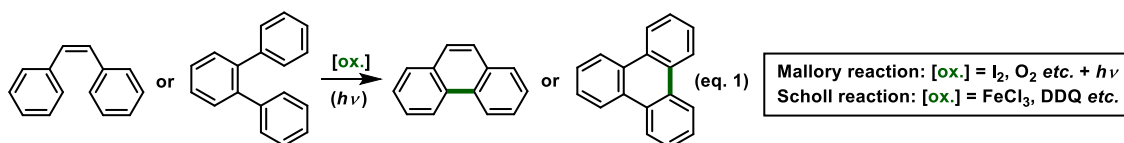


研究成果報告書

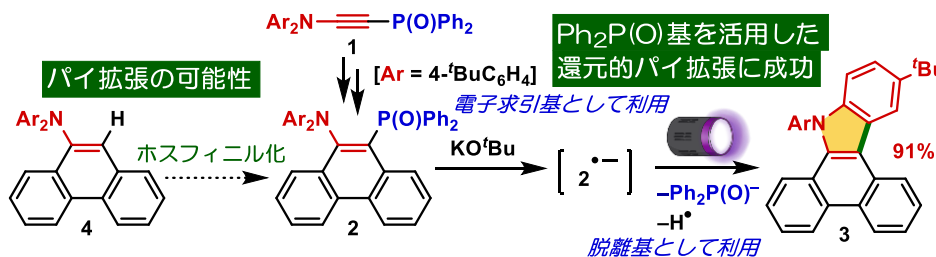
研 究 題 目	光と電子による協奏的分子活性化を鍵戦略とする有機合成化学		実 施 年 度
			2024-2025 年度
代 表 研 究 者	所 属	岡山理科大学 工学部 応用化学科	
	氏 名	奥 田 靖 浩	印

1. 研究の目的・背景

多数の芳香環が平面状に縮環したパイ拡張化合物は、優れた電気伝導性および発光特性を示すことから、次世代エレクトロニクス材料として注目を集めている。従来、これらの合成には Mallory 光環化や酸化的環化 (Scholl 反応) が利用されている (eq. 1)。しかし、これらの手法は強力な酸化剤の共存を必要とするため基質の分解が起こりやすく、反応部位の位置制御が困難であるなど、多くの課題を有している。



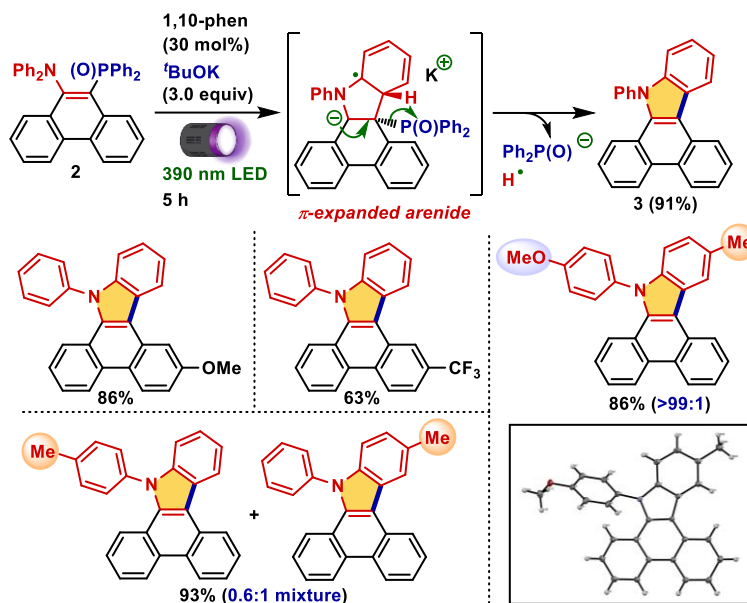
本研究では、申請者の先行研究から得られた知見に基づき、光励起電子移動を鍵戦略とする光環化を開発し、多環芳香族化合物の新たな有機合成法として応用展開する (Scheme 1)。具体的には、まず申請者が独自に設計したホスフィニル (Ph₂P(O)) 基を置換したイナミン **1** を出発原料とした [4+2] 環化により、窒素およびリン官能基を有するアミノ(ホスフィニル)アレーン **2** を合成する。次に、一電子還元剤を添加してラジカルアニオン種 **2^{•-}** を発生させ、この化学種からの脱ホスフィニル化と光環化によりジベンゾカルバゾール **3** の合成を試みる。さらに本研究で確立する「ホスフィニル化合物の光・一電子還元的分子活性化」を基盤技術として、有機エレクトロニクス材料として重要な多環芳香族化合物が効率的に合成できることを実証する。また、本研究では芳香族アミン **4** を用いた直接ホスフィニル化で環化前駆体 **2** を合成する研究にも新たに着手する。これは本研究の汎用性および将来的な実用化に向けて大きな課題となる「環化前駆体が容易に入手できる」という問題を解決することを目指す。



スキーム 1: 光励起電子移動を鍵とした脱ホスフィニル化と分子内環化による含窒素パイ拡張化合物の合成

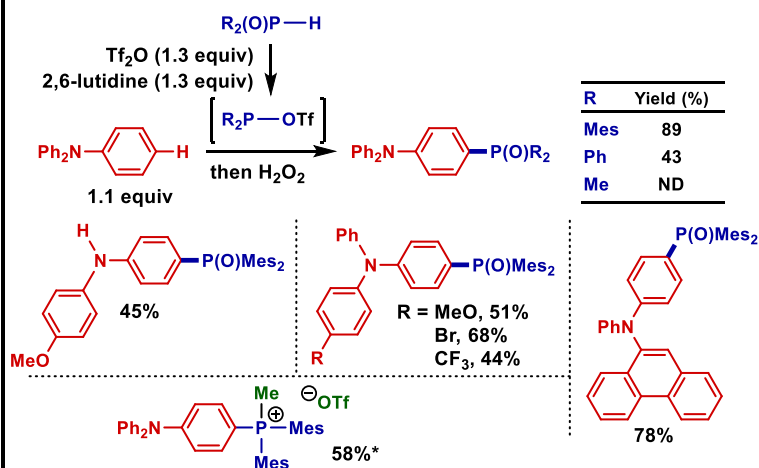
2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

まず、アミノ(ホスフィニル)フェナントレン **2** を出発原料とし、一電子還元剤として 1,10-フェナントロリンおよびカリウム *tert*-ブトキシド (KOtBu) を添加した還元的条件下、紫色光 ($\lambda_{\max} = 390$ nm) を照射したところ、脱ホスフィニル化と分子内環化が円滑に進行し、ジベンゾカルバゾール **3** が 91% の収率で得られた。本反応はメトキシ基またはトリフルオロメチル基を有する誘導体にも適用可能であり、それぞれ



86% および 63% の収率で目的生成物を与えた。4-メチルジフェニルアミノ基を有する誘導体は位置異性体の混合物 (比率 0.6:1) として 93% の収率で得られた。一方、メトキシ基を有する場合は位置選択的に進行し、X 線結晶構造解析により生成物を構造決定した (収率 86%)。

さらに本反応の鍵中間体の新たな合成経路として、求電子のホスフィニル化と酸化からなる逐次的プロセスを検討した。その結果、ジメシチルホスフィンオキシド ($\text{Mes}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$) を用いた場合に効率的に進行し、89% の収率で生成物を与えた。一方、 $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ では収率が 43% に低下し、 $\text{Me}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ では目的生成物は得られなかった。本反応条件は 4-メトキシジフェニルアミンのホスフィニル化にも適用でき、45% の収率で進行した。また、パラ位にメトキシ基、ブロモ基、またはトリフルオロメチル基を置換したトリアリールアミン誘導体も、それぞれ 51%, 68%, 44% で得られた。さらに、9-フェナントリル基を有するアミンにも適用可能であり、78% の収率でフェニル基のパラ位をホスフィニル化した生成物を得た。また、過酸化水素に代えて MeOTf を用いるとホスホニウム塩へも誘導可能であった (58%)。申請時は本



光環化反応を用いた多環芳香族炭化水素の合成を計画していたが、本研究ではパイ拡張カルバゾールの合成という新たな方法論を確立するに至った。当初の計画とは異なる展開ではあるが、これらのパイ拡張カルバゾールは材料分野において需要が高く、有用な成果が得られたと考えている。

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

本研究経費としては、申請時と実際の支出内訳は以下の通りである。実際に採択された金額は1年目に70万円、2年目に70万円となった。試薬保管に必要不可欠な冷蔵庫の購入が緊急で必要となったため当初計画の真空ポンプなどからの費目変更を行ったが、金額についてはおおむね計画通りに必要な費目を購入し、研究を遂行したものと考えている。

申請時の研究経費

設備備品費：40万円（1年目に40万円）

消耗品費：160万円（1年目 80万円，2年目 80万円）

実際に支出した研究経費（1年目 70万円，2年目 70万円）

設備備品費：352,000円（1年目に薬用冷蔵ショーケースを購入）

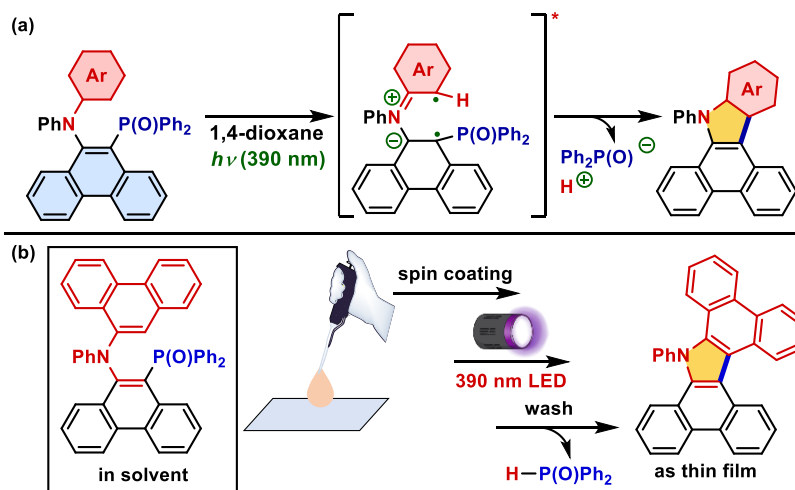
消耗品費：1,031,500円（溶媒 ヘキサン ほかに研究に必要な試薬・溶媒購入など）

その他：16,500円（1年目，故障冷蔵庫のフロン回収作業）

2年合計：140万円

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

最近、我々は本研究にて開発した還元的脱ホスフィニル型光環化の展開として、還元剤の添加を必要とせず光照射のみで進行する「光励起電子移動型プロセス」の開発にも成功している。右図 a に示すように、光励起による電子移動が進行する場合には、還元剤を使用せずにラジカル環化が



進行し、対応するカルバゾールが効率的に得られた。この知見を応用し、光照射によってデバイス基板上に薄膜を形成する新たなデバイス作製技術への応用展開を構想している（右図 b）。すなわち、溶液状態の環化前駆体をデバイス基板上に滴下してスピコート薄膜を形成した後、光照射を行うことで脱ホスフィニル型光環化を進行させ、太陽電池や正孔輸送材料として有用なパイ拡張カルバゾールをデバイス基板上に直接薄膜形成することが可能となる。これにより、溶解性に乏しい含窒素パイ拡張化合物をデバイス材料として活用でき、高性能材料としての応用展開が期待される。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

論文発表

- (1) L. Peng, J. Chen, Y. Chen, H. Lu, Y. Okuda, Z. Tang, A. Orita, R. Qiu, S.-F. Yin, Sulfur-Containing 1,2,3-Triazoles: Synthesis and Properties, *Eur. J. Org. Chem.*, **2024**, 27, e202301146.
- (2) ○ Y. Okuda, T. Sato, S. Takebe, M. Mori, M. Fujimoto, K. Masuda, T. Sabato, K. Wakamatsu, H. Akashi, A. Orita, Chemodivergent Synthesis of Polycyclic Aromatic Diarylamines and Carbazoles by Thermal/Photochemical Process-Controlled Dephosphinylative Functionalizations of Amino(phosphinyl)arenes, *J. Org. Chem.*, **2024**, 89, 7747–7757.
- (3) Y. Akagi, H. Watanabe, T. Sakami, S. Furumatsu, S. Yamada, R. Maki, Y. Okuda, H. Akashi, K. Wakamatsu, Y. Kusano, A. Orita, Synthesis of (Z)-Enediynes via Stereoinvertive Nucleophilic Substitution of (E)-Sulfonylethenes with Arylethynide, and Their Aggregation-Induced Optical Properties, *J. Org. Chem.*, **2024**, 89, 17122–17132.
- (4) T. Sakami, H. Watanabe, T. Sato, Y. Okuda, K. Wakamatsu, H. Akashi, A. Orita, Synthesis and crystal structure of 5,10-di(phenylsulfonyl)-tetrahydrodibenzopentalene, *Acta Cryst.*, **2025**, E81, 172–176.
- (5) H. Watanabe, T. Sakami, A. Iwakura, Y. Nakashima, M. Nishinaka, H. Morimoto, S. Nakashima, Y. Okuda, T. Iwanaga, H. Akashi, A. Orita, Modular Synthesis of Substituted [n]Helicenes (n = 5–7) Starting from Arylmethyl Sulfone and Arylene Dialdehyde: Aldol-Type Condensation, Photocyclization, and Desulfonylative Arylation, *J. Org. Chem.*, **2025**, 90, 9002–9013.

学会発表

- 奥田靖浩, 高本朔汰, 三宅貴翔, 折田明浩, アミノ(ホスフィニル)アレーンの添加剤フリーな可視光誘起光環化によるパイ拡張カルバゾールの合成, 2025 年光化学討論会, 3P83, 立教大学 池袋キャンパス, 2025 年 9 月 4～6 日.
- 奥田靖浩, 三宅貴翔, 高本朔汰, 折田明浩, 添加剤フリーな脱ホスフィニル型光環化によるテトラベンゾカルバゾールの合成, 3A03, 第 35 回基礎有機化学討論会, 名古屋大学 東山キャンパス, 2025 年 9 月 9～11 日.
- 奥田靖浩, 三宅貴翔, 高本朔汰, 折田明浩, Palladium-Catalyzed Regiodivergent Synthesis of Polycyclic Aromatic Amines via [4+2] Benzannulation of Ynamine with 2-Halobiphenyl, PA-17, 第 71 回有機金属化学討論会, 岡山大学津島キャンパス, 2025 年 9 月 17～19 日.
- 奥田靖浩, 高本朔汰, 三宅貴翔, 折田明浩, 一電子酸化および還元的変換を鍵とする含窒素・リン複素環の π 拡張戦略, 日本化学会 第 106 春季年会, E1143-2pm-03, 日本大学理工学部 船橋キャンパス, 2026 年 3 月 17～20 日.

公益財団法人中国電力技術研究財団
試験研究および産業に関する調査・研究 会計報告書

所属・役職 岡山理科大学工学部応用化学科・准教授

氏 名 奥田 靖浩 印

研究題目 光と電子による協奏的分子活性化を鍵戦略とする有機合成化学

に関する 2024 年 4 月 1 日～ 2026 年 3 月 31 日の会計を
以下のとおり報告いたします。

(単位：円)

費 目	品 名	決 算 額	使途・内訳等
設備備品費	薬用冷蔵ショーケース	352,000	研究用試薬保存用備品
その他	フロン回収作業	16,500	故障機廃棄
消耗品費	ドライアイス 2 キロ	2,640	冷媒, 2kg
消耗品費	ドライアイス 2 キロ	2,640	冷媒, 2kg
消耗品費	試薬フタラジン	19,536	研究用試薬, 1 本
消耗品費	試薬 X t a l F l u o r - M	11,979	研究用試薬, 1 本
消耗品費	試薬ヨードベンゼン	2,288	研究用試薬, 1 本
消耗品費	K e s s i l P R 1 6 0 L	61,380	研究用光源, 1 台
消耗品費	網棚他 1 点	10,230	ショーケース棚, 1 個 他 1 点
消耗品費	ドライアイス 2 キロ	2,640	冷媒, 2kg
消耗品費	ドライアイス 2 キロ	2,640	冷媒, 2kg
消耗品費	ドライアイス 2 k g	2,640	冷媒, 2kg
消耗品費	ドライアイス 2 k g	2,640	冷媒, 2kg
消耗品費	ドライアイス 2 k g	2,640	冷媒, 2kg
消耗品費	ドライアイス 2 k g	2,640	冷媒, 2kg
消耗品費	試薬 2 - ブロモビフェニル	5,544	研究用試薬, 1 本
消耗品費	試薬ナトリウム t e r t - ブトキシド	5,808	研究用試薬, 1 本
消耗品費	試薬 m - クロロ過安息香酸	13,937	研究用試薬, 1 本
消耗品費	スタンダード V ベルト真空ポンプ用	1,430	研究用品, 1 個
消耗品費	ドライアイス 2 k g	2,640	冷媒, 2kg

消耗品費	試薬ジクロロメタン 5 缶	28,050	溶媒, 20 kg×5 本
消耗品費	プラジェット 1 個	13,200	研究用品, 1 個
消耗品費	真空シール 1 個	11,880	研究用品, 1 個
消耗品費	ラコムドライハンガースタンド掛棒 5 個	1,320	研究用品, 5 個
消耗品費	圧縮窒素 3 本	13,200	研究用ガス, 7m ³ ×3 本
消耗品費	スピナローター 2 個	26,180	研究用品, 2 個
消耗品費	ドライアイス 2 kg	2,640	冷媒, 2kg
消耗品費	ドライアイス 2 kg	2,640	冷媒, 2kg
消耗品費	ドライアイス 2 kg	2,640	冷媒, 2kg
消耗品費	ドライアイス 2 kg	2,640	冷媒, 2kg
消耗品費	試薬クロロジフェニルホスフィン 1 0 0 g	13,816	研究用試薬, 1 本
消耗品費	試薬ブromoアダマンタン 1 0 0 g	3,960	研究用試薬, 1 本
消耗品費	試薬イミダゾリウムクロリド 1 g	1,782	研究用試薬, 1 本
消耗品費	ドライアイス 2 kg	2,640	冷媒, 2kg
消耗品費	ドライアイス 2 kg	2,640	冷媒, 2kg
消耗品費	試薬ヘキサン 1 1 kg 5 缶	25,025	溶媒, 11 kg×5 本
消耗品費	ガラスろ過器ブフナーロート形 1 個	5,984	研究用品, 1 個
消耗品費	ドライアイス 2 k g	2,640	冷媒, 2kg
消耗品費	ドライアイス 2 k g	2,640	冷媒, 2kg
消耗品費	試薬 1－ブロモ－4－ヨードベンゼン 1 本	7,128	研究用試薬, 1 本
消耗品費	試薬 p－トルエンスルホニルクロリド 1 本	2,552	研究用試薬, 1 本
消耗品費	サンプル管瓶（透明） 6 個	411	研究用品, 6 個
消耗品費	試薬 2－ブロモナフタレン 1 本	7,480	研究用試薬, 1 本
消耗品費	試薬 1－ヨードナフタレン 1 本他 1 点	12,760	研究用試薬, 1 本 他 1 点
消耗品費	試薬テトラブチルアンモニウム 1 本他 1 点	8,096	研究用試薬, 1 本 他 1 点
消耗品費	ドライアイス 2 k g	2,640	冷媒, 2kg
消耗品費	ドライアイス 2 k g	2,640	冷媒, 2kg
消耗品費	ドライアイス 2 k g	2,640	冷媒, 2kg
消耗品費	試薬フェニルスルフィド 1 本	1,760	研究用試薬, 1 本
消耗品費	試薬 T L C シリカゲルガラスプレート 2 箱	48,840	研究用品, 2 箱
消耗品費	T L C アルミシートシリカゲル 1 箱	18,920	研究用品, 1 箱
消耗品費	試薬エチルベンゼン 1 個	8,910	研究用試薬, 1 本
消耗品費	ドライアイス 2 k g	2,640	冷媒, 2kg

消耗品費	ドライアイス 2 k g	2,640	冷媒, 2kg
消耗品費	試薬ジクロロメタン 5 缶他 2 点	71,500	溶媒, 20 kg×5 本 他 2 点
消耗品費	キムワイプ 1 箱他 5 点	43,670	研究用品, 1 箱 他 5 点
消耗品費	定性濾紙 5 箱	7,425	研究用品, 5 箱
消耗品費	実験用ガス酸素 3 本	1,815	研究用ガス, 7m ³ ×3 本
消耗品費	ペーパータオル 1 箱	4,840	研究用品, 1 箱
消耗品費	共通摺合せ試験管 1 本	2,310	研究用品, 1 本
消耗品費	コールドトラップ 1 個	7,370	研究用品, 1 個
消耗品費	圧縮窒素 3 本	13,200	研究用ガス, 7m ³ ×3 本
消耗品費	ドライアイス 2 k g	2,640	冷媒, 2kg
消耗品費	ドライアイス 2 k g	2,640	冷媒, 2kg
消耗品費	ドライアイス 2 k g	2,640	冷媒, 2kg
消耗品費	シリコンオイル 3 缶	7,260	研究用品, 3 缶
消耗品費	スリーブストッパー 1 組	32,571	研究用品, 1 組
消耗品費	赤液棒状温度計 1 本	4,730	研究用品, 1 本
消耗品費	N T 洗浄瓶 1 2 本	4,356	研究用品, 12 本
消耗品費	ノートパソコン 1 台	97,680	量子収率測定 解析用, 1 台
消耗品費	試薬アセトニトリル他 1 点	9,867	研究用試薬, 1 本 他 1 点
消耗品費	ドライアイス 2 k g	2,640	冷媒, 2kg
消耗品費	圧縮アルゴン 1 本	10,450	研究用ガス, 7m ³ ×1 本
消耗品費	試薬カリウムビス 1 本	9,768	研究用試薬, 1 本
消耗品費	ドライアイス 2 k g	2,640	冷媒, 2kg
消耗品費	ドライアイス 2 k g	2,640	冷媒, 2kg
消耗品費	ドライアイス 2 k g	2,640	冷媒, 2kg
消耗品費	試薬 9 - ブロモフェナントレン 1 本	8,228	研究用試薬, 1 本
消耗品費	試薬 1 . 2 - ジクロロエタン (脱水) 1 本	3,960	研究用試薬, 1 本
消耗品費	S u r f a c e G o タイプカバー 1 枚他 2 点	19,686	データ解析 PC 用カバー, 1 個
消耗品費	試薬水素化ジイソブチルアルミニウム 1 本	14,080	研究用試薬, 1 本
消耗品費	試薬 m - クロロ過安息香酸 (水分含有) 1 本	15,059	研究用試薬, 1 本
消耗品費	ドライアイス 2 k g	2,640	冷媒, 2kg
消耗品費	ドライアイス 2 k g	2,640	冷媒, 2kg
消耗品費	ロート用濾紙 3 種 1 5 箱	19,800	研究用品, 15 箱

消耗品費	プラジェット 1 台	13,200	研究用品, 1 台
消耗品費	ペーパータオル 1 箱	4,840	研究用品, 1 箱
消耗品費	試薬 5-ブロモ-2-ヨードベンゾニトリル	8,448	研究用試薬, 1 本
消耗品費	ヨウ化サマリウム 1 本他 1 点	7,128	研究用試薬, 1 本
消耗品費	ドライアイス 2 k g	2,640	冷媒, 2kg
消耗品費	試薬 p-メトキシベンジルクロリド 1 本	6,831	研究用試薬, 1 本
消耗品費	試薬 7 H-ベンゾイミダゾ 1 個他 1 点	12,848	研究用試薬, 1 本 他 1 点
消耗品費	試薬 9-ブロモフェナントレン 1 個	4,950	研究用試薬, 1 本
消耗品費	定性濾紙 5 箱	7,425	研究用品, 5 箱
消耗品費	試薬フェナントラセニルボロン酸 1 本他 1 点	17,820	研究用試薬, 1 本 他 1 点
消耗品費	試薬 4-メルカプトピリジン 1 本	3,850	研究用試薬, 1 本
消耗品費	試薬金属ナトリウム分散体 1 本	5,720	研究用試薬, 1 本
消耗品費	ドライアイス 2 k g	2,640	冷媒, 2kg
消耗品費	試薬ジイソプロピルアミン 1 本他 1 点	8,272	研究用試薬, 1 本 他 1 点
消耗品費	ドライアイス 2 k g	2,640	冷媒, 2kg
消耗品費	試薬メタノール 5 缶他 1 点	26,400	溶媒, 14 kg×5 本 他 1 点
消耗品費	N T 洗浄瓶 2 本	987	研究用品, 2 本
消耗品費	修理クロマト管頭他 1 件	4,510	サンプル精製用カラム修理
消耗品費	クロマト管足管修理一式	5,500	サンプル精製用カラム修理
合 計		1,400,000	

・費目・品名については，設備備品・消耗品・借料損料・資料費・旅費

など**助成申込時の費目に沿って購入品等**を記載してください。