類縁体 **4b** は **1b** 及び **2b** と非常に近い吸収極大波長を示している。この結果は **1a** 及び **2a** が中央骨格にベンゾチオフェンを有する分子 **3a** よりも **4a** に似た π 共役系を有することを示しており、ベンゾホスホールオキシドの低い芳香族性を反映したものである。

トルエン中での閉環反応量子収率は **1a** で 47%と中程度、**2a** では 98%とほぼ定量的な値を示した。この値は **3a** と同程度であり、**2a** においても反応活性型コンフォメーションを強く安定化している因子が存在することが予想された。

3-3. 発光特性

開環体 **1a** が発光を示すことに対し、定量的光反応を示す開環体 **2a** では発光を観察することができなかった。*rac-1a* の発光スペクトルと、その紫外光照射に伴う発光強度変化を Fig.3-11 に示す。

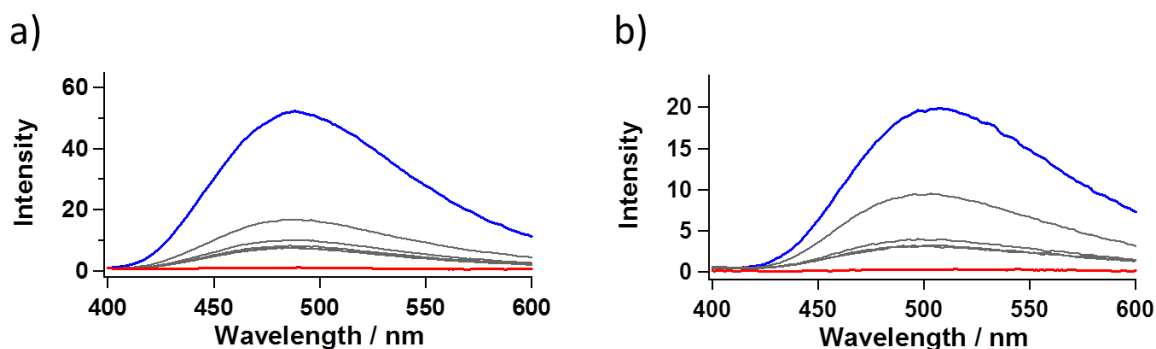
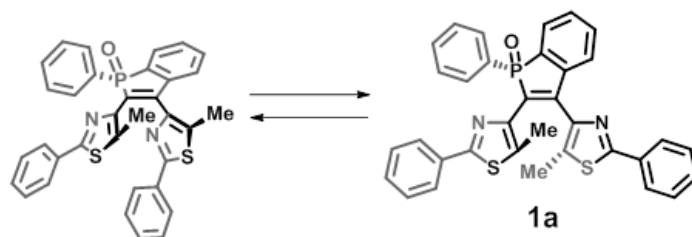


Figure 3-11. Fluorescence spectral changes (open-form: blue, closed-form: red) that recorded every 5 seconds until a 20-second period, of *rac-1a* (a) in toluene, and (b) in methanol at ambient temperature.

紫外光の照射に伴って *rac-1a* の発光強度は著しい減少を観察した。閉環体への転換率が 90%近い PSS において発光がほぼ完全に消光されたことから、**1b** は発光特性を持たないことが予想され、**1a** が発光スイッチング特性を持つ。また先行研究から、ジアリールエテンの開環体において観測される発光は光反応不活性コンフォメーションからの発光であることが報告されている^[11]。**1a** においても光反応不活性コンフォメーションからの発光を観察している可能性があり、**1a** が示す中程度の閉環反応量子収率は光反応不活性コンフォメーションが寄与していると推測される (Scheme 3-5)。



Scheme 3-5. Example of exchange between photo reactive and photo non-reactive conformation for **1a**.

定量的光反応をトルエン中で示した **2a** では Scheme 3-5 で示す光反応不活性コンフォメーションと光反応活性コンフォメーション間での交換が分子内相互作用によって抑制されている可能性がある。

3-4. X線単結晶構造解析

開環体 *rac-1a* 及び *rac-2a* の単結晶はどちらもジクロロメタン/アセトニトリル溶液より取得することができ、Fig.3-12 に示す様に結晶状態の *rac-1a* 及び *rac-2a* に紫外光を照射すると淡黄色から赤色へのフォトクロミズムを示した^[12,13]。

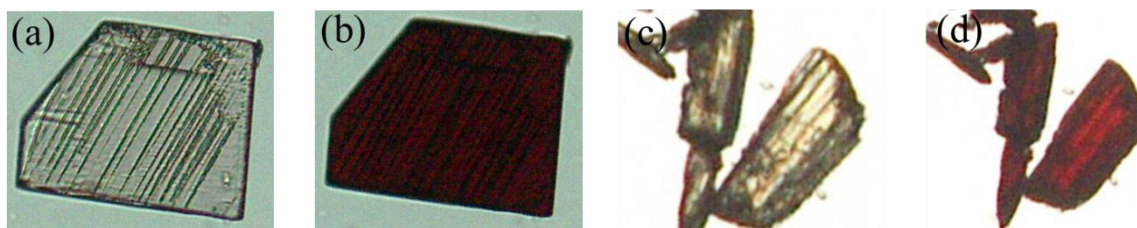


Figure 3-12. Photochromism of *rac-1a* and *rac-2a* in crystal; (a) and (c) before and (b) and (d) after UV irradiation, respectively.

双方の結晶は(*S*)-および(*R*)-体を等しく含むラセミ結晶であることが X 線単結晶構造解析より判明した。これらの結果を Fig.3-13 及び Fig.3-14 に示す。CIF 情報は Table 3-2 に示す。

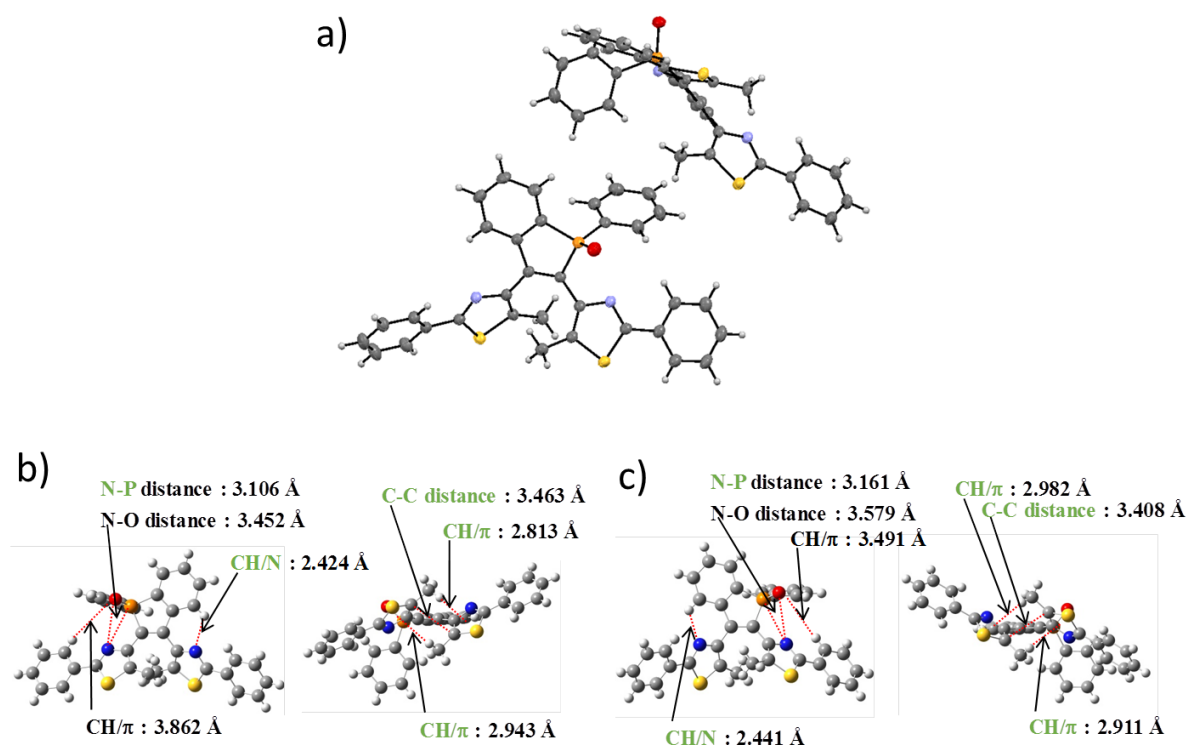


Figure 3-13. (a) ORTEP drawing of open-ring enantiomers in racemic crystal showing 50% probability displacement ellipsoids, and atomic contacts observed in the (b) *S_P-P1a* and (c) *R_P-M1a* enantiomer of *rac-1a*.

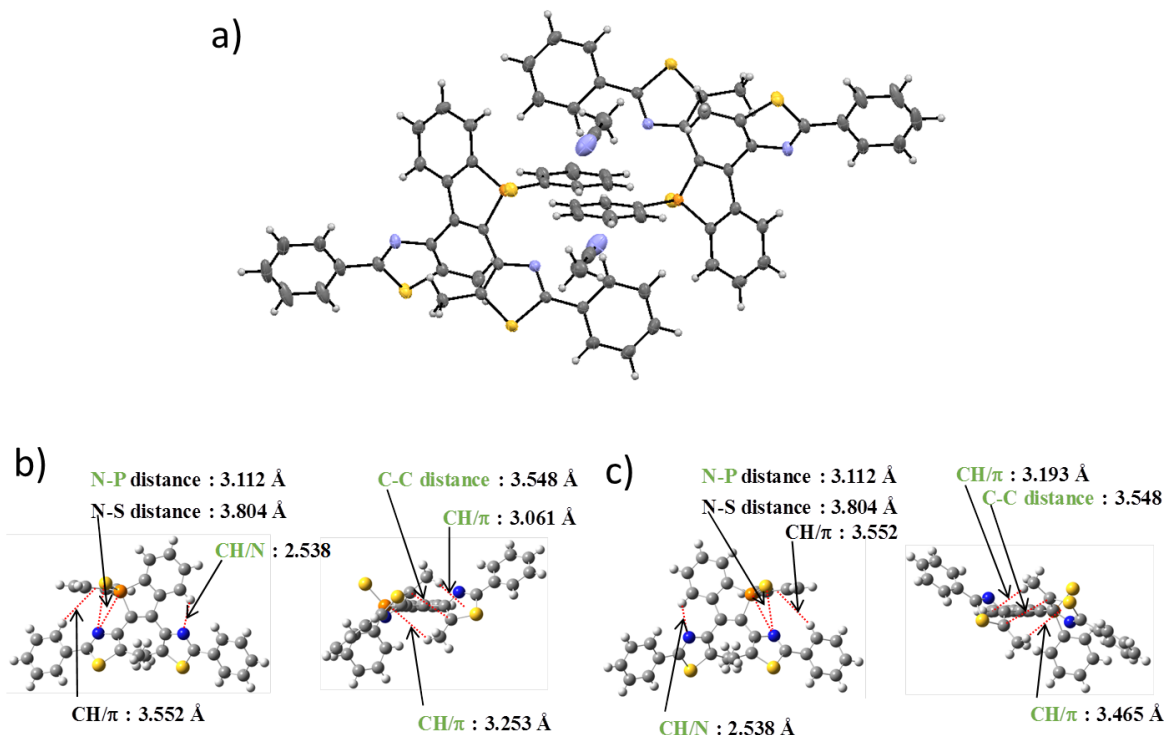


Figure 3-14. (a) ORTEP drawing of open-ring enantiomers in racemic crystal showing 50% probability displacement ellipsoids, and atomic contacts observed in the (b) *S_P-M-2a* and (c) *R_P-P-2a* enantiomer of *rac-2a*.

フォトクロミック反応は分子中央に位置する 6π電子系であるヘキサトリエン構造が C_2 対称コンフォメーションを示す場合に進行することが知られている。*rac-1a* 及び *rac-2a* の双方でも同様にヘキサトリエン構造は結晶構造中において C_2 対称コンフォメーションの反応活性型構造であることを確認した。これらは後述の 3-6 項において DFT 計算を用いて得た構造最適化の結果とほぼ一致する。Fig.3-21 及び Fig.3-22 に示した *rac-1a* の結晶中で *S_P-P-1a* と *R_P-M-1a* の鏡像関係の 2 種が得られ、*rac-2a* の結晶中で *S_P-P-2a* と *R_P-M-2a* の鏡像関係の 2 種が得られた。P-N 及び CH-N 分子内非共有性相互作用に関する原子間距離は、*S_P-P-1a* ではそれぞれ 3.106 Å 及び 2.424 Å、*R_P-M-1a* では 3.161 Å 及び 2.441 Å、*S_P-P-2a* ではそれぞれ 3.112 Å 及び 2.538 Å、*R_P-M-2a* では 3.112 Å 及び 2.538 Å であった。これらは van der Waals 半径の和である 3.35 Å (P-N) 及び 2.75 Å (CH-N) よりも近接していることから、*1a* 及び *2a* においては分子内非共有結合性相互作用が可能であると推定した。

Table 3-2. Crystallographic data for *rac-1a* and *rac-2a*.

| Molecule | <i>rac-1a</i> | <i>rac-2a</i> |
|--|---|--|
| Formula | C ₃₄ H ₂₅ N ₂ OPS ₂ | C ₃₆ H ₂₈ N ₃ PS ₃ |
| Mol weight (g mol ⁻¹) | 572.68 | 629.79 |
| Crystal dimension (mm) | 0.100 × 0.070 × 0.020 | 0.140 × 0.100 × 0.050 |
| Crystal system | Monoclinic | Triclinic |
| Space group | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (#14) | <i>P</i> $\bar{1}$ (#2) |
| <i>a</i> (Å) | 11.4597(2) | 10.0101(2) |
| <i>b</i> (Å) | 29.0720(5) | 11.0471(2) |
| <i>c</i> (Å) | 16.6209(3) | 14.5019(3) |
| α (°) | | 86.1262(7) |
| β (°) | 93.7884(7) | 83.4645(7) |
| γ (°) | | 81.5450(7) |
| <i>V</i> (Å ³) | 5525.24(17) | 1573.81(5) |
| <i>Z</i> value | 8 | 2 |
| <i>D</i> _{calcd} (g mol ⁻¹) | 1.377 | 1.329 |
| <i>F</i> (0 0 0) | 2384.00 | 656.00 |
| μ (Mo K α) (cm ⁻¹) | 2.825 | 3.171 |
| Temperature (K) | 123 | 123 |
| No. of measured reflections | 95332 | 27280 |
| No. of unique reflections | 12666 | 7207 |
| Goodness of fit | 1.05 | 1.09 |
| Final <i>R</i> indices | | |
| <i>R</i> ₁ | 0.0395 | 0.0374 |
| <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | 0.0997 | 0.1026 |

3-5. NMR 及び量子化学計算による開環体の立体配座と閉環体の構造評価

3-5-1. ^1H NMR 及び ^{31}P NMR による開環体の立体配座の評価

1a 及び **2a** が有する立体配座についての考察を ^1H NMR の測定から行った。 ^1H NMR 測定は分子内非共有性相互作用を観察し易い重トルエン中で行い、その結果を Fig.3-15 に示す。

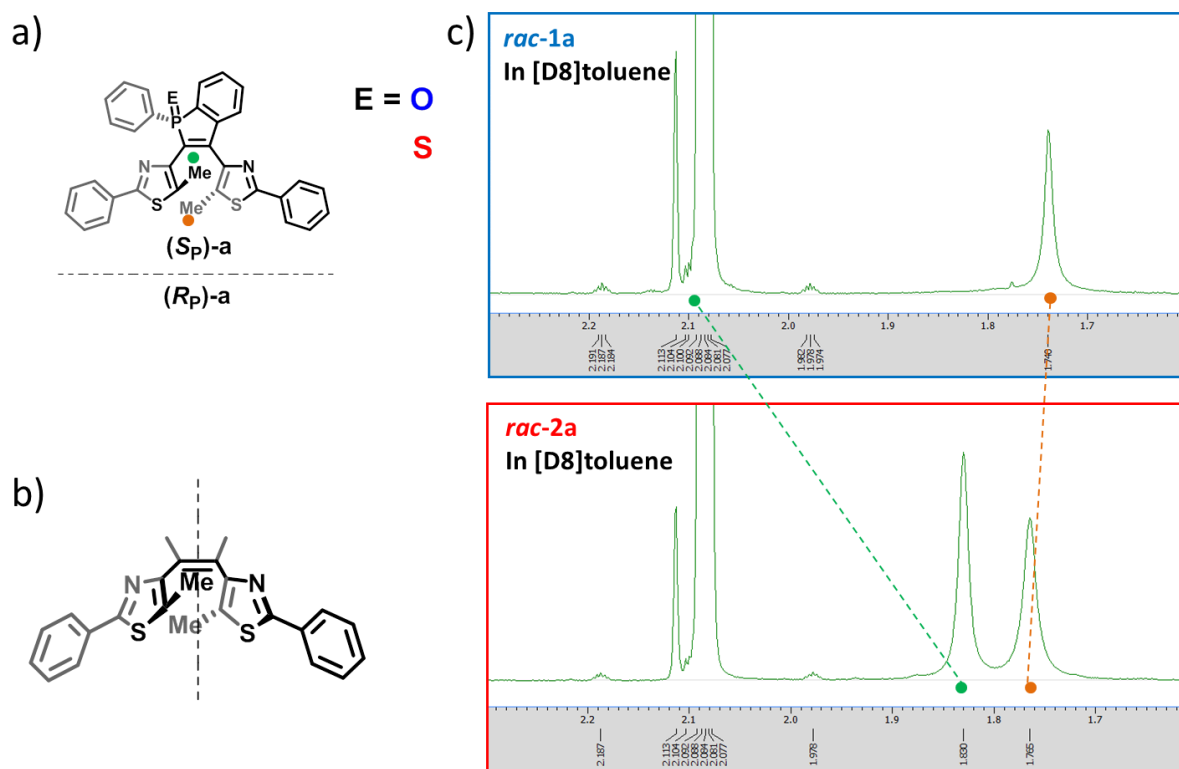


Figure 3-15. ^1H NMR spectra in $[\text{D}_8]\text{toluene}$ for **rac-1a** and **rac-2a**, a) molecular structure, b) partially image of C_2 geometry around hexatriene framework, and c) results of ^1H NMR spectra.

^1H NMR スペクトルに現れる 2 本のメチルピークは **1a** と **2a** で大きく異なるケミカルシフトを示し、**1a** では 2.1 ppm 及び 1.74 ppm と大きく離れたメチルピーク対を、**2a** では 1.83 ppm 及び 1.77 ppm と近接したメチルピーク対を観察した。ヘキサトリエン構造が C_2 コンフォメーションを有するとき、近接するメチルピーク対が観察されることが報告されており、**2a** は P/N 相互作用や CH/N 相互作用によって C_2 対称性構造を安定化していると推測した。対照的に **1a** のメチルピーク対は大きく離れており、これは C_2 対称性を持つ立体配座とは異なる光反応不活性立体配座の寄与が大きいことを示している。

更に ^{31}P NMR 測定を行った。結晶中に見出した P/N 相互作用が溶液中で機能しているのであれば、 ^{31}P NMR のケミカルシフトは、より強く窒素原子を引き付ける **2a**

において、より低磁場側に現れると考えられる。ここでは第二章で合成した DBPPO 及び DBPPS の ^{31}P NMR の化学シフトを P/N 相互作用のない場合の化学シフトと仮定した。つまり、リン原子上が酸素原子で置換されている場合に 34.4 ppm に、硫黄で置換されている場合に 41.4 ppm にピークを示す。これらの場合に P/N 相互作用がなく、これらのピークからの化学シフトの大きさが P/N 相互作用の強度を反映する と考えた。 ^{31}P NMR スペクトルは酸素置換体である **1a** では 35.8 ppm に、硫黄置換体である **2a** では 49.2 ppm にピークを示しており、より低磁場側にピークを示すことを観察した。それぞれの化学シフトの変化量は **1a** で 1.4 ppm、**2a** で 7.8 ppm となり、**2a** では 5 倍以上の変化が見られた。この ^{31}P NMR 測定の結果は、**1a** よりも **2a** において P/N 相互作用が強いことを示し、**2a** では光反応活性コンフォメーションが安定化されることが示唆された(Fig.3-16)。

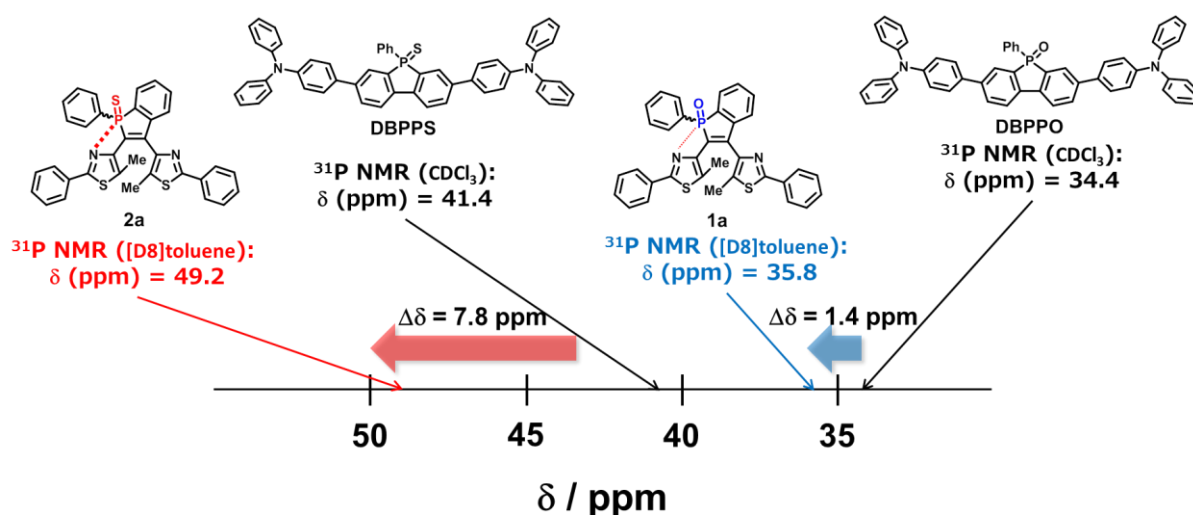


Figure 3-16. Diagram of chemical shift on ^{31}P NMR of **1a** and **2a**, and DBPPO and DBPPS as a chemical shift for non-intramolecular interaction.

3-5-2. 量子化学計算による開環体の光反応活性及び不活性配座間の比較

3-3 項において **1a** のみが有する発光スイッチング特性並びに、**2a** の光子定量的な反応性から、**1a** 及び **2a** が取り得る光反応活性(AP: Anti-Parallel)及び光反応不活性(P: Parallel)コンフォメーションの占有率に差があることが示唆された。そこで **1a** 及び **2a** が取り得る光反応活性及び光反応不活性コンフォメーション間のエネルギー差を量子化学計算から算出し、考察を行った(Fig.3-17)。量子化学計算の結果から、**1a** においては光反応活性コンフォメーション(AP-1)よりも安定な光反応不活性コンフォメーション(P-3)があることが示唆された。興味深いことに、P-3 コンフォメーションは **2a** では、やや不安定化されている。一方、**2a** においては光反応性コンフォメーションが最安定であり、**1a** と **2a** の光反応効率の違いと良く対応する。P-3 は量子化学計算を行った 4 種の光反応不活性コンフォメーション(P-1、P-2、P-3 及び P-4)の中で最もチアゾール環上のメチル基がカルコゲン原子に近接するコンフォメーションであり、**1a** 及び **2a** における光閉環反応に P=E/CH 相互作用若しくは立体反発もまた重要な因子であることが示唆された。P-3 におけるベンゾホスホール平面とそれぞれのフェニルチアゾール平面との二面角は **1a** では 40.8 °及び 52.6 °、**2a** では 50.6 °及び 54.1 °を示しており、**2a** でよりカルコゲン原子を避けるコンフォメーションとなることが示された。以上の結果から **1a** 及び **2a** において P=E/CH 立体反発が光閉環反応の重要な支配因子であることが示唆された。更に、**2a** は **1a** に比べて大きな AP-1 及び AP-2 のエネルギー差を有することが示されている点については、3-5-4 章で詳しく論じることとする。

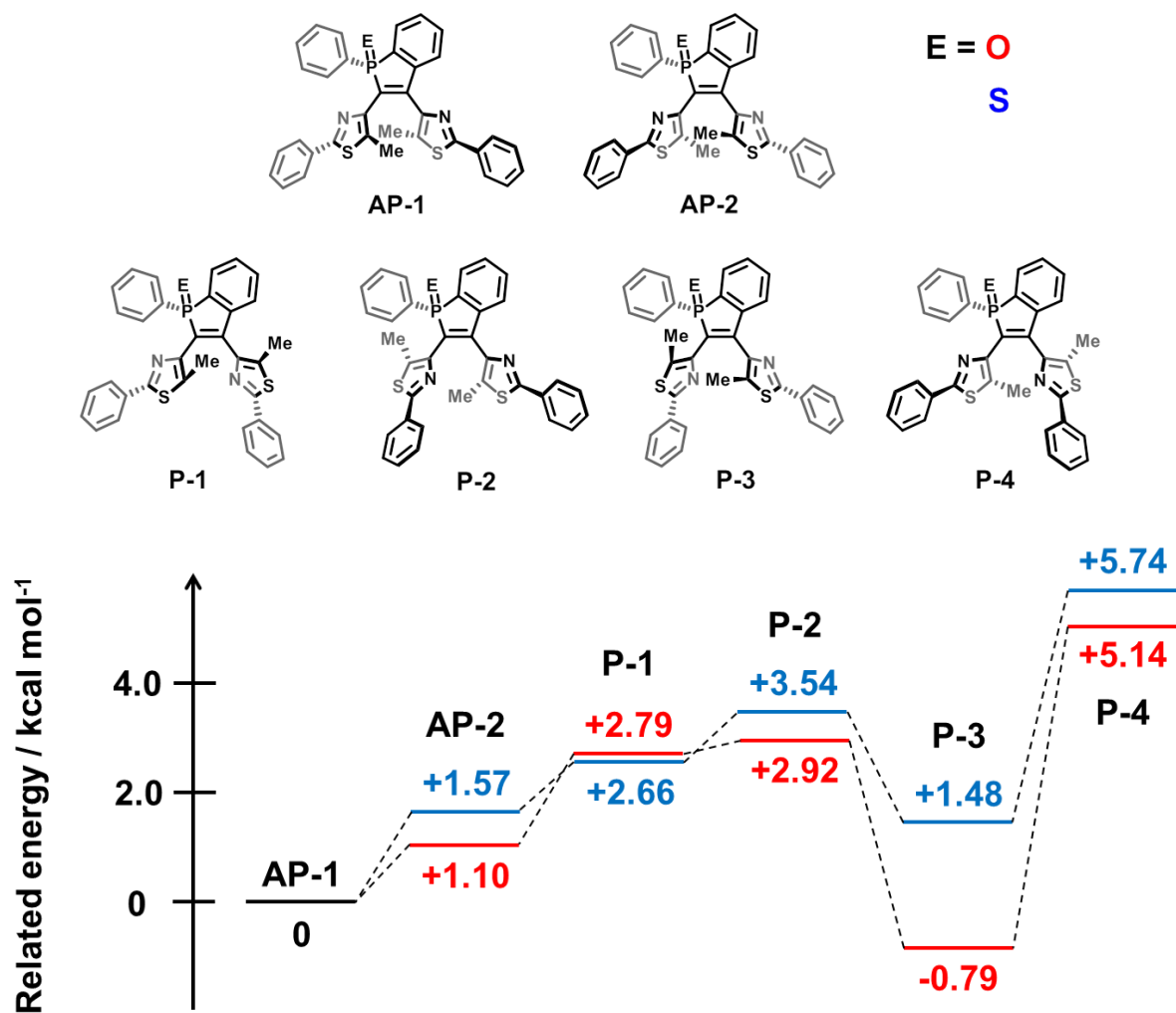


Figure 3-17. Diagram of simulated energy difference (red: **1a**, blue: **2a**) between photo reactive and photo non-reactive conformation at CAM-B3LYP/6-31G(d,p). All energy differences are given relative to stable anti-parallel conformation.

3-5-3. 結晶中及び溶液中フォトクロミズムによる閉環体の帰属

3-4 項より、得られた結晶は特定のヘリックス構造のみ(*rac-1a* であれば、*S_P-P-1a* と *R_P-M-1a* のみ)を持ち、結晶状態でフォトクロミック反応を示すことが分かっている。結晶中では光反応に伴うヘリックス構造の反転は抑制されるため、結晶状態で紫外光照射を行った後に CDCl_3 に溶解させ、 ^1H NMR 測定を行うことで、一对の鏡像関係にあるジアステレオマーの光反応前駆体を帰属できる(Fig.3-18)。

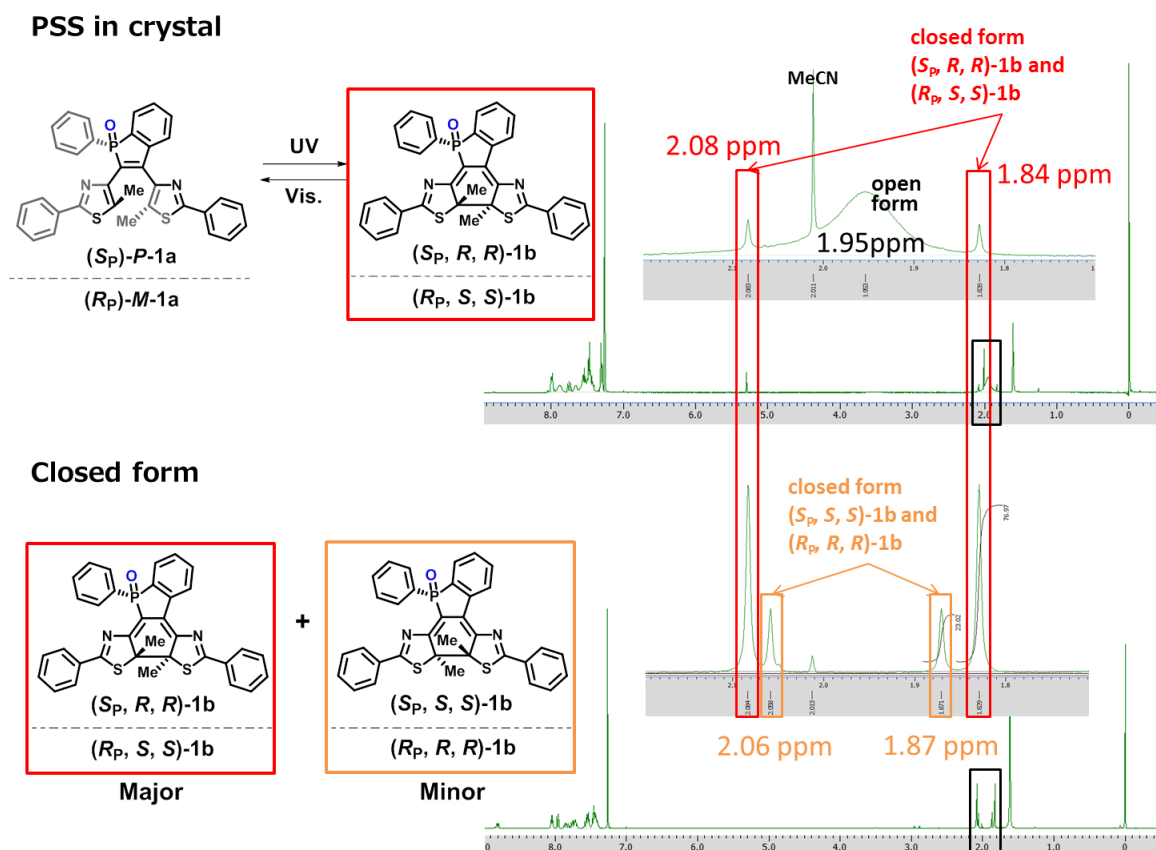


Figure 3-18. ^1H NMR spectra in CDCl_3 for BPPO-2PTA (*rac-1a*) of PSS in crystal (top), and separated closed forms (bottom) from PSS in chloroform.

1a の結晶に長時間紫外光照射を行った試料は 2.08 ppm 及び 1.83 ppm に ^1H NMR ピークを与えた。これに対してクロロホルム中で PSS にするまで紫外光照射を行うことで生成した閉環体 **1b** の NMR は 2.08 ppm 及び 1.83 ppm の対と 2.06 ppm 及び 1.87 ppm の対を与えている。本実験の結果から大きな積分値を有する 2.08 ppm 及び 1.83 ppm のジアステレオマー対が *S_P-P-1a* と *R_P-M-1a* からそれぞれ生成される *S_P-(R,R)*-1b 及び *R_P-(S,S)*-1b であると決定した。そのため、2.06 ppm 及び 1.87 ppm の対は *S_P-M-1a* と *R_P-P-1a* からそれぞれ生成する *S_P-(S,S)*-1b 及び *R_P-(R,R)*-1b と帰属した。同様の比較実験を *rac-2a* で行い、*S_P-P-2a* と *R_P-M-2a* が主成分であるジアステレオマー対(*S_P-(R,R)*-2b 及び *R_P-(S,S)*-2b)の前駆体であること、*S_P-M-2a* と *R_P-R-2a* から生成するジアステレオマーが *S_P-(S,S)*-2b 及び *R_P-(R,R)*-2b であると決定した。

3-5-4. 量子化学計算による開環体の光反応活性配座の構造評価

次に、開環体の立体配座について量子化学計算を用いることで考察を行った。DFT計算には Fig.3-17 と同様に Coulomb-Attenuating Method B3LYP (CAM-B3LYP)^[14] 及び 6-31G(d,p) を基底関数として用いて Gaussian09 で行った。また本項以降では基本的に議論の簡素化のためにラセミ体の内、 S_P -体の構造のみの計算結果を示す。まず、光学活性体(エナンチオマー)間で、大きな計算結果の差が生じ得ないことを、 S_P - $P1a$ と R_P - $M1a$ の構造最適化結果を用いることで比較、考察した(Fig.3-19)。

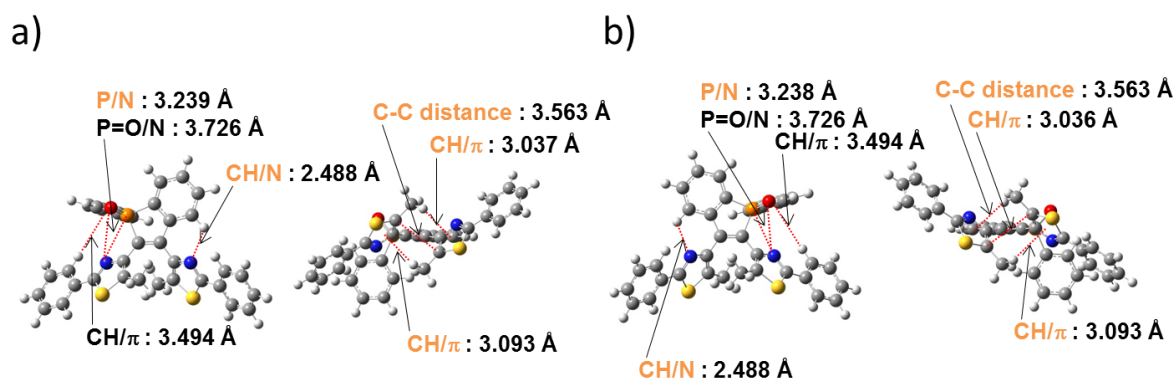


Figure 3-19. Comparison of optimized geometry (overview and side-view) between (a) S_P - $P1a$, and (b) R_P - $M1a$ that calculated by CAM-B3LYP/6-31G(d,p) level of DFT calculation.

それぞれの最適化構造は良く一致し、両者の構造の差は主要な原子間距離において <0.001 Å 程度であった。このことから光学活性体の計算においては本項以降では特に断りがない限りは S_P -体のみを扱うこととする。

フォトクロミック特性についての検討をより詳細に行うために量子化学計算によって安定構造の導出を行い、計算結果を Fig.3-20 に示す。それぞれの開環体の反応中心炭素原子間距離は $rac-1a$ では 3.56 Å、 $rac-2a$ では 3.55 Å となり、リン原子上のカルコゲン原子の置換はほとんどヘキサトリエン構造に影響を及ぼさないことが示唆された。また、P-N 及び CH-N の分子内非共有性相互作用については $rac-1a$ ではそれぞれ 3.24 Å 及び 2.49 Å、 $rac-2a$ では 3.11 Å 及び 2.54 Å となった。これらは van der Waals 半径の和である 3.35 Å (P-N) 及び 2.75 Å (CH-N) よりも近接していることから、 $rac-1a$ 及び $rac-2a$ においては非共有結合相互作用によって光反応活性なコンフォメーションが安定化されることが考えられる。

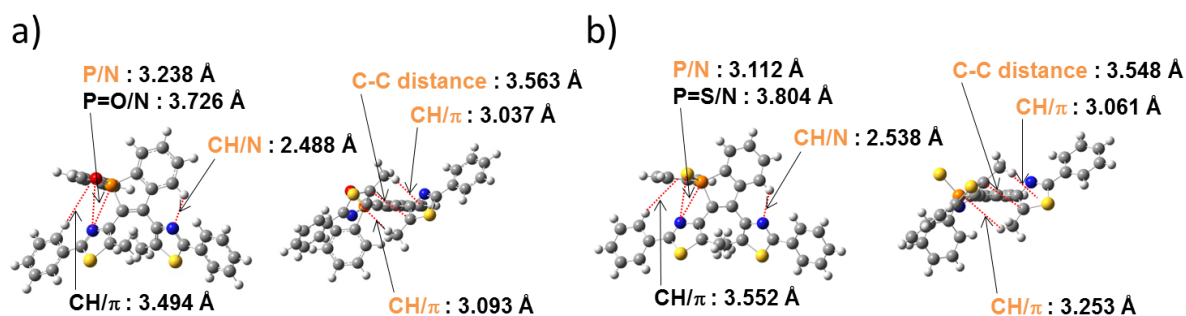


Figure 3-20. Optimized molecular geometries of overview and side-view of (a) S_P - $P1a$, and (b) S_P - $P2a$ calculated by CAM-B3LYP/6-31G(d,p) level of DFT calculation.

3-2 項に詳細を示した様に、本分子における光閉環反応においては 6π 電子系について異なるヘリックス配座を示す 2 種の光反応前駆体が存在する系が想定される。想定される 2 種の前駆体コンフォメーションの構造最適化を行い、結果を Fig.3-21 及び Fig.3-22 に示す。続いて、それらのエネルギー差から、主として生成するコンフォメーションの安定構造を検討した(Fig.3-23 及び Fig.3-24)。これらは Fig.3-17 における AP-1 及び AP-2 に相当する。

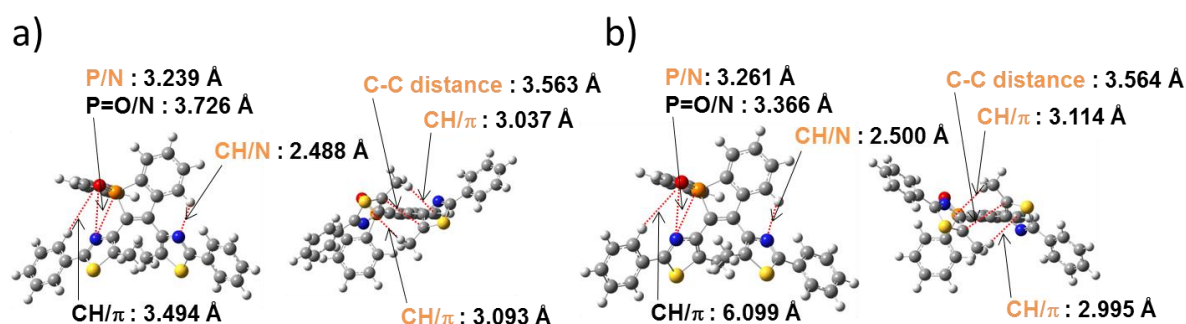


Figure 3-21. Optimized geometries of overview and side-view of (a) S_P - $P1a$, and (b) S_P - $M1a$ calculated by CAM-B3LYP/6-31G(d,p) level of DFT calculation.

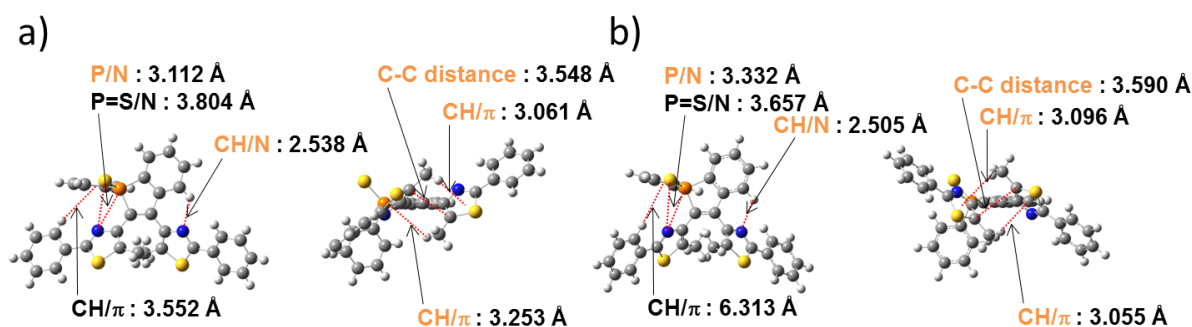


Figure 3-22. Optimized geometries of overview and side-view of (a) S_P - $P2a$, and (b) S_P - $M2a$ calculated by CAM-B3LYP/6-31G(d,p) level of DFT calculation.

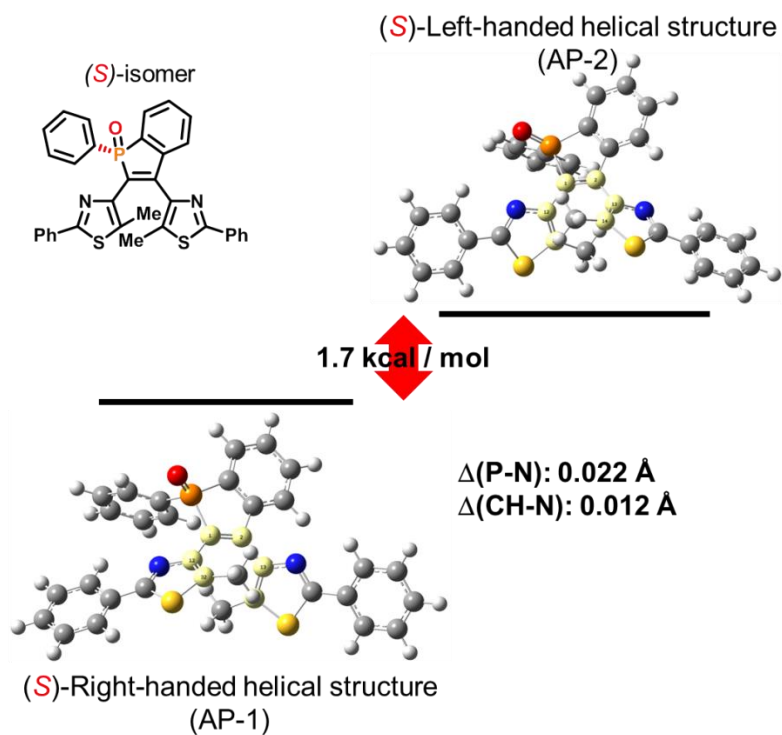


Figure 3-23. Diagram of energy difference between $S_P\text{-}P1a$ and $S_P\text{-}M1a$ calculated by $\omega\text{B97XD}/6\text{-}31\text{G(d,p)}$ level of DFT calculation.

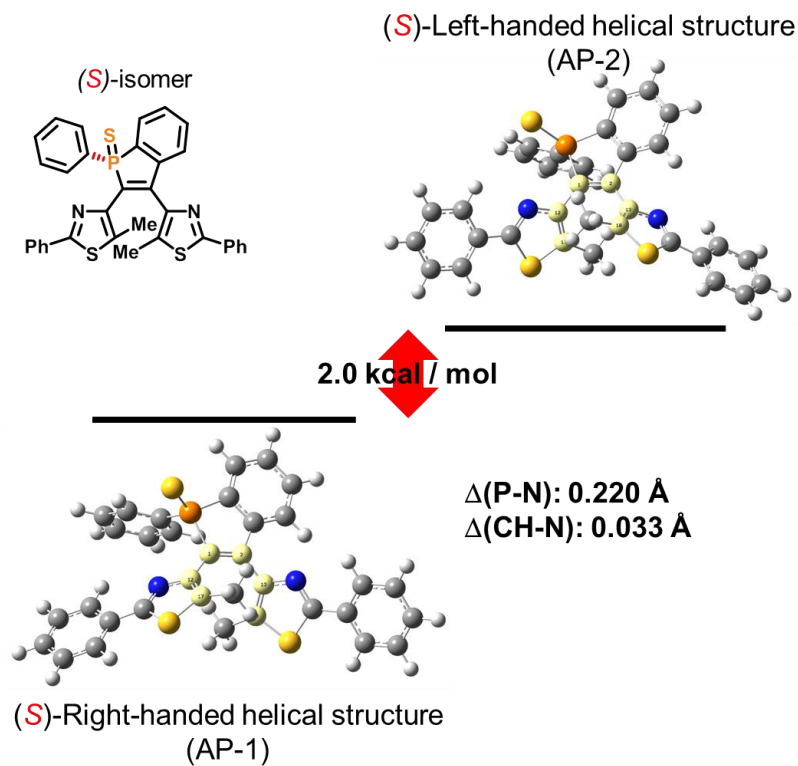


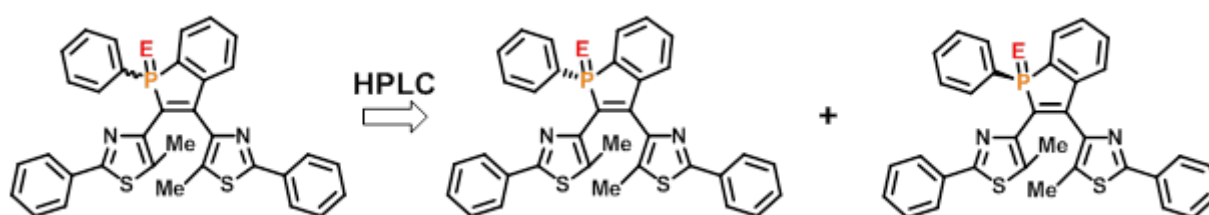
Figure 3-24. Diagram of energy difference between $S_P\text{-}P2a$ and $S_P\text{-}M2a$ calculated by $\omega\text{B97XD}/6\text{-}31\text{G(d,p)}$ level of DFT calculation.

リン原子が持つ絶対配置を(*S*)としたとき、**1a** 及び **2a** の双方でより安定な構造となったのはヘキサトリエン構造が *P*-ヘリックスを有するコンフォメーションであった。計算によって求めた *P* 及び *M*-ヘリックス間のエネルギー差は **1a** 及び **2a** のそれぞれで 1.7 kcal/mol 及び 2.0 kcal/mol となり、系中においては *P*-ヘリックス構造を優先的に形成することが示唆された。このとき、**1a** より **2a** がより大きいエネルギー差を示したことは、**2a** がより大きい *de* の光閉環反応を示すことと良く一致する。これらの傾向は CAM-B3LYP/6-31G(d,p) で推定される結果(Fig.3-17)と良く一致している。

また *S_P*-体において、*P* と *M*-ヘリックス間における P-N 原子間距離の差は **1a** で 0.022 Å、**2a** で 0.220 Å へと *M*-ヘリックスにおいて増加する。一方、CH-N 原子間距離の変化は **1a** で 0.012 Å 及び **2a** で 0.033 Å へ変化する。何れも **2a** において顕著であり、(*S_P*)-**2a** において、より *P*-ヘリックスを形成し易く、光反応の高い *de* の結果とも一致する。リン原子周辺の分子内相互作用は、P/N 相互作用、P=E(O, S)/N 間の求引若しくは反発相互作用及びフェニル環による立体反発が考えられる。P/N 原子間距離は van der Waals 半径の和よりも小さく、電子欠乏性のリン原子と窒素上の孤立電子対に因る静電引力は P/N 相互作用の一因であると推測した。同時に P=E(O, S)-N 原子間距離は van der Waals 半径の和よりも大きく、近接を抑制する静電反発の寄与が予想された。

3-6. 光学分割と CD スペクトル評価

NMR による比較実験から紫外光照射によって生成するジアステレオマーと開環体がとるコンフォメーションとの関係性を明らかにしたが、コンフォメーション間の相互変換のため、NMR での測定にて鏡像体の関係にある 2 種を区別することはできない。そこで本項では光学分割を行い、それぞれの光学活性体から取得する CD スペクトル及び量子化学計算によって取得した CD スペクトルの結果を比較することで ^1H NMR では区別ができなかった鏡像関係にある分子の立体選択光反応を評価した (Scheme 3-6)。



Scheme 3-6. Optical resolution for *rac*-**1a** and *rac*-**2a** to (*S*)-**a** and (*R*)-**a**.

Fig.3-25 に量子化学計算によって求めた **1a** の開環体及び閉環体の CD スペクトルシミュレーションを示す。計算に依れば、優先コンフォメーションの S_P -**P1a** は 400 nm から負のコットン効果を示す。鏡像体の R_P -**M1a** は 400 nm から正のコットン効果を示し、これらの CD スペクトルは鏡像関係になる結果が得られた。また S_P -**P1a** から生成する閉環体である S_P -(*R,R*)-**1b** もまた 600 nm から負のコットン効果を示すことが予想され、同様に R_P -**M1a** から生成する R_P -(*S,S*)-**1b** は 600 nm より正のコットン効果を示すことが予想された。**2a** においても同様の CD シミュレーションを行い、その結果を Fig.3-26 に示す。**2a** の CD スペクトル測定は **1a** とほぼ同様の結果を示すことが予想された。

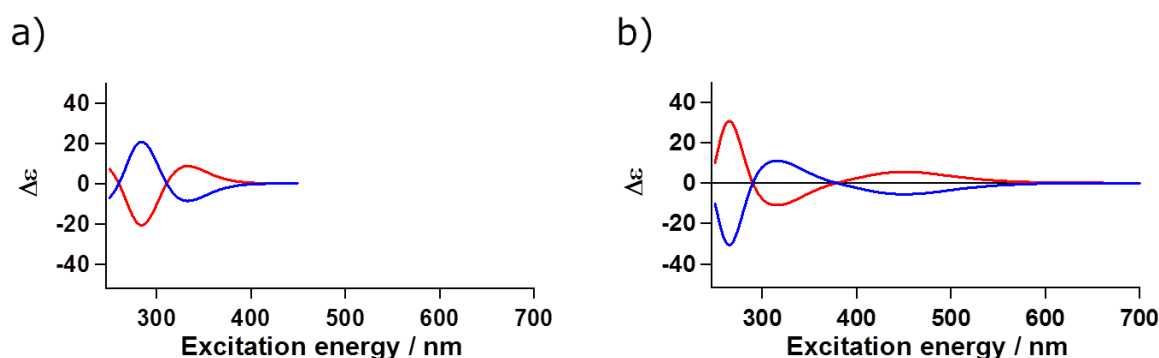


Figure 3-25. Simulated CD spectra of (a) S_P -**P1a** (blue line) and R_P -**M1a** (red line) and (b) S_P -(*R,R*)-**1b** (blue line) and R_P -(*S,S*)-**1b** (red line) by CAM-B3LYP/6-31G(d,p)//CAM-B3LYP/6-31G(d,p) level.

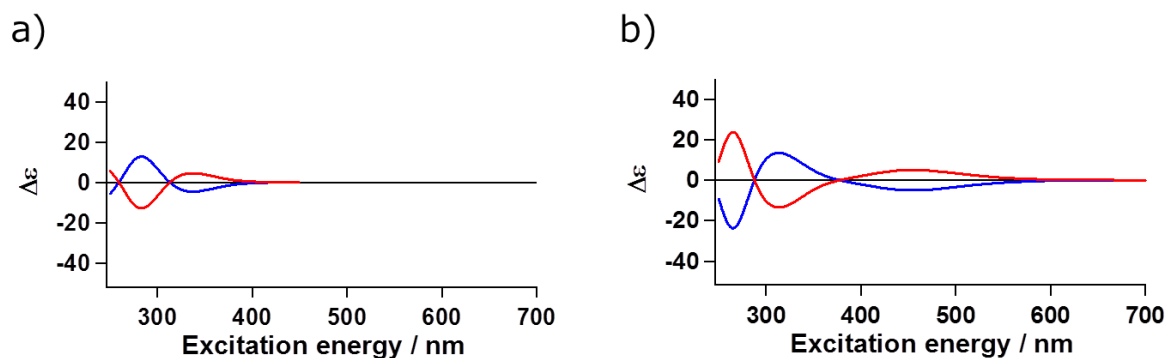


Figure 3-26. Simulated CD spectra of (a) S_P - P - $2a$ (blue line) and R_P - M - $2a$ (red line) and (b) S_P - (R,R) - $2b$ (blue line) and R_P - (S,S) - $2b$ (red line) by CAM-B3LYP/6-31G(d,p)//CAM-B3LYP/6-31G(d,p) level.

キラル HPLC を用いた分析より、Fig.3-27 に示すクロマトグラムを得た。 rac - $1a$ は 3.5 min 及び 4.4 min、 rac - $2a$ では 3.5 min 及び 3.7 min のピークに対して分取を行い、分取した成分をキラル HPLC で分析した結果を Fig.3-28 及び Fig.3-29 に示す。

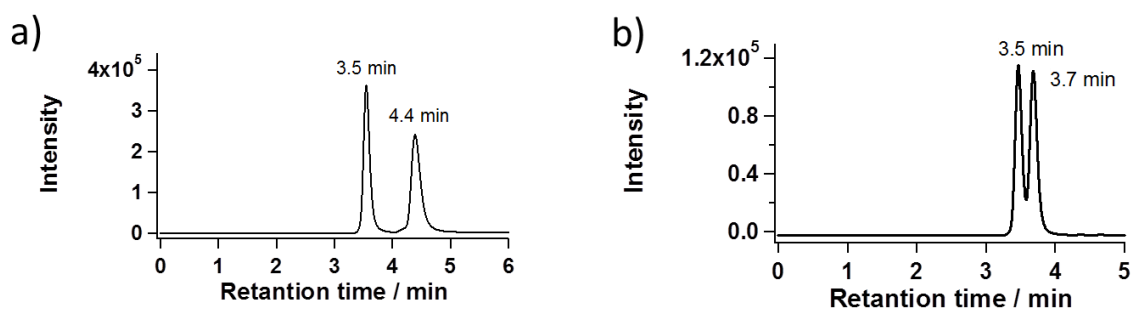


Figure 3-27. Chiral HPLC chromatogram of (a) rac - $1a$, and (b) rac - $2a$ in ethanol. (Flow rate: 6 mL / min., Detection wavelength: 254 nm)

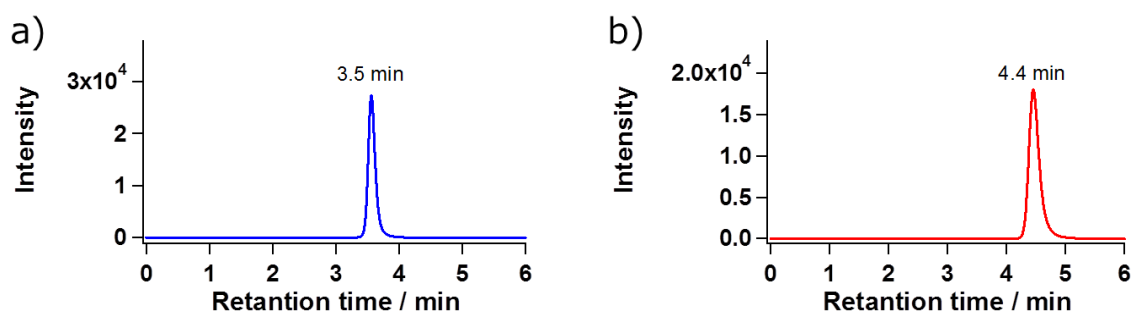


Figure 3-28. Chiral HPLC chromatogram of (a) separated first and (b) second fraction of rac - $1a$ in ethanol. (Flow rate: 6 mL / min., Detection wavelength: 254 nm)

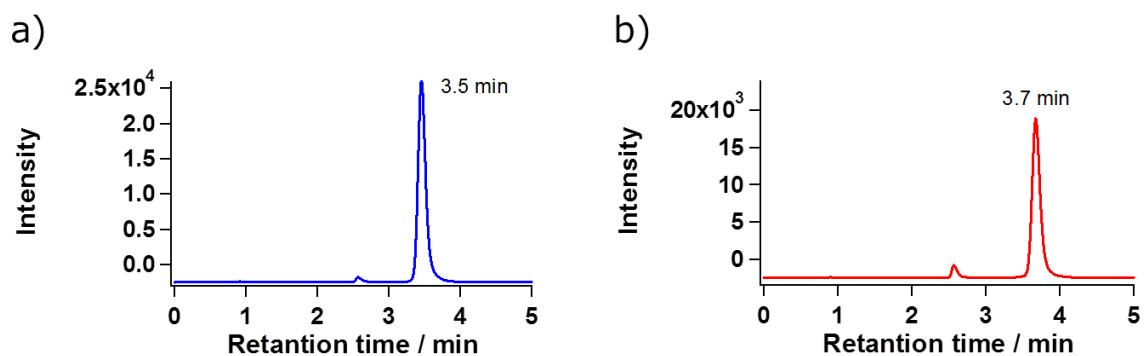


Figure 3-29. Chiral HPLC chromatogram of (a) separated first and (b) second fraction of *rac-2a* in ethanol. (Flow rate: 6 mL / min., Detection wavelength: 254 nm)

得られた第1成分と第2成分は鏡像関係にあるCDスペクトルを示し、PSSにおいても鏡像関係にあるCDスペクトルを示した(Fig.3-30及びFig.3-31)。

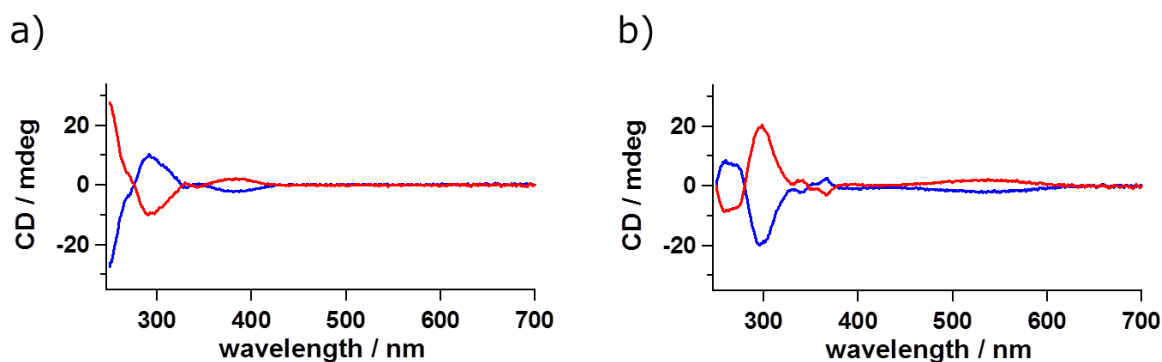


Figure 3-30. CD spectra of first (blue line) and second fraction (red line) of **1a** a) after optical resolution (top) and b) CD spectra of UV irradiated PSS solution (bottom) in methanol.

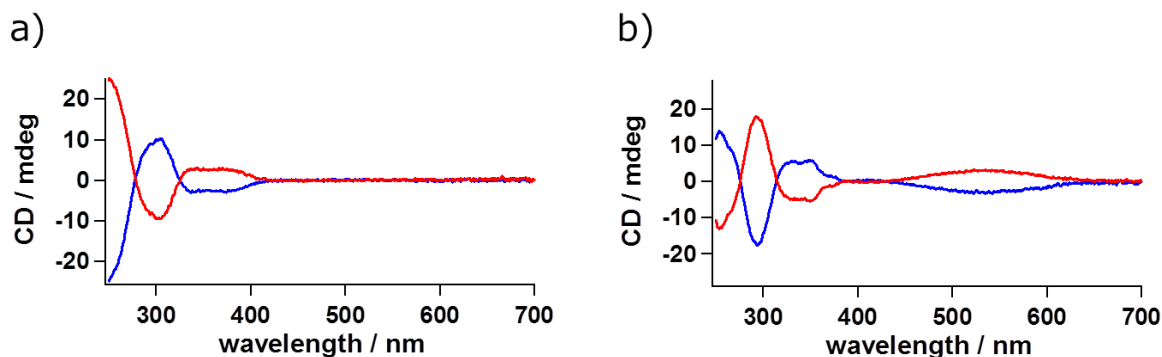


Figure 3-31. CD spectra of first (blue line) and second fraction (red line) of **2a** a) after optical resolution (top) and b) CD spectra of UV irradiated PSS solution (bottom) in methanol.

またベンゾホスホールオキシド部位の吸収スペクトル端は 400 nm であり^[2a]、**1a** 及び **2a** から分離した成分の CD スペクトルは 440 nm 前後のバンド端を示した。この結果は得られた CD ピークがベンゾホスホールカルコゲニドに局在化したキラリティによるものではないことを示唆している。つまり、形成されるヘリックス構造が *P* 若しくは *M*-ヘリックスに偏った分子全体の捩じれが CD を誘起している。これらの CD スペクトルと先述の量子化学計算より求めた CD スペクトルシミュレーションを用いて比較を行った。量子化学計算から **Sp-P1a** は 400 nm 付近から負のコットン効果を与えることが予想されており、第 1 成分が同様の挙動を与える CD スペクトルを示した。同時に第 1 成分の PSS は 600 nm 付近から負のコットン効果を与える CD スペクトルを示した。計算から求めた開環体である **Sp-P1a** 及び閉環体である **Sp-(R,R)-1b** の挙動と第 1 成分の挙動が一致を見せることから、第 1 成分が **Sp-1a** であると決定した。同様に第 2 成分が **Rp-1a** であると決定した。溶液中で、**Sp-P1a** と **Sp-M1a** 間の相互変換が存在するが **Sp-P1a** が優先的に生成することで、正味の CD シグナルが観測される。以上のことから Fig.3-8 に示したコンフォメーション変換と立体選択的フォトクロミック反応が実際に進行していると推測した。**rac-2a** においても CD スペクトルシミュレーションとの比較を行った。計算から求めた開環体である **Sp-P2a** 及び閉環体である **Sp-(R,R)-2b** の挙動と第 1 成分の挙動が一致を見せることから、第 1 成分が **Sp-2a** であると決定した。同様に第 2 成分が **Rp-2a** であると決定した。

3-7. 結論

第 3 章ではベンゾホスホールカルコゲニド骨格を 6π 電子系であるヘキサトリエン構造に組み込んだフォトクロミック分子 **1a** 及び **2a** を設計し、合成に成功した。**1a** 及び **2a** は分子内で P/N 相互作用及び CH/N 相互作用を形成するように設計し、分子内相互作用の形成が容易なトルエン中で **1a** は中程度の効率で、**2a** は定量的な光閉環反応を示した。定量的光閉環反応を示したことから、**2a** においては溶液中で光反応活性コンフォメーションが安定化されていることが示唆され、 ^1H 及び ^{31}P NMR から反応点周りのコンフォメーション、及びリン原子の関わる相互作用を考察した。**1a** 及び **2a** は光閉環反応によって 2 種のジアステレオマー対を与えた。2 種の開環体のコンフォメーションはヘキサトリエン構造が形成する *P* 若しくは *M*-ヘリックス構造であり、量子化学計算から (S_{P})-体において *P*-ヘリックス構造が安定であることが示唆された。ヘリックス間のエネルギー差はリン原子周辺に局在化している分子内相互作用に由来することが示唆され、このエネルギー差がジアステレオマー過剰率に影響していることも量子化学計算の結果から示唆された。開環体における光学異性体の構造の考察は CD スペクトルを用いて行った。量子化学計算による CD スペクトルシミュレーションと測定した CD スペクトルの比較から、溶液中での開環体の絶対配置に基づく優先コンフォメーションの生成、及び優先コンフォメーションからの光閉環反応の確認を行った。

3-8. 実験項

3-8-1. 測定機器及び測定条件

^1H NMR (600 MHz)、 ^{13}C (150 MHz)及び ^{31}P NMR (243 MHz)は JEOL JNM-ECA600、 ^1H NMR (400 MHz)は JEOL JNM-ECP400 及び ^1H NMR (300 MHz) JEOL JNM-AL300 による測定を行った。高分解能質量分析スペクトルは JMS-700 MStation による測定を行った。分析及び分取 HPLC は LaChrom Elite システム及び LC9110-NEXT による測定を行った。キラル HPLC は DAICEL CHIRALPAK IA を接続した JASCO LC-2000 Plus Series による測定を行った。単結晶 X線構造解析は Rigaku R-Axis RAPID/s による測定を行った。紫外-可視吸収スペクトルの測定には JASCO V-670、発光及び発光励起スペクトルの測定には FP-6500 を用いた。蛍光寿命及び絶対発光量子収率測定にはそれぞれ HORIBA FluoroCube 3000U 及び HAMAMATSU C9920-02 を用いた。絶対反応量子収率の測定には QYM-01 を用いた^[15]。量子化学計算には Gaussian09 を用いた。

3-8-2. 合成

2-phenylthiazole の合成



ナスフラスコにチオベンズアミド(40 g, 0.29 mol)及びクロロアセトアルデヒド水溶液(6.1 M, 143 mL, 0.87 mol, 3.0 eq)を投入し、それらの混合物をエタノール(200 mL)中で終夜加熱還流、攪拌させた。反応混合物を室温まで冷却及びエタノールの減圧留去後、クロロホルムによる抽出を行い、有機層を飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸ナトリウムによる乾燥後、濾過及び減圧留去することで粗生成物を得た。精製はシリカゲル及びクロロホルムを展開相として用いたカラムクロマトグラフィーで行い、目的物である 2-phenylthiazole を得た(44.8 g, 95%)。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 / TMS): δ = 8.01–7.95 (m, 2H), 7.88 (d, J = 3.1 Hz, 1H), 7.51–7.40 (m, 3H), 7.33 (d, J = 3.3 Hz, 1H).

5-bromo-2-phenylthiazole の合成



ナスフラスコに 2-phenylthiazole(22.6 g, 0.14 mol)及び NBS(27.4 g, 0.154 mol, 1.1 eq)を投入し、それらの混合物をクロロホルム(75 mL)中で終夜加熱還流、攪拌させた。反応混合物を室温まで冷却した後に、飽和チオ硫酸ナトリウム水溶液を加え、クロロホルムによる抽出を行った。有機層は飽和重曹水溶液及び飽和食塩水によって洗浄され、後に無水硫酸ナトリウムによって乾燥した。次ぐ濾過及び減圧留去によって粗生成物を得た。生成はシリカゲル及びクロロホルムを展開層として用いたカラムクロマトグラフィーを行った。また続く熱メタノールによる再結晶によって、目的物である 5-bromo-2phenylthiazole を得た(24.6 g, 73%)。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 / TMS): δ = 7.89–7.85 (m, 2H), 7.75 (s, 1H), 7.47–7.43 (m, 3H).

4-bromo-5-methyl-2-phenylthiazole の合成



予め減圧化で加熱乾燥した四つ口フラスコに 5-bromo-2-phenylthiazole(9.60 g, 40 mmol)を投入し、THF(200 mL)に溶解させ、窒素雰囲気下にした後に $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで冷却した。LDA(2 M, 60 mL, 0.12 mol, 3.0 eq)を滴下し、 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ を保持しながら30分間程度撹拌した。ヨウ化メチル(17.0 g, 0.12 mol, 3.0 eq)を滴下した後に、室温まで昇温させ、6時間撹拌した。反応混合物に飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、THFの減圧留去を行った。次いでジエチルエーテルによる抽出を行い、有機層を飽和チオ硫酸ナトリウム水溶液及び水で洗浄した。無水硫酸ナトリウムによる乾燥後、濾過及び減圧留去を経て粗生成物を得た。精製はシリカゲル及びクロロホルムを展開層として用いたカラムクロマトグラフィーで行い、熱メタノールを用いる再結晶で目的物である 4-bromo-5-methyl-2-phenylthiazole を得た(9.38 g, 92%)。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 / TMS): $\delta = 7.89\text{--}7.86$ (m, 2H), 7.44–7.40 (m, 3H), 2.44 (s, 3H).

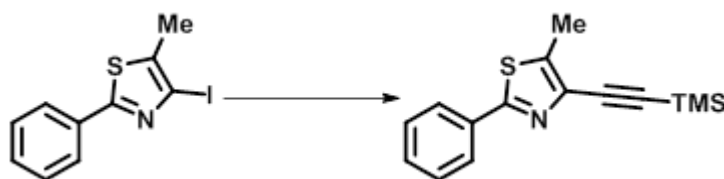
4-iodo-5-methyl-2-phenylthiazole の合成



四つ口フラスコに 4-bromo-5-methyl-2-phenylthiazole(2.54 g, 10 mmol)を投入し、THF(65 mL)に溶解させ、窒素雰囲気下にした後に $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで冷却した。*n*-BuLi 溶液(1.6 M, 8.1 mL, 13 mmol, 1.3 eq)を滴下し、 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ を保持しながら1時間程度撹拌した。ヨウ素(2.79 g, 11 mmol, 1.1 eq)が溶解した THF(25 mL)溶液を滴下した後に、室温まで昇温させ、終夜常温撹拌した。反応混合物に飽和チオ硫酸ナトリウム水溶液を加え、酢酸エチルによる抽出を行い、有機層を飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸ナトリウムによる乾燥後、濾過及び減圧留去を経て粗生成物を得た。精製はシリカゲル及び酢酸エチル/ヘキサン(1:10)溶液を展開層として用いたカラムクロマトグラフィーで行い、目的物である 4-iodo-5-methyl-2-phenylthiazole を得た(2.15 g, 71%)。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 / TMS): $\delta = 7.89\text{--}7.86$ (m, 2H), 7.44–7.40 (m, 3H), 2.45 (s, 3H).

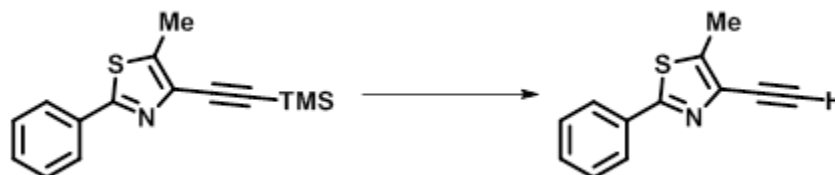
5-methyl-2-phenyl-4-((trimethylsilyl)ethynyl)thiazole の合成



二口フラスコに 4-iodo-5-methyl-2-phenylthiazole(1.20 g, 4.0 mmol)を投入し、THF(8 mL)及びトリエチルアミン(8 mL)に溶解させた。アルゴン雰囲気下にした後に PdCl₂(PPh₃)₂(67 mg, 96 μmol, 0.024 eq)、CuI(7.6 mg, 40 μmol, 0.01 eq)及び trimethylsilylacetylene(1.02 g, 10.4 mmol, 2.6 eq)を更に投入した混合物を室温で終夜攪拌し、その後に 5 時間程度の加熱還流、攪拌を行った。室温まで冷却した反応混合物に 1N HCl 水溶液を加え、酢酸エチルによる抽出を行い、有機層を飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸ナトリウムによる乾燥後、濾過及び減圧留去を経て粗生成物を得た。精製はシリカゲル及びジクロロメタンを展開層として用いたカラムクロマトグラフィーで行い、目的物である 5-methyl-2-phenyl-4-((trimethylsilyl)ethynyl)thiazole を得た(1.25 g, >99%)。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃ / TMS): δ = 7.93–7.89 (m, 2H), 7.44–7.40 (m, 3H), 2.57 (s, 3H), 0.29 (s, 9H).

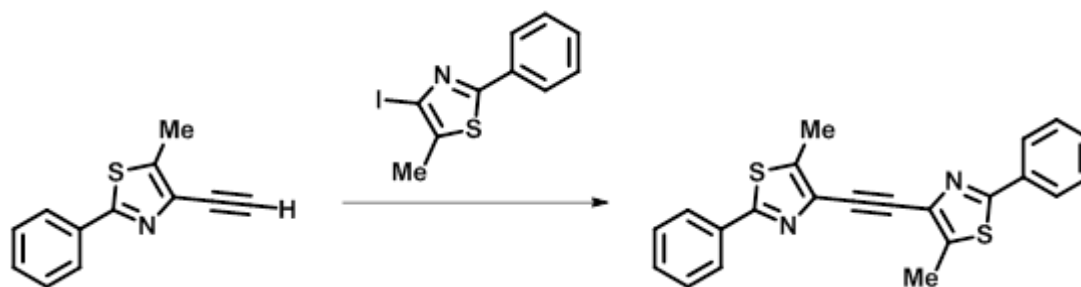
4-ethynyl-5-methyl-2-phenylthiazole の合成



ナスフラスコに 5-methyl-2-phenyl-4-((trimethylsilyl)ethynyl)thiazole(1.09 g, 4.0 mmol)及び炭酸カリウム(2.82 g, 20 mmol, 5.1 eq)を投入し、メタノール(48 mL)及び THF(40 mL)に溶解させた。室温で 4 時間程度の攪拌を行い、減圧留去を行った後に、反応混合物に水を加え、酢酸エチルによる抽出を行った。無水硫酸ナトリウムによる乾燥後、濾過及び減圧留去を経て粗生成物を得た。精製はシリカゲル及び酢酸エチル/ヘキサン(1:19 から 1:9)溶液を展開層として用いたカラムクロマトグラフィーで行い、目的物である 4-ethynyl-5-methyl-2-phenylthiazole を得た(0.67 g, 84%)。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃ / TMS): δ = 7.92–7.86 (m, 2H), 7.43–7.37 (m, 3H), 3.11 (s, 1H), 2.55 (s, 3H).

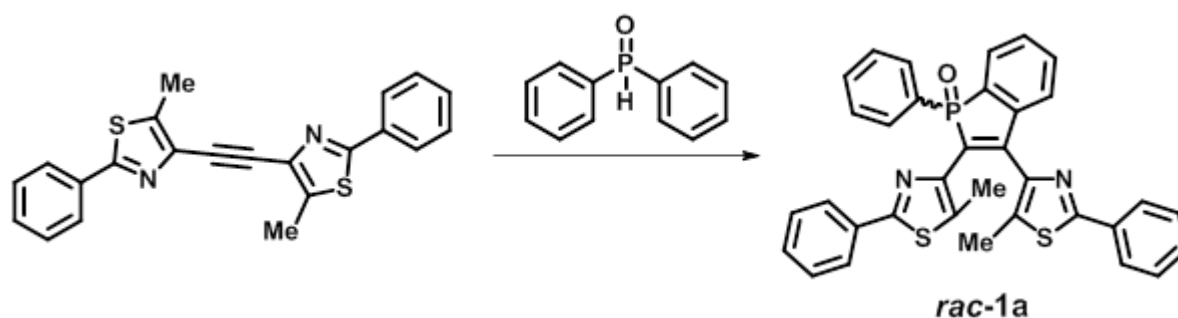
1,2-bis(5-methyl-2-phenylthiazol-4-yl)ethyne の合成



二口フラスコに 4-ethynyl-5-methyl-2-phenylthiazole(0.67 g, 3.4 mmol)及び 4-iodo-5-methyl-2-phenylthiazole(1.01 g, 3.4 mmol, 1.0 eq)を投入し、THF(5.7 mL)及びトリエチルアミン(5.7 mL)に溶解させた。アルゴン雰囲気下にした後に PdCl₂(PPh₃)₂(47 mg, 67 μmol, 0.02 eq)及び CuI(13 mg, 67 μmol, 0.02 eq)を更に投入した混合物を室温で終夜撹拌した。反応混合物に飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、クロロホルムによる抽出を行い、有機層を水で洗浄した。無水硫酸ナトリウムによる乾燥を行い、濾過及び減圧留去を経て粗生成物を得た。精製はシリカゲル及び酢酸エチル/ジクロロメタン/ヘキサン(1:1:8)溶液を展開層として用いたカラムクロマトグラフィーで行い、目的物である 1,2-bis(5-methyl-2-phenylthiazol-4-yl)ethyne を得た(1.16 g, 93%)。

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 7.96–7.90 (m, 4H), 7.47–7.41 (m, 6H), 2.67 (s, 6H).

2,3-bis(5-methyl-2-phenylthiazol-4-yl)-1-phenylphosphinedole 1-oxide (*rac-1a*)の合成



二口フラスコに 1,2-bis(5-methyl-2-phenylthiazol-4-yl)ethyne (0.57 g, 1.5 mmol)、diphenylphosphine oxide(0.62 g, 3.1 mmol, 2.0 eq)及び Ag₂O(0.71 g, 3.1 mmol, 2.0 eq)を投入し、脱水アセトニトリル(26 mL)に溶解させた。アルゴン雰囲気下にした後にそれらの混合物を終夜加熱還流、攪拌した。反応混合物を室温まで冷却した後に、セライトを用いた濾過を行い、溶媒の減圧留去によって粗生成物を得た。精製はシリカゲル及び酢酸エチルを展開層として用いたカラムクロマトグラフィーで行い、次ぐアセトニトリル/ジクロロメタンによる再結晶を行うことで目的物である 2,3-bis(5-methyl-2-phenylthiazol-4-yl)-1-phenylphosphinedole 1-oxide を得た(0.28 g, 32%)。¹H NMR (600 MHz, CDCl₃ / TMS): δ 8.00–7.99 (m, 2H, ArH), 7.89 (br, 2H, ArH), 7.77–7.74 (m, 1H, ArH), 7.66–7.42 (m, 11H, ArH), 7.32–7.28 (m, 3H, ArH), 1.95 (br, 6H, CH₃). ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃ / TMS): δ 165.43, 164.34, 146.05 (d, *J* = 40.2 Hz), 145.05 (d, *J* = 28.8 Hz), 143.09 (d, *J* = 109.2 Hz), 134.25, 133.49, 133.46, 132.99, 132.05, 131.88, 131.51, 130.14, 129.59, 129.35 (d, *J* = 46.2 Hz), 129.14, 129.08, 129.04, 128.59, 128.41 (d, *J* = 45.6 Hz), 126.41, 126.18, 125.28 (d, *J* = 40.2 Hz), 12.42, 12.29. ³¹P NMR (243 MHz, CDCl₃): δ 39.64. ESI-HRMS (*m/z*) [M + H]⁺ calcd. for C₃₄H₂₆N₂OPS₂⁺: 573.1224; Found: 573.1224.

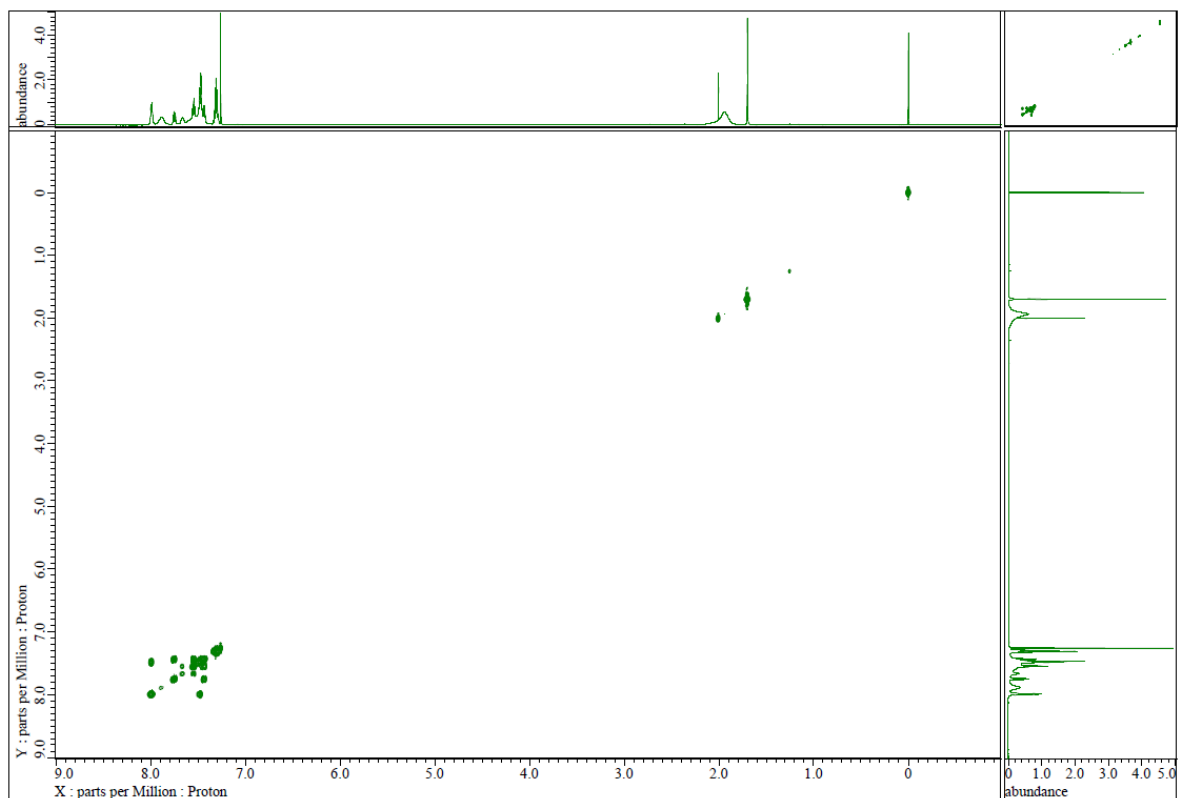


Figure 3-30. H-H COSY spectrum of *rac-1a*.

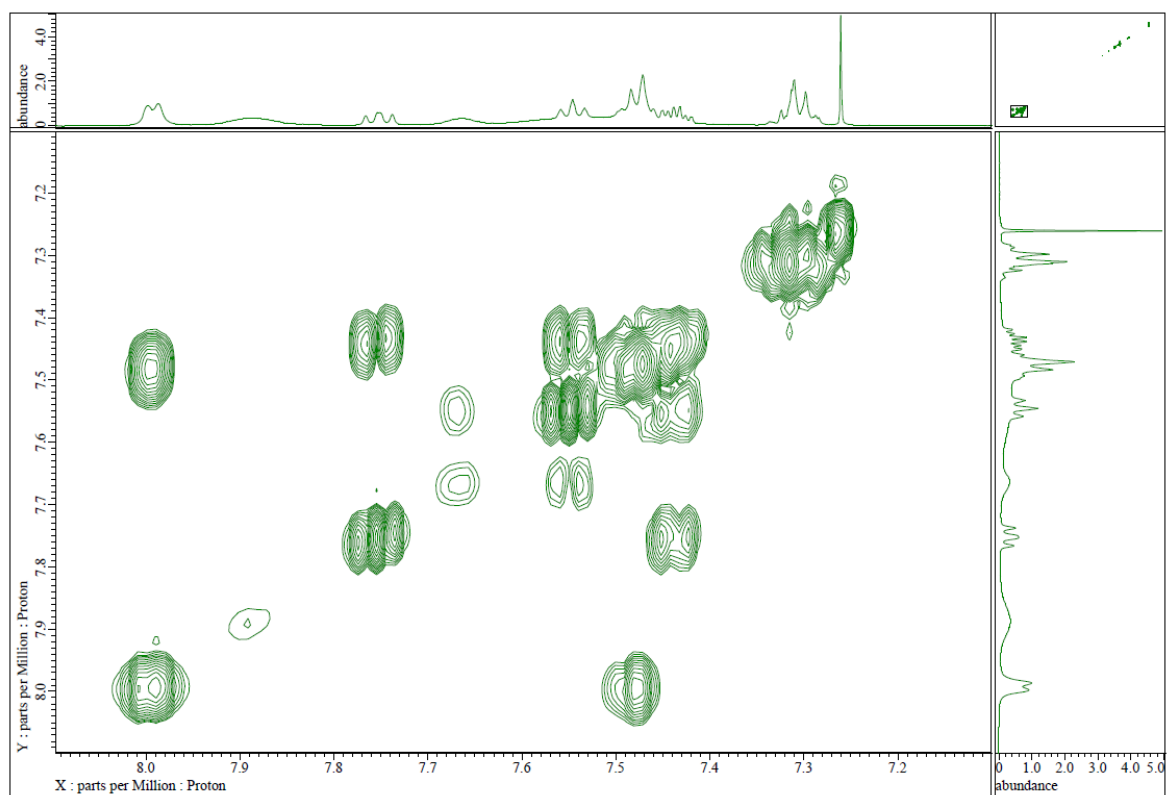
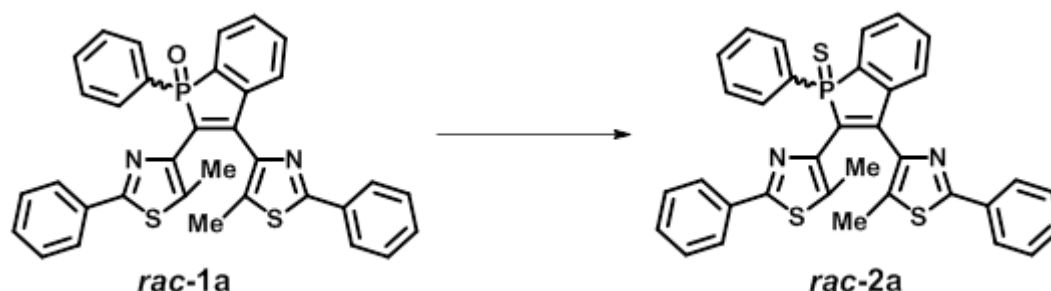


Figure 3-31. Enlarged view of H-H COSY spectrum of *rac-1a*.

2,3-bis(5-methyl-2-phenylthiazol-4-yl)-1-phenylphosphinedole 1-sulfide (*rac-2a*)の合成



二口フラスコに 2,3-bis(5-methyl-2-phenylthiazol-4-yl)-1-phenylphosphinedole 1-oxide(0.17 g, 0.3 mmol)及び Lawesson's 試薬(0.24 g, 0.6 mmol, 2.0 eq)を投入し、トルエン(20 mL)に溶解させた。アルゴン雰囲気下にした後にそれらの混合物を終夜加熱還流、攪拌した。反応混合物を室温まで冷却した後に、シリカゲルを用いた濾過を行い、減圧留去によって粗生成物を得た。精製はシリカゲル及びジクロロメタンを展開層として用いたカラムクロマトグラフィーで行い、次ぐアセトニトリル/ジクロロメタンによる再結晶を行うことで目的物である 2,3-bis(5-methyl-2-phenylthiazol-4-yl)-1-phenylphosphinedole 1-sulfide を得た(0.11 g, 61%)。

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 / TMS): δ 8.05–7.90 (m, 4H, ArH), 7.76–7.70 (m, 2H, ArH), 7.57–7.43 (m, 10H, ArH), 7.34–7.30 (m, 3H, ArH), 1.97–1.89 (br, 6H, CH_3).
 ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3 / TMS): δ 165.39, 164.02, 146.03, 145.92, 144.55 (d, $J=34.2$ Hz), 143.86 (d, $J=92.4$ Hz), 142.08, 135.75, 135.17, 134.36, 133.89, 133.57, 133.41, 132.31, 131.63, 131.45 (d, $J=45.6$ Hz), 130.15, 129.55, 129.52, 129.44, 129.05, 128.69, 128.60, 128.27 (d, $J=51.6$ Hz), 126.36, 126.12, 125.49 (d, $J=40.2$ Hz), 12.48, 12.14. ^{31}P NMR (243 MHz, CDCl_3): δ 50.13. ESI-HRMS (m/z) [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$ calcd. for $\text{C}_{34}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{NaPS}_3^+$: 611.0815; Found: 611.0815.

参考文献

- [1] a) T. Sanji, K. Shiraishi, T. Kashiwabara, M. Tanaka, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2689-2692; b) H. Tsuji, K. Sato, L. Ilies, Y. Itoh, Y. Sato, E. Nakamura, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2263-2265; c) A. Fukazawa, Y. Ichihashi, Y. Kosaka, S. Yamaguchi, *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 1729-1740.
- [2] a) Y. Unoh, H. Hirano, T. Satoh, M. Miura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12975-12979; b) Y. -R. Chen, W. -L. Duan, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16754-16757; c) B. Wu, M. Santra, N. Yoshikai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7543-7546; d) B. Wu, R. Chopra, N. Yoshikai, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 5666-5669.
- [3] a) E. Yamaguchi, C. Wang, A. Fukazawa, M. Taki, Y. Sato, T. Sasaki, M. Ueda, N. Sasaki, T. Higashiyama, S. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4539-4543; b) C. Wang, A. Fukazawa, M. Taki, Y. Sato, T. Higashiyama, S. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15213-15217.
- [4] S. Fukumoto, T. Nakashima, T. Kawai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1565-1568.
- [5] H. Ogawa, K. Takagi, T. Ubukata, A. Okamoto, N. Yonezawa, S. Delbaere, Y. Yokoyama, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11838-11840.
- [6] a) J. C.-H. Chan, W. H. Lam, H. -L. Wong, W. -T. Wong, V. W. -W. Yam, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11504-11508; b) J. C. -H.Chan, H. -L. Wong, W. -T. Wong, V. W. -W. Yam, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 6936-6948.
- [7] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-451.
- [8] a) L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 3570; b) A. L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, *17*, 215; c) R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1934**, *2*, 782; d) R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 537.
- [9] K. Morinaka, T. Ubukata, Y. Yokoyama, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3890-3893.
- [10] S. Takami, T. Kawai, M. Irie, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 3796-3800.
- [11] J. Ern, A. T. Bens, H. -D. Martin, S. Mukamel, S. Tretiak, K. Tsyganenko, K. Kuldova, H. P. Trommsdorff, C. Kryschi, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 1741-1749.
- [12] a) S. Kobatake, T. Yamada, K. Uchida, N. Kato, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2380-2386; b) S. Kobatake, M. Yamada, T. Yamada, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8450-8456; c) S. Kobatake, K. Shibata, K. Uchida, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12135-12141.
- [13] S. Kobatake, K. Uchida, E. Tsuchida, M. Irie, *Chem. Commun.* **2002**, 2804-2805.
- [14] T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51-57.
- [15] T. Sumi, Y. Takagi, A. Yagi, M. Morimoto, M. Irie, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3928-3930.

第4章 総括

4-1. 本論文の総括

第1章では緒論として本論文の背景であるヘテロール骨格及びフォトクロミック分子について概説し、本論文の目的及び構成を述べた。

第2章ではジベンゾホスホールオキシド骨格をアクセプターに、トリフェニルアミンをドナーとして用いた DA 構造を有する DBPPO を用いて発光特性の評価を行った。またジベンゾホスホールオキシド骨格のカルコゲン原子を置換した DBPPS 及び DBPPSe を用いて、発光特性の評価を行った。吸収スペクトルからはジベンゾホスホールカルコゲニド骨格が持つカルコゲン原子は、DA 構造上に広がる π 共役系の電子構造に殆ど影響を与えないこと、及び DBPPSe における僅かなバンドギャップの減少を観察した。一方、CV 測定によって見積もった HOMO 準位は DBPPSe でのみ安定化を示した。非極性及び極性溶媒中での発光スペクトル測定からは DBPPO 及び DBPPS と DBPPSe では、異なる振動構造を示し、異なる励起状態構造を DBPPSe が持つことが示唆された。また絶対発光量子収率測定においても DBPPSe における著しい発光量子収率の減少を観察した。DBPPSe の発光量子収率の減少においては、ジベンゾホスホールカルコゲニド骨格に導入したセレン原子が与える内部重原子効果に起因する T_1 準位への項間交差、及び n 軌道(カルコゲン原子上の孤立電子対)を含む光誘起電子移動等が失活過程に成り得ると推測した。発光寿命測定においても DBPPSe は DBPPO 及び DBPPS とは異なる結果を示し、2成分の発光種を持つことを観察した。この2成分の内の1成分は ICT 状態の形成に伴う ICT 発光であると推測した。また TD DFT 計算の結果からは DBPPSe が DBPPO 及び DBPPS とは異なる $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移を示すことが示唆された。以上の複数種の測定結果から、ジベンゾホスホールカルコゲニド骨格においてセレン原子は酸素原子及び硫黄原子と比較すると、大きく異なる性質を示す可能性が高いことが示唆された。この知見を活かし、第3章では酸素原子及び硫黄原子を用いてホスホールカルコゲニド骨格が分子全体に与える影響を引き続き評価することとした。

第3章ではベンゾホスホールカルコゲニド骨格を 6π 電子系であるヘキサトリエン構造に組み込んだフォトクロミック分子 **1a** 及び **2a** を設計し、合成に成功した。**1a** 及び **2a** は分子内で P/N 相互作用及び CH/N 相互作用を形成するように設計し、分子内相互作用の形成が容易なトルエン中で **1a** は中程度、**2a** は定量的な光閉環反応を示した。定量的光閉環反応を示したことから、**2a** においては溶液中で光反応活性コンフォメーションが安定化されていることが示唆され、 ^1H 及び ^{31}P NMR から反応点周りのコンフォメーション、及びリン原子の関わる相互作用を考察した。**1a** 及び **2a** は光閉環反応によって2種のジアステレオマー対を与えた。2種の開環体のコンフォメーションはヘキサトリエン構造が形成する *P* 若しくは *M*-ヘリックス構造であり、量子化学計算から(S_0)-体において *P*-ヘリックス構造が安定であることが示唆された。ヘリックス間のエネルギー差はリン原子周辺に局在化している分子内相互作用に由来

することが示唆され、このエネルギー差がジアステレオマー過剰率に影響していることも量子化学計算の結果から示唆された。光学異性体の考察は CD スペクトルを用いて行った。量子化学計算による CD スペクトルシミュレーションと測定した CD スペクトルの比較から、溶液中での開環体の絶対配置に基づく優先コンフォメーションの生成、及び優先コンフォメーションからの光閉環反応の確認を行った。これまでにホスホールカルコゲニド骨格の持つリン原子を用いた分子内相互作用の報告はなかったことから、本研究の結果は今後のホスホールカルコゲニド骨格を用いた分子設計に重要な知見を与えるものである。

本論文を総括すると分子設計によっては、ホスホールカルコゲニド骨格中のリン原子が持つカルコゲン原子の置換によって、代表的な励起状態からの緩和過程である発光及び光化学過程のどちらにも大きな影響を与える支配因子として利用できることを明らかにした。

4-2. 今後の展望

1) キラルフォトクロミック配位子による CPL 制御

Fig.4-3 に示すようにホスフィンオキシドは配位子としてよく用いられている。ベンゾホスホールオキシドは固定化されたホスフィンオキシドと見ることができるために、ホスフィンオキシドと同様に配位子になると考えた。

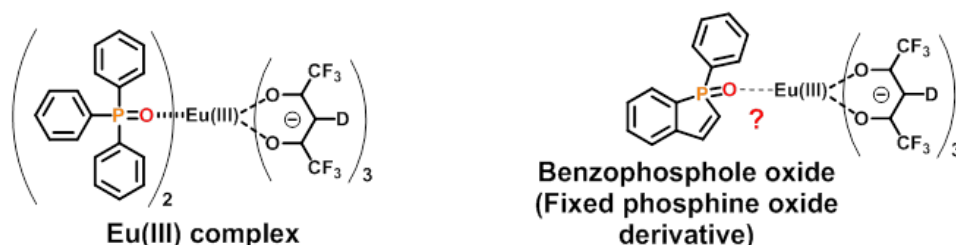


Figure4-1. The complexes with phosphine oxides, reported Eu(III) complex structure (left) and the proposed complex (right).

本論文中で示したフォトクロミック分子である **1a**(第 3 章に詳細)は配位性を各種金属において示すことは確認できなかったが、これは **1a** のホスホリル基周辺が込み合っており配位することができなかったと推測した。そのため、立体的な込み合いを少なくした **1a** 誘導体を設計、合成すれば、Fig.4-4 に示すキラルフォトクロミック錯体を調製する事ができる。または単座配位が困難であれば二座配位する可能性のある分子を設計すれば良い。

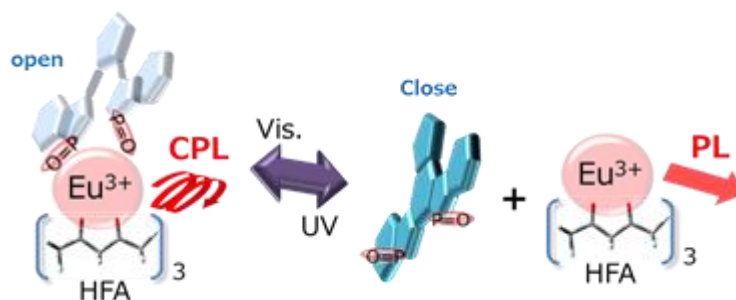


Figure 4-2. Image for photochromism of phosphole complexes

特に金属として配位子場の影響を受け易い希土類金属であるユウロピウム等を用いれば、光励起法によって CPL を制御できる錯体となる。この錯体は光励起法(励起光の有無及び励起光の波長等)によるセキユリティ性を有することから、セキユリティインクへの応用が可能である。

目録

学位論文の主たる部分を公表した論文

[1] S. Iijima, K. Hori, T. Nakashima, T. Kawai

D-A-D type molecules based on dibenzophosphole-chalcogenides and triphenylamine moieties; effects of chalcogenide atoms on their photochemical properties

Rapid Communication in Photoscience **2015**, *3*, 61-63.

[2] S. Iijima, T. Nakashima, T. Kawai

Stereoselective Photoreaction in P-Stereogenic Dithiazolylbenzo[*b*]phosphole Chalcogenides

Chem. Eur. J., submitted.

参考論文

[1] T. Nakashima, K. Tsuchie, R. Kanazawa, R. Li, S. Iijima, O. Galangau, H. Nakagawa, K. Mutoh, Y. Kobayashi, J. Abe, T. Kawai

Self-Contained Photoacid Generator Triggered by Photocyclization of Triangle Terarylene Backbone

J. Am. Chem. Soc. **2015**, *137*, 7023-7026

国際学会

[1]S. Iijima, T. Nakashima, T. Kawai

Luminescent Oxygen Sensor Molecules Based on Dibenzophosphole Structure

2014 GIST/NAIST/NCTU Joint Symposium on Advanced Materials, Gwangju, South Korea, 2014

[2]S. Iijima, T. Nakashima, T. Kawai

Stereoselective Photochromism of Terarylenes Based on Benzo[*b*]phosphole Oxide and Intramolecular Interactions

International Workshop for Photo- and Electro-Molecular Machines, Toulouse, France, 2015

国内学会

[1] ○飯嶋俊祐・中嶋琢也・河合壯

ホスホール系 π 共役化合物の合成とその酸素応答特性

2014年光化学討論会、北海道大学、2014年

[2] ○飯嶋俊祐・中嶋琢也・河合壯

Synthesis of Photochromic Terarylenes Having Benzophosphole Oxide

日本化学会第95回春季年会、日本大学、2015年

[3] ○飯嶋俊祐・中嶋琢也・河合壯

Diastereoselective Photo Cyclization of Diarylethenes Tuned by Intramolecular Noncovalent Interactions

日本化学会第96回春季年会、同志社大学、2016年

謝辞

本研究は奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 物質創成科学専攻 光情報分子科学研究室において行われたものであります。

本研究の実施にあたり、ご指導、ご鞭撻を賜りました奈良先端科学技術大学院大学 光情報分子科学研究室 河合壯教授並びに中嶋琢也准教授に心より感謝申し上げます。副指導教員として数々の貴重な御意見をいただいた有機光分子科学研究室 山田容子教授、分子複合系科学研究室 上久保裕生准教授、バイオメテック科学研究室 池田篤志准教授(現広島大学大学院工学研究科 応用有機化学研究室 教授)に御礼申し上げます。

日々の研究にあたり、様々な御教示を下さり、また研究に御協力下さいました湯浅順平助教、野々口斐之助教、Olivier Galangau 特任助教、Jatish Kumar 博士研究員に心より御礼申し上げます。本研究の実施にあたり、様々な御便宜、御協力下さいました木村優佳技術補佐員、西山有理子技術補佐員、林浩子補佐員、杉本典子補佐員、宮本真美補佐員、藤澤郁子補佐員、林美奈子補佐員に心から御礼申し上げます。本研究の実施にあたり、共通機器の使用や測定において多大な御支援を賜りました奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科 浅野間文夫技術職員、片尾昇平技術職員、西川嘉子技術職員、福田和夫技術職員に心から御礼申し上げます。語学研修や短期留学の手続き、学術論文の英語添削にて英語の御指導を賜りました Leigh McDowell 先生に感謝申し上げます。

米国カリフォルニア大学デービス校の語学研修の際には、御指導を賜りました藤田齊之氏をはじめ、UC Davis Extension の先生方に深く感謝申し上げます。仏国ポールサバティエ大学への短期留学の際には、留学生として受け入れて下さり、御指導を賜りました Gwénaél Rapenne 教授に心から御礼申し上げます。留学中の日常生活、実験で御世話になりました Agnès Sirven 氏に深く感謝申し上げます。

研究生生活において、有機合成実験や分析に関するアドバイスを戴きました田口真紀氏、井内俊文博士に深く感謝申し上げます。また、井内俊文博士の研究に対する姿勢からは多くのことを学びました。心から感謝申し上げます。九期生である今村一彦氏、大橋賢次氏、金澤類氏、武田一宏氏、壇美里氏、土江健太氏、森緑氏とは短い期間でしたが、研究室の良い雰囲気を作っていたことに感謝申し上げます。研究室の同期である上紺屋史彦氏、中野元博氏、中野有香氏、橋元祐一郎氏、堀慧地氏、安江健氏とは切磋琢磨し、成長することができました。感謝申し上げます。十一期生である李瑞基氏、今井祐輝氏、佐藤大氏、田中智裕氏、谷口祐基氏、中川貴文氏、十二期生である飯原友氏、池田智博氏、喜多優貴氏、滝下貴雄氏、林出明子氏、藤原昂平氏、Jan Patrick Calupitan 氏、Ramarani Sethy 氏には研究生生活において多くの刺激をいただき、研究に対するモチベーションを挙げていただきました。感謝申し上げます。

信州大学 工学部 物質工学科 分子集合体研究室では一年間という短期間でしたが、本研究につながる研究の基礎を学ばせていただきました。奥村幸久教授に感謝申し上げます。

長岡技術科学大学大学院 工学研究科 材料開発工学専攻 有機合成化学研究室では本研究につながる研究の基礎、研究に対する姿勢および考え方を学ばせていただきました。長岡技術科学大学 有機合成化学研究室において、二期生である鶴名山俊氏とは一年間という短期間ではありましたが、ともに研究室を盛り上げ、切磋琢磨し、成長することができました。感謝申し上げます。また、本研究の実施にあたり、有機合成に関するアドバイスを数多くいただきました。佐藤忠久教授に謹んで感謝申し上げます。長岡技術科学大学において、研究遂行にあたり、研究実施の場及び御指導いただきました有機分子設計研究室 前川博史教授に感謝申し上げます。

最後に、長い大学院生活を御理解、御支援くださった両親、弟に感謝申し上げます。

平成 28 年 3 月