

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 4 日現在

機関番号：12701

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17441

研究課題名(和文)キラルなピンセット型分子の自己組織化によるカーボンナノチューブの高純度精製

研究課題名(英文)High-purity purification of carbon nanotubes by utilizing the self-assembly of chiral tweezer-type molecules

研究代表者

伊藤 傑 (Ito, Suguru)

横浜国立大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：80724418

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、4,6-ジベンゾフランジアルデヒドに対するジエチル亜鉛の不斉付加反応を活用することで、ピンセット型キラルジアミン、キラルビスウレアを高立体選択的に得ることに成功し、両者がそれぞれキラル酸、キラルアニオンに対して高いキラル識別能を有することを見出した。また、ジウンデシル基を有するジベンゾフラン型キラルジアミンと芳香族ジアルデヒドから合成したイミンポリマーによる、単層カーボンナノチューブの有機溶媒への可溶化を実現した。さらに、前例のない円偏光発光スイッチングを行えるキラルジアミン誘導体の合成や、ナノサイズの空孔を有する大環状ヘキサミンの自己組織化にも成功した。

研究成果の概要(英文)：In this study, tweezer-type chiral diamines and bisureas were successively obtained in high stereoselectivities by utilizing the double asymmetric addition of diethylzinc to 4,6-dibenzofurandialdehyde. These molecular tweezers exhibited remarkable chiral recognition properties for chiral acids and anions. In addition, the solubilization of single-walled carbon nanotubes in an organic solvent was realized by using an imine polymer obtained from a diundecyl-substituted dibenzofuran-type chiral diamine and an aromatic dialdehyde. Furthermore, the synthesis of a chiral diamine that can exhibit an unprecedented switching of circularly polarized luminescence and the self-assembly of nanometer-ordered macrocyclic hexamine were also achieved.

研究分野：有機合成化学、超分子化学

キーワード：ホスト-ゲスト 不斉認識 キラルジアミン

1. 研究開始当初の背景

単層カーボンナノチューブ (SWCNT = Single-Walled Carbon Nanotube) は、優れた電気化学的特性、機械特性を有することから、電子材料や構造材料としての応用研究が活発に行われている。通常、SWCNT は直径とらせん角 {カイラル指数 (n,m)} が異なる多数の異性体混合物として合成されるため、カイラル指数の異なる SWCNT の分離研究は精力的に行われてきた。しかし、「らせん不斉」を有するキラル型 SWCNT の「右らせん型」と「左らせん型」の分離は困難を極める。キラル側鎖を有する分子ピンセット (*Nat. Nanotechnol.* **2007**, 2, 361) やキラルな共重合体 (*J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 12700) を用いた方法、密度勾配超遠心分離 (*Nano Res.* **2009**, 2, 69) を利用する方法が報告されているが、分離能やコスト面に課題が残っている。

一方、研究代表者は、共有結合でありながら可逆性を有する「動的共有結合」を活用した自己組織化において、分子のキラリティが高度に識別されることを見出し (*J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 13962)、自己組織化体への π 共役分子の選択的包接も実現している (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 11045)。また、研究代表者の所属研究室では、独自に開発したキラル触媒を用いて合成した「オルトキシリレン骨格」が、有用なキラル触媒・配位子となることを見出している (*J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 2399; *Chem. Lett.* **2010**, 39, 398)。

2. 研究の目的

研究代表者は、「オルトキシリレン骨格」よりも不斉点の間隔を拡張したジベンゾフラン型の分子ピンセットを新たに設計した (図 1)。この設計に基づけば、分子ピンセットの π 平面の方向と SWCNT のらせんの巻き方向が一致した場合に相互作用が大きく働くと予想される。本研究では、この分子ピンセットにより、特定の SWCNT を有機溶媒中に選択的に可溶化することで、SWCNT の高純度化を実現することを目的とした。さらに、動的共有結合を用いてキラルな分子ピンセットの自己組織化を行うことで、右らせん型 SWCNT と左らせん型 SWCNT の効率的な分離を行うことを最終的な目標とした。

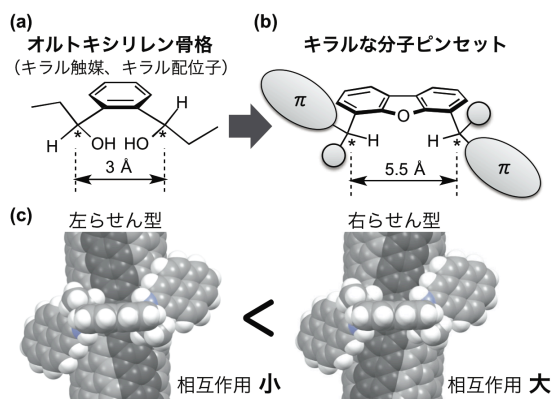


図 1. 分子ピンセットと SWCNT との相互作用

3. 研究の方法

本研究期間の開始以前に研究代表者は、ジベンゾフラン-4,6-ジカルバルデヒドに対するジェチル亜鉛の二重不斉付加反応により、対応するキラルジオールが高立体選択的に得られることを見出すとともに、分子ピンセットの基本骨格となるキラルジアミンを合成することに成功している。そこで、本研究では、ジベンゾフラン型のキラルな分子ピンセットが優れたキラル識別能を示すことを実証するため、各種キラルジアミン誘導体の合成とそのキラル識別能の評価を行った。また、動的共有結合であるイミン結合形成反応を利用することで、ジベンゾフラン型キラルジアミンとジアルデヒドからイミンポリマーを合成し、SWCNT の可溶化能を評価した。

4. 研究成果

(1) 各種キラルジアミン誘導体の合成とそのキラル識別能の評価

① キラル酸の識別

ジベンゾフラン型キラルジアミンと各種芳香族アルデヒドとのイミン形成を行った後に還元することで、フェニル基、1-ナフチル基、9-アントリル基、1-ピレニル基を有する各種ピンセット型キラルジアミン誘導体を合成した。ラセミ体のマンデル酸 (DL-MA) をモデル基質として、キラルジアミン誘導体のキラル識別能を評価したところ、アントリル体とピレニル体を DL-MA と混合した際に、DL-MA のベンジル位プロトンの $^1\text{H NMR}$ シグナルが両エナンチオマー間で良好に分離することが分かった (図 2)。

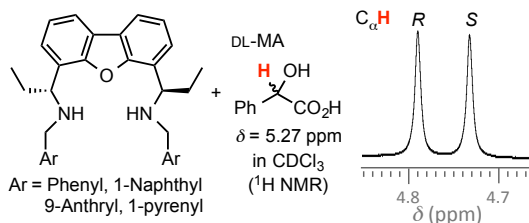


図 2. NMR 法によるキラル酸の識別

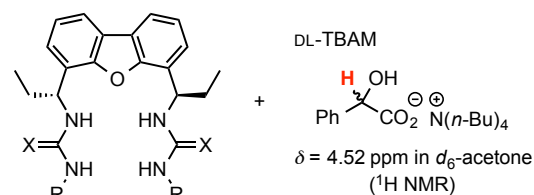
ここで興味深いことに、アントリル体を用いた場合は DL-MA との混合比によらず良好にシグナルが分離したのに対し、ピレニル体を用いた場合には DL-MA に対して 4 分の 1 倍モル量のみ添加した時に最も大きくシグナルが分離した。両者の DL-MA との会合挙動を詳細に評価した結果、アントリル体では DL-MA との間で 1:1 会合体、1:2 会合体のどちらを形成した場合にもシグナルの分離が起こるが、ピレニル体では 1:2 会合体を形成した場合のみ大きなシグナル分離が起こることが明らかとなった。このように、ジベンゾフラン骨格を有するピンセット型キラルジアミン誘導体がキラル酸に対する高い識別能を有することを見出した。また、ピンセット型キラルジアミン誘導体のキラル識別能が π 平面部位の構造に大きく依存するこ

とは、らせん型 SWCNT のキラル認識に基づく分離精製を行う上で重要な知見となる。

② キラルアニオンの識別

ジベンゾフラン型キラルジアミンと各種イソシアナートとの反応により、ピンセット型キラルビスウレア誘導体を合成した。ラセミ体のマンデル酸テトラブチルアンモニウム (DL-TBAM) をモデル基質として、キラルビスウレア添加時の $^1\text{H NMR}$ スペクトルにおける TBAM の両エナンチオマーのベンジル位プロトンの化学シフト値の差 ($\Delta\Delta\delta$) を求めたところ、TBAM に対し 0.5 当量のビス(フェニルウレア) を添加した際に、 $\Delta\Delta\delta$ 値は最大の 0.063 ppm となった (表 1)。

表 1. NMR 法によるキラルアニオンの識別

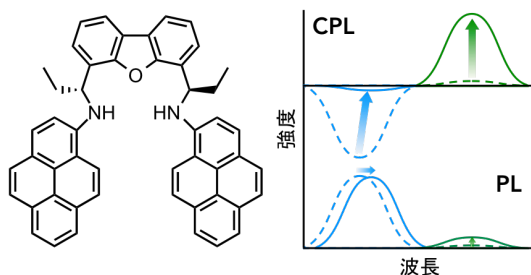


Chiral Bisurea		equiv	$\Delta\Delta\delta$ / ppm
R	X		
Ph	O	0.5	0.063
		1.0	0.050
Ph	S	0.5	0.038
		1.0	0.020
Ph	O	0.5	0.024
		1.0	0.053

ビス(フェニルウレア)を用いることで、TBAM だけでなく種々のキラルアニオンの $^1\text{H NMR}$ シグナルが両エナンチオマー間で良好に分離した。NMR 法によるエナンチオマー間のシグナル分離を利用して鏡像体過剰率の決定を行う「キラルシフト試薬」としては、キラルなランタノイド錯体などが用いられてきたが、近年の高磁場 NMR ではシグナルのブロード化が問題となっている。有機分子をキラルシフト試薬として用いることで、ブロード化の問題を回避できるが、国内外の研究例を見ても、NMR 法によりアニオンのキラリティを識別する例は限られている。従って、本研究で開発したピンセット型キラルビスウレア誘導体は、キラルアニオンに用いるキラルシフト試薬として有用である。

③ 円偏光発光スイッチング

(2) で述べるように、ジベンゾフラン型キラルジアミンから合成したピレニル基を有するキラル分子ピンセットでは、SWCNT を有機溶媒へ可溶化することは困難であった。そこで、ピレニル基を有するキラル分子ピンセットにおいては、発光性のピレニル基が効果的なキラル環境に存在することに着目し、その円偏光発光 (CPL) 特性を評価した。その結果、見た目の光 (PL) はそのままに、CPL の回転方向と色 (波長) を同時に切り替えることに世界で初めて成功した (図 3)。



点線→実線

見た目の発光 (PL) を同一領域に維持したまま、円偏光発光 (CPL) を二領域間で切り替え可能

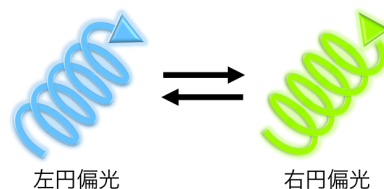


図 3. 前例のない円偏光発光スイッチング

円偏光は、3D 映像を映し出す際になどに使われている右回転・左回転の偏光であり、キラルな発光体は右円偏光と左円偏光の割合に偏りの生じた円偏光を発する。従来の CPL 色素の多くは、PL と CPL が同一の領域に観測されるが、本色素では、両者が同一領域に観測される条件と別領域に観測される条件とを切り替えることができるため、前例のない CPL スwitching を実現できた。本成果による、見た目では判別できない CPL スwitching は、通信内容を暗号化して保護する次世代セキュリティ技術への応用が期待できる。

以上のように、本研究では、ジベンゾフランの 4,6 位に第二級アミンの不斉点を有するピンセット型キラル分子により、優れたキラル環境が構築されることを実証した。

(2) ジベンゾフラン型キラルジアミンのポリマー化による SWCNT の可溶化

① イミンポリマーによる SWCNT の可溶化

ジベンゾフラン-4,6-ジカルバルデヒドから合成したピンセット型キラルジアミンを用いた場合は、SWCNT を有機溶媒へ可溶化するのは困難であった。そこで、分子ピンセットの溶解性向上のため、ジベンゾフラン環の 2,8 位にウンデシル基を有するキラルジアミン誘導体を SWCNT の可溶化実験に用いることとした。まず、2,8-ジウンデシル-4,6-ジカルバルデヒドと臭化エチルマグネシウムとの反応により、対応するジオールをラセミ体とメソ体の混合物 ($dl/meso = 3:7$) として合成し、ヒドロキシ基をアミノ基へと変換した。得られたピンセット型ジアミンと 9,9-ジオクチル-9H-フルオレン-2,7-ジカルバルデヒドとのイミン結合形成反応により、イミンポリマーを定量的に得た。

SWCNT の可溶化実験は、(7,6)-SWCNT を主として含む SWCNT 混合物を用いて行った。イミンポリマーのトルエン溶液に SWCNT 混

化合物を加え、超音波照射・遠心分離後に紫外・可視吸収スペクトルを測定したところ、(7,6)-SWCNTに帰属される660 nm付近の吸収は、イミンポリマーの量が増大するにつれて大きく増大した(図4)。このように、イミンポリマーを用いることで、SWCNTをトルエンに溶解させることに成功した。

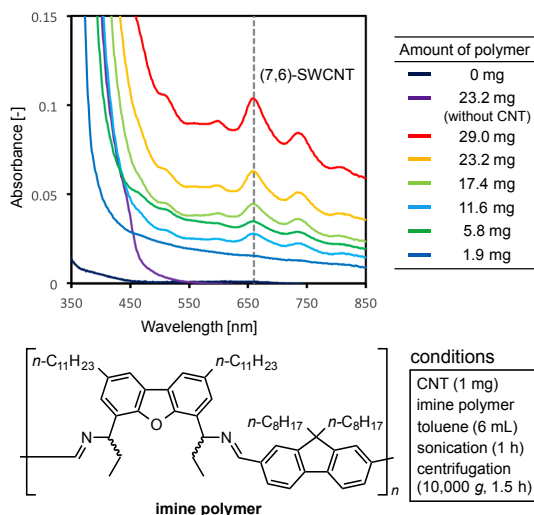


図4. イミンポリマーによるSWCNTの可溶化

ジウンデシル基を有するジベンゾフラン型ジアミンから合成したイミンポリマーによりSWCNTの有機溶媒への可溶化を実現できたため、キラルなジウンデシル体の立体選択的合成を行った。2,8-ジウンデシル-4,6-ジカルバルデヒドに対し、ジエチル亜鉛の二重不斉付加反応を行ったところ、対応するキラルジオールがジアステレオ選択的に得られた。再結晶操作によりエナンチオマー過剰率を97% eeまで高めた後、ヒドロキシ基をアミノ基へと変換することで、目的とするキラルジアミンを得ることができた。これらの結果に基づき更なる検討を重ねることで、らせん型SWCNTの分離を行えると期待される。

② 大環状ヘキサイミンの自己組織化

高溶解性キラルジアミンを得ることを目的として、1,5-ジプトキシ-2,6-ナフタレンジアルデヒドに対するジエチル亜鉛の二重不斉付加反応を検討したところ、対応するキラルジオールを高エナンチオ選択的に得ることに成功した。得られたキラルジオールは、ジベンゾフラン型キラルジオールと同様に、容易にキラルジアミンへと変換できた。ナフタレン型キラルジアミンと種々のジアルデヒドからのイミンポリマー形成を検討したところ、興味深いことに、1,5-ジメトキシ-2,6-ジアルデヒドを用いた場合に、ジアミンとジアルデヒドが三分子同士で環化したキラル大環状ヘキサイミンが選択的に得られた。環構造内部にナノサイズの空孔を有することから、SWCNTを選択的に包接することによる分離剤としての応用を期待できる。

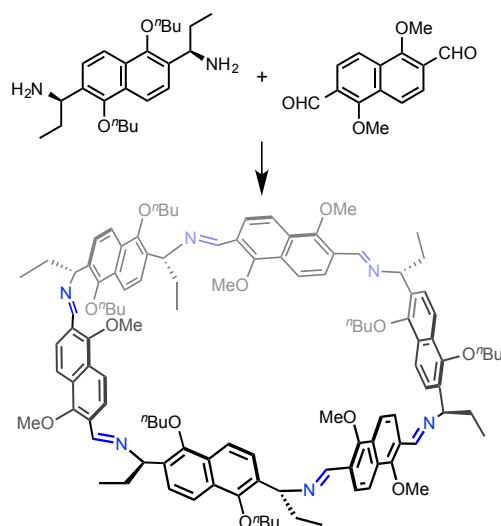


図5. 大環状ヘキサイミンの自己組織化

以上のように、本研究では、高溶解性置換基を有するジベンゾフラン型キラルジアミンより得られるイミンポリマーを用いることで、SWCNTの有機溶媒への可溶化を実現するとともに、ナフタレン型キラルジアミンの不斉合成を行い、ナノサイズのリング状イミン構造体を得ることに成功した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

- ① Ito, S.; Ikeda, K.; Nakanishi, S.; Imai, Y.; Asami, M. “Concentration-dependent circularly polarized luminescence (CPL) of chiral *N,N'*-dipyrenyldiamines: sign-inverted CPL switching between monomer and excimer regions under retention of the monomer emission for photoluminescence”, *Chem. Commun.* **2017**, DOI: 10.1039/c7cc01351e (査読有り) **Selected as Back Cover**
- ② Ito, S.; Ikeda, K.; Asami, M. “Dibenzofuran-based C_2 -Symmetric Chiral Diamines: Their Synthesis and Chiral Recognition Properties”, *Chem. Lett.* **2016**, *45*, 1379–1381. DOI: 10.1246/cl.160783 (査読有り)

[学会発表] (計13件)

- ① 伊藤 傑、生田 健悟、中西 章真、今井 喜胤、浅見 真年、“ピレニル基を有する C_2 対称キラルジアミンの合成とその円偏光発光(CPL)スイッチング”, 第73回有機合成化学協会関東支部シンポジウム, 2017年5月20日, 学習院大学目白キャンパス(東京都・豊島区)
- ② 伊藤 傑、岡田 詩織、浅見 真年、“ナフタレン環を有するキラルな C_2 対称ジアミンとジアルデヒドとの自己組織化による大環状イミンの合成”, 日本化学会 第 97

- 春季年会、2017年3月17日、慶應義塾大学日吉キャンパス（神奈川県・横浜市）
- ③ 伊藤傑、生田健悟、中西章真、今井喜胤、浅見真年、“ピレニル基を有するジベンゾフラン型キラルジアミンの円偏光発光(CPL)特性”，日本化学会第97春季年会、2017年3月17日、慶應義塾大学日吉キャンパス（神奈川県・横浜市）
- ④ 伊藤傑、奥野真奈美、浅見真年、“ジベンゾフラン骨格を有するキラルビスウレア誘導体によるアニオンの不斉識別”，日本化学会第97春季年会、2017年3月17日、慶應義塾大学日吉キャンパス（神奈川県・横浜市）
- ⑤ 伊藤傑、奥野真奈美、浅見真年、“キラルなジベンゾフラン型 C_2 対称ビスウレア誘導体によるアニオン認識”，第6回CSJ化学フェスタ2016、2016年11月15日、タワーホール船堀（東京都・江戸川区）
- ⑥ 伊藤傑、生田健悟、浅見真年、“多環芳香環を有するキラルな C_2 対称ジアミン誘導体によるキラルセンシング”，第6回CSJ化学フェスタ2016、2016年11月15日、タワーホール船堀（東京都・江戸川区）**優秀ポスター発表賞**
- ⑦ 伊藤傑、奥野真奈美、浅見真年、“ジベンゾフラン骨格を有する C_2 対称キラルビスウレア及びビスチオウレア誘導体によるアニオン認識”，第27回基礎有機化学討論会、2016年9月2日、広島国際会議場（広島県・広島市）
- ⑧ 伊藤傑、生田健悟、浅見真年、“多環芳香環を有する C_2 対称キラルジアミンによるカルボン酸の不斉識別”，第14回ホスト・ゲスト化学シンポジウム、2016年6月4日、高知城ホール（高知県・高知市）
- ⑨ Ito, S.; Ikeda, K.; Asami, M. “ C_2 -Symmetric Chiral Diamines with Polycyclic Aromatic Rings as Versatile Chiral Shift Reagent”, The 12th International Symposium on Organic Reactions (ISOR-12), 22-24 Apr. 2016, Kyoto Terrsa (Japan・Kyoto)
- ⑩ 伊藤傑、生田健悟、浅見真年、“多環芳香環を有する C_2 対称キラルジアミンによる不斉認識”，日本化学会第96春季年会、2016年3月25日、同志社大学京田辺キャンパス（京都府・京田辺市）
- ⑪ 伊藤傑、生田健悟、浅見真年、“キラルな C_2 対称ジアミン誘導体の合成とその不斉認識能”，第5回CSJ化学フェスタ2015、2015年10月14日、タワーホール船堀（東京都・江戸川区）**優秀ポスター発表賞**
- ⑫ 伊藤傑、生田健悟、浅見真年、“ジベンゾフラン骨格を有するキラルな C_2 対称ジアミン誘導体による不斉認識”，第26回基礎有機化学討論会、2015年9月24日、愛媛大学・松山大学（愛媛県・松山市）
- ⑬ 伊藤傑、生田健悟、浅見真年、“キラル

な C_2 対称ジアミン誘導体の合成とそのキラルシフト試薬としての利用”，第69回有機合成化学協会関東支部シンポジウム、2015年5月16日、横浜国立大学常盤台キャンパス（神奈川県・横浜市）**若手講演賞**

〔産業財産権〕

○出願状況（計1件）

名称：光学活性ジアミン誘導体、光学活性ジアミン、光学活性アジド、光学活性ジオール、光学活性ジアミン誘導体の製造方法及び光学活性化合物の光学純度決定法
 発明者：伊藤傑、浅見真年、生田健悟
 権利者：国立大学法人横浜国立大学
 種類：特許
 番号：特許願2015-98481
 出願年月日：2015年5月13日
 国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ
<http://www.asami-lab.ynu.ac.jp/>
http://er-web.jmk.ynu.ac.jp/html/ITO_Suguru/ja.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊藤 傑 (ITO, Suguru)
 横浜国立大学・大学院工学研究院・助教
 研究者番号：80724418