

有機ホウ素光触媒による Cadogan 環化反応

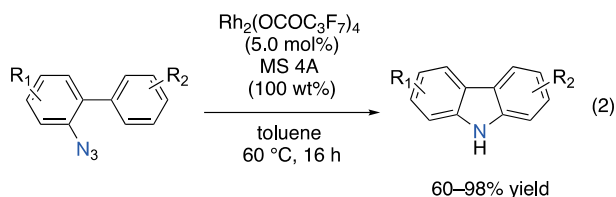
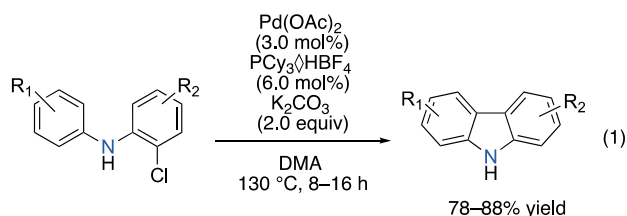
小田 晋^{1*}

Organoboron Photocatalyzed Cadogan Cyclization

Susumu ODA^{1*}

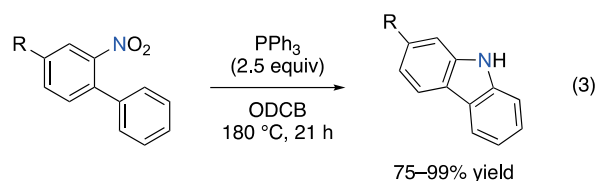
1. はじめに

カルバゾールは、優れた光特性や高い安定性を示すことから、有機 EL の発光材料や有機半導体材料として用いられる重要な化合物である。その古典的な合成法として、ボルシェ・ドレクセル環化反応が知られているが、多段階を必要とするため、より直裁的な合成法の開発が望まれる。近年、遷移金属触媒を用いた直裁的なカルバゾール環の合成が数多く報告されている。例えば、Fagnou らによるパラジウム触媒を用いた C-H アリール化反応¹⁾や Driver らによるロジウム触媒を用いた C-H アミノ化反応²⁾などが挙げられる(式 1、2)。しかしながら、これらの手法は出発物質として爆発性のあるアジドを用いたり、高価な遷移金属触媒を必要とするなど、実用性および経済性に課題が残る。



これに対し、遷移金属を用いない簡便なカルバゾールの合成法として、芳香族ニトロ化合物に対するトリフェニルホスフィンを用いた還元的環化反応、すなわち Cadogan 環化反応(式 3)が注目されている^{3,4)}。具体的には、トリフェニルホスフィンがニトロ基を還元することでナイトレン中間体が生成し、引き続き分子内環化反応によりカルバゾール環を構築する反応で

ある。しかしながら、本手法は高い温度(180 °C)を必要としており、基質適用範囲が限られている。2018年に、Radosevich らは触媒量の環状ホスフィンオキシドと量論量のフェニルシランを用いた Cadogan 環化反応を開発し、より温和な条件下で種々のカルバゾール環が得られることを見出した⁵⁾。しかし、依然として 120 °C もの反応温度が必要であり、Grignard 試薬などの反応性の高い還元剤を用いた例⁶⁾を除いて、室温以下での合成法は報告されていない。



本稿では、熱の代わりに光を用いたカルバゾール環の構築法に関する研究について紹介する。ごく最近になって、光を駆動力としたカルバゾールの合成法はいくつか報告されている^{7,8)}。本研究では、有機ホウ素由来の光触媒を用いることで、温和な条件下でのカルバゾールの合成に成功した。

2. 実験結果

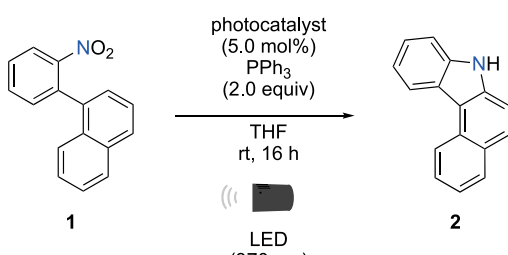
窒素雰囲気下、1-(2-ニトロフェニル)ナフタレン **1** に対して、還元剤としてトリフェニルホスフィンを用いた 2.0 当量加え、溶媒にテトラヒドロフラン (THF) を用い、370 nm の LED ランプで光照射しながら室温で 16 時間攪拌を行った(表 1)。その結果、目的化合物 **2** が 3.6% 収率で生成していることを確認した(entry 1)。次に、収率の向上を目的とし、光触媒を用いたエネルギー移動により **1** を効率的に励起させることとした。光触媒としては、項間交差が速いリン光材料がよく用いられる。近年、同様の理由で熱活性化遅延蛍光 (TADF)

¹ 東洋大学 理工学部 応用化学科
Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Toyo University

*Corresponding Author: oda055@toyo.jp

材料⁹⁾が注目されていることから、有機ホウ素由来の TADF 材料 (**DABNA** および **DOBNA**) の誘導体を光触媒として用いることとした (図 1)。紫外光 LED (370 nm) 照射下、5.0 mol% の光触媒を用いて、室温で 16 時間反応を行い、**2** の合成検討を行った。まず、有機 EL の発光材料である **DABNA-NP**¹⁰⁾ を用いて検討したところ、**2** の収率は 1.8% に留まった (entry 2)。次に、青色有機 EL のホスト材料である **DOBNA-1**¹¹⁾ や **DOBNA-Cz** を用いたところ、収率が大きく向上した (16%、38%、entries 3 and 4)。また、光増感剤として頻用されるベンゾフェノン¹²⁾ は触媒活性を示したが、イリジウム錯体 ($\text{Ir}(\text{dF-ppy})_3$) はほとんど触媒活性がなかった (entries 5 and 6)。最後に、高収率を与えた **DOBNA-Cz** を用い、LED ランプを 2 台使用して反応を行ったところ、**2** の収率を 65% まで向上させることに成功した (entry 7)。

表 1. 光触媒の最適化



entry ^a	photocatalyst	yield ^b	recovery ^b
1	—	3.6%	96%
2	DABNA-NP	1.8%	>99%
3	DOBNA-1	16%	76%
4	DOBNA-Cz	38%	55%
5	benzophenone	32%	47%
6	$\text{Ir}(\text{dF-ppy})_3$	4.5%	85%
7 ^c	DOBNA-Cz	65%	31%

^a0.2 mmol scale. ^bYield and recovery were determined by ¹H NMR analysis using 1,1,2,2-tetrachloroethane as an internal standard. ^cUsing two LED lamps.

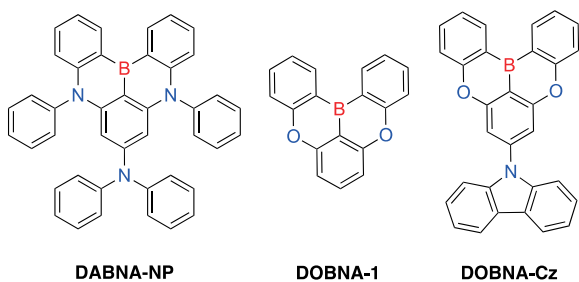


図 1. 光触媒の構造式

3. 反応機構

本反応の推定反応機構を図 2 に示す。まず、光触媒 (**PC**) が 370 nm の光照射により励起され、一重項励起状態 (S_1 , $^1\text{PC}^*$) となった後、項間交差 (k_{ISC}) により三重項励起状態 (T_1 , $^3\text{PC}^*$) となる。続いて、この三重項エネルギーが **1** へエネルギー移動することで、光触媒は基底状態 (S_0 , ^1PC) に戻り、**1** は T_1 ($^3\mathbf{1}^*$) となる。その後、 $^3\mathbf{1}^*$ はトリフェニルホスフィンによる還元を受け、ニトロソ中間体 **A**、ナイトレン中間体 **B** を経由し、続く環化反応により **2** が生成する。ニトロソ化合物の還元的環化反応は光を用いなくても室温以下で速やかに進行することが報告されていることから¹²⁾、従来の Cadogan 環化反応の律速段階はニトロ化合物がニトロソ化合物に還元する過程であり、ここに高温条件が必要であったと推測される。本反応が室温で進行した理由は、 T_1 の $^3\mathbf{1}^*$ がトリフェニルホスフィンによる還元を受けやすいためと考えられる。

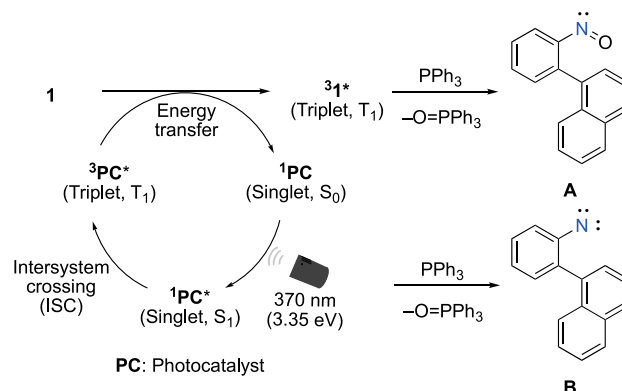


図 2. 推定反応機構

4. 考察

本検討での触媒活性の違いについて考察する。まず、**DABNA-NP** や $\text{Ir}(\text{dF-ppy})_3$ がほとんど触媒活性を示さなかった原因は、これらの三重項エネルギー (E_T) が **1** よりも小さいため、エネルギー移動が起こらないことが考えられる (表 2、entries 1 and 5)。次に、**DOBNA-1** と比較して **DOBNA-Cz** の方が **2** を高収率で与えた理由は、**DOBNA-Cz** の方が項間交差速度定数 (k_{ISC}) が大きく、 T_1 を経由したエネルギー移動が効率的に進行したためと考えられる (entries 2 and

3)。一方で、ベンゾフェノン^dは E_T が十分に高く、 k_{ISC} が非常に大きいにも関わらず、**DOBNA-Cz** と同程度の収率であった。この原因は、ベンゾフェノンの極大吸収波長は 340 nm であり、370 nm の光源ではベンゾフェノンを励起させるのに最適な波長ではなかったためと考えられる (entry 4)。

表 2. 光触媒の物性

entry	Compound ^a	λ_{ab} ^b (nm)	E_S ^c (eV)	E_T ^c (eV)	$k_{ISC} \times 10^6$ (s ⁻¹)
<i>cf.</i>	1	334	3.96	2.79	–
1	DABNA-NP	360	2.86	2.70	20
2	DOBNA-1	378	3.22	3.01	1.9
3	DOBNA-Cz	372	3.29	3.05	17
4	benzophenone ^d	340	3.21	2.99	46000
5	Ir(dF-ppy) ₃ ^e	457	–	2.75	–

^aIn PMMA film (1 wt%). ^bMaxium wavelength of absorption. ^cSinglet-singlet and singlet-triplet excitation energy estimated from onset wavelength of the fluorescence spectra of vacuum-deposited thin films. ^d*Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 24399. ^e*J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7377.

5. まとめ

本研究では、紫外光 LED (370 nm) 照射下、**1** に対してトリフェニルホスフィンを作用させることで、室温でカルバゾール **2** が収率 3.6% で生成することを見出し、光触媒として **DOBNA-Cz** を用いることで、収率 65% まで向上させることに成功した。本反応においては、三重項励起状態 (T_1) の光触媒からのエネルギー移動により **1** が T_1 となることでトリフェニルホスフィンによる還元が加速したと考えられる。今後、三重項エネルギー (E_T) が高く、項間交差速度定数 (k_{ISC}) の大きい **DOBNA** 誘導体の光触媒を開発することで、更なる収率の向上が見込まれる。また、種々の芳香族ニトロ化合物を出発物質として用いて、有用な含窒素芳香環化合物の合成へと応用されることが期待される。

参考文献

- 1) L.-C. Campeau, M. Parisien, A. Jean, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 581 (2006).
- 2) B. J. Stokes, B. Jovanović, H. Dong, K. J. Richert, R. D. Riell, T. G. Driver, *J. Org. Chem.* **74**, 3225 (2009).
- 3) J. I. G. Cadogan, M. Cameron-Wood, R. K. Mackie, R. J. G. Searle, *J.*

Chem. Soc. 4831 (1965).

- 4) A. W. Freeman, M. Urvoy, M. E. Criswell, *J. Org. Chem.*, **70**, 5014 (2005).
- 5) T. V. Nykaza, A. Ramirez, T. S. Harrison, M. R. Luzung, A. T. Radosevich, *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 3103 (2018).
- 6) H. Gao, Q.-L. Xu, M. Yousufuddin, D. H. Ess, L. Kürti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 2701 (2014).
- 7) Z. Qu, P. Wang, X. Chen, G.-J. Deng, H. Huang, *Chin. Chem. Lett.* **32**, 2582 (2021).
- 8) Z. Qu, X. Chen, S. Zhong, G.-J. Deng, H. Huang, *Org. Lett.* **23**, 5349 (2021).
- 9) H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Nature* **492**, 234 (2012).
- 10) S. Oda, W. Kumano, T. Hama, R. Kawasumi, K. Yoshiura, T. Hatakeyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **60**, 2882 (2021).
- 11) H. Hirai, K. Nakajima, S. Nakatsuka, K. Shiren, J. Ni, S. Nomura, T. Ikuta, T. Hatakeyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 13581 (2015).
- 12) P. J. Bunyan, J. I. G. Cadogan, *J. Chem. Soc.* 42 (1963).