

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 26 日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05415

研究課題名(和文)カルバゾール等のヘテロ環を基盤とする 共役系化合物の合成とホスト分子としての応用

研究課題名(英文) Synthesis of pi-conjugated compounds based on heteroaromatics such as carbazole and their application to host molecules

研究代表者

中村 洋介 (Nakamura, Yosuke)

群馬大学・大学院理工学府・教授

研究者番号：60261864

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：カルバゾールの1,8位にエチニレンを介してカルバゾール部位を導入した非環状ホスト化合物を系統的に合成し、種々のアクセプター分子との錯形成について検討し、ホスト化合物の構造と会合定数の相関について明らかにした。カルバゾールなどのヘテロ環とトリアゾールまたはトリアゾリウムからなる大環状化合物の合成に成功し、その自己会合挙動や種々のアニオンとの錯形成能について明らかにした。また、カルバゾールやジベンゾフランなどのヘテロ環をジシロキサンやジシランで架橋したシクロファンを合成し、構造と諸物性の相関を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Acyclic host compounds (molecular receptors) possessing ethynylcarbazole moieties at 1,8-positions of carbazole were systematically synthesized, and the complexation behavior with some acceptors was investigated. Conjugated macrocycles composed of carbazole and triazole or triazolium moieties were successfully synthesized by click reactions, and their self-association and complexation with anions such as iodide ion were clarified. Cyclophanes bearing carbazole or dibenzofuran bridged by disiloxane or disilane linkages were synthesized, and their structure-property relationship was disclosed.

研究分野：構造有機化学

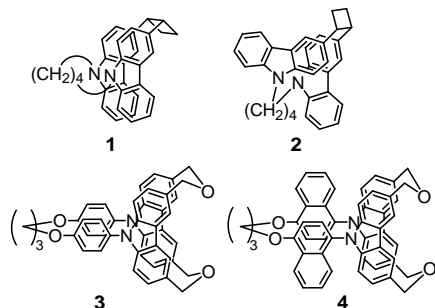
キーワード：ヘテロ環 カルバゾール シクロファン ホスト 大環状化合物 錯形成 光物性 ドナー

1. 研究開始当初の背景

カルバゾールやチオフェンは、電子供与性や特異な発光特性を示し、光機能性材料や導電性材料等への応用の観点から有用なヘテロ環である。これまでに、これら的一方あるいは両者を複数個組み合わせたオリゴマーやポリマーの合成や物性に関しては様々な報告例がある。しかし、その最小基本ユニットとなる化合物(二量体, 三量体)において、置換(連結)位置やスペーサーの種類を“系統的に”変え、それらが化合物の共役系や光物理的性質、電気化学的性質等に及ぼす効果を明らかにした例はなかった。

申請者らは、最近、カルバゾールの窒素原子上を 2-チエニル基で置換することにより著しく消光するという興味深い現象を見出した(*Heterocycles*, **78**, 1265 (2009))。一方、カルバゾールの 2,7 位を 2-チエニル基で置換すると、共役系が最も有効に拡張するとともに蛍光が増大し、また、カルバゾールの 3,6 位を 2-チエニル基で置換すると、ドナー性が最も向上することが分かった。このように、カルバゾールとチオフェンを単純に組み合わせた化合物において、カルバゾール環における置換位置の違いによって、その物性(共役特性、発光特性、ドナー性等)が顕著に異なることが示された(*J. Org. Chem.*, **77**, 3222 (2012))。

また、申請者らは、2つのカルバゾールが積層した構造のシクロファン(カルバゾロファン)を種々合成し、その重なりやカルバゾールの窒素原子上の芳香環の種類が光物理的性質に顕著に影響を及ぼすことを明らかにした(*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **82**, 860 (2009))。たとえば、2つのカルバゾール環がほぼ完全に重なっている 1 ではエキシマー蛍光が観測されたが、部分的に重なっている 2 ではモノマー蛍光が観測された。ベンゼン環を有する 3 は、カルバゾール由来のエキシマー蛍光だけでなく、エキシマー燐光を示す一方、ナフタレン環を有する 4 は、カルバゾール由来のエキシマー蛍光およびナフタレン由来のモノマー燐光を与えた。



これらの研究成果をさらに発展させて、カルバゾールやチオフェンなどのヘテロ環を組み合わせた化合物を系統的に合成し、その物性を精査し、構造と物性の相関を明らかにすることは、より高機能かつ特徴的な光機能性材料等の創製につながり、基礎化学だけで

なく、材料化学の観点からも重要な意義を持つ。

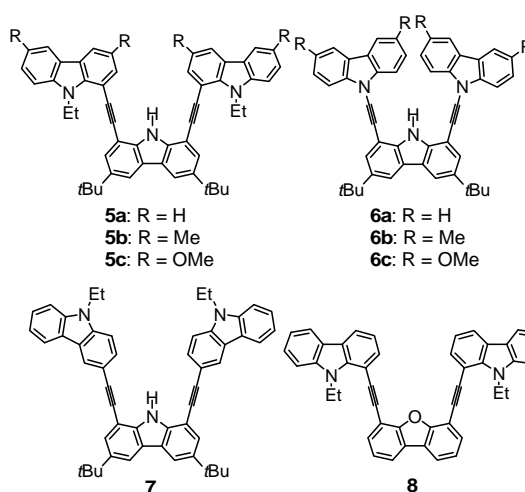
2. 研究の目的

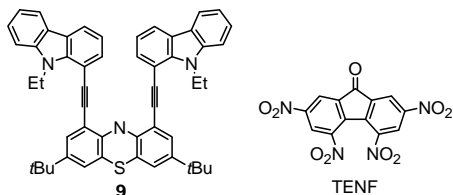
本研究においては、複数のカルバゾールやチオフェン等のヘテロ環あるいは芳香環を、種々の置換位置で、直接あるいは種々のスペーサー(エチニレン、ビニレン、フェニレン等)で連結した化合物を系統的に合成し、その構造と諸物性(電子的性質、光物理的性質、電気化学的性質等)を検討することにより、置換位置やスペーサーあるいはヘテロ環(芳香環)の相対配置の相違が、分子の構造、共役系や諸物性にどのように影響を及ぼすかを解明する。その知見に基づいて、ヘテロ環(芳香環)の種類・数、連結位置、スペーサーの種類などが異なり、ヘテロ環(芳香環)を高度に集積させた非環状および環状共役系化合物を分子設計・創製し、より高機能かつ特徴的な光機能性材料や正孔輸送材料等へと展開することを主たる目的とする。

これらの化合物群のうち環状構造をもつものや非環状でも2つのヘテロ環(芳香環)が積層した構造をもつものについては、環状あるいは非環状のホスト分子(分子ピンセット)として利用し、種々のゲスト分子(アクセプター分子やフラーレンなど)との錯形成を検討する。錯形成に伴う物性(色調、蛍光発光など)の変化を検討し、センサーとしての機能を追求するとともに、錯体が単離可能な場合は、その構造や物性をホスト分子単体の場合と比較しつつ、明らかにする。さらに、これらの化合物を利用して、ロタキサン等のインターロック化合物を創製し、新たな機能物質としての展開を図る。

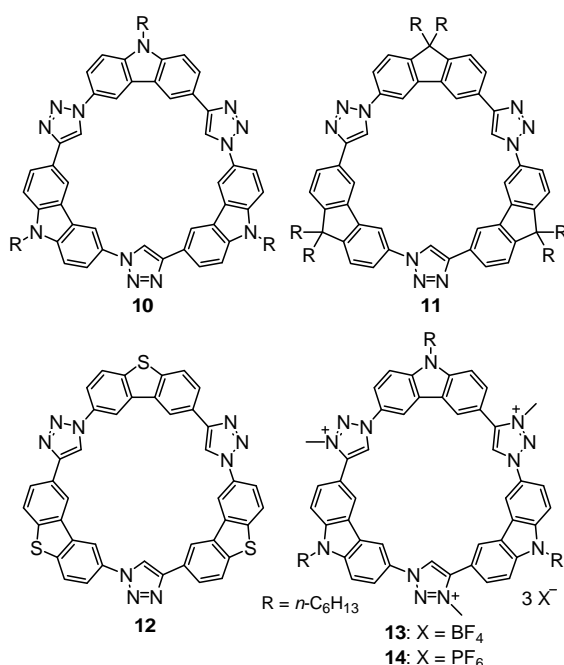
3. 研究の方法

(1) カルバゾールの 1,8 位にエチニレンを介してカルバゾールを導入した非環状ホスト分子 5-7 およびジベンゾフランの 4,6 位やフェノチアジンの 1,9 位に同様にカルバゾールを導入した 8, 9 を系統的に合成し、TENF 等のアクセプター分子との錯形成挙動について各種スペクトル測定により検討した。

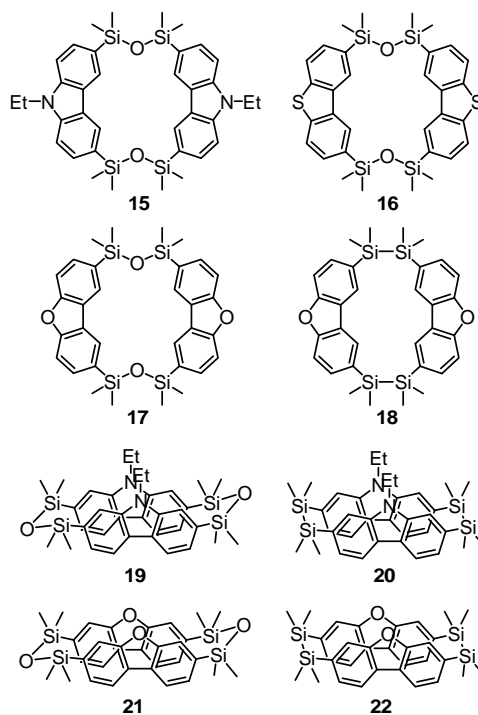




(2) カルバゾール、フルオレン、ジベンゾチオフェンとトリアゾールからなる大環状化合物 10-12 および 10 のトリアゾールをトリアゾリウムに変換した環状化合物 13, 14 を合成し、その自己会合能や種々のアニオンとの錯形成能について各種スペクトル測定により検討した。



(3) カルバゾールの 3,6 位がジシロキサンで架橋された 15 に加えて、ジベンゾチオフェンやジベンゾフランが同様に架橋された 16 および 17, 17 のジシロキサンの代わりにジシランで架橋された 18, さらにカルバゾールの 2,7 位をジシロキサンまたはジシランで架橋した 19 および 20, ジベンゾフランの 3,7 位をジシロキサンまたはジシランで架橋した 21 および 22 を合成し、それぞれの構造を決定し、電子的性質や光物理的性質を各種スペクトル測定により明らかにした。



4. 研究成果

(1) 各ホスト分子と TENF との会合定数 (K_a) を ¹H NMR 滴定または ITC により算出した。連結位置の異なる 5a, 6a, 7 と TENF との K_a を比較すると、 $7 < 5a < 6a$ の順に大きな値を示した。5a や 6a の K_a が 7 より大きいのは、5a, 6a, 7 と TENF の錯体の理論計算での最適化構造によると、5a や 6a の二つのピンサー部位と TENF との接触面積が 7 より大きいためと考えられる。また、6a の K_a が 5a より大きいのは、6a の方が 5a より錯形成に必要な構造変化が小さいためと考えられる。置換基の異なる 5a-5c と TENF との K_a を比較すると、 $5a < 5b < 5c$ の順に大きな値を示した。これはピンサー部位の置換基のドナー性の順序に対応しており、錯形成でのドナー-アクセプター相互作用の関与を明確に示している。また、ジベンゾフランを有する 8 やフェノチアジン有する 9 と TENF との K_a は、5a の K_a より著しく小さな値となった。以上の結果から、本研究のホスト分子において、ピンサー部位のカルバゾールを *N* 位で導入すること、導入したカルバゾールによりドナー性の高い置換基を導入すること、およびプラットフォーム部位としてカルバゾールを有することが錯形成に有利であることが明らかとなった。

(2) カルバゾールを有する大環状化合物 10 の ¹H NMR において、濃度の上昇とともに芳香族プロトンが高磁場シフトすることから、10 が溶液中で自己会合することが示唆された。また、¹H NMR 滴定および吸収スペクトルの結果から、10 がハロゲン化物イオンと錯形成することが明らかとなった。その錯形成定数は Cl⁻, Br⁻, I⁻ の順に大きくなった。すなわち、イオン径の大きな I⁻ に対して最も大きな錯形

成定数を与えた。フルオレンを有する 11 およびジベンゾチオフェンを有する 12 は、ハロゲン化物イオンに対して 10 より大きな錯形成定数を与えた。この結果は、ヘテロ環の電子密度と相関がある。また、トリアゾリウムを有する 13, 14 は、10 より数十倍大きな錯形成定数を与えるとともに、13, 14 の自己会合能は 10 より向上した。これらの結果は、トリアゾリウムに変換することによる電荷密度の低下に由来する。

(3) 15, 16, 17 の吸収スペクトルはいずれも、それぞれの比較化合物と類似のスペクトルを与え、基底状態における 2 つの芳香環同士の相互作用は極めて小さいことが明らかとなった。18 の吸収スペクトルでは、ジシラン導入による共役系の拡張に基づく長波長シフトが観測された。19, 20 の吸収スペクトルはいずれも、比較化合物と比べてブロード化かつ長波長シフトし、基底状態における芳香環同士の相互作用の存在が明らかとなった。21, 22 の吸収スペクトルも、比較化合物と比べてブロード化かつ長波長シフトし、基底状態における芳香環同士の相互作用の存在が示された。これらの結果は、19, 20, 21, 22 の基底状態において、架橋位置の異なる 15, 17 とは異なり、芳香環同士が完全に重なっていないものの、一部が重なっていることに起因する。

蛍光スペクトルにおいて、15, 16 と 17 の間で顕著な相違が認められた。すなわち、15, 16 はそれぞれの芳香環由来の振動構造を有するモノマー的な蛍光のみを与えるのに対して、17 はモノマー的な蛍光の他に、長波長側にブロードな蛍光を示した。17 の長波長側のブロードな蛍光の由来を明らかにするため、蛍光寿命および低温(77 K)での発光スペクトルを測定した。蛍光寿命の測定では、長波長側の蛍光をモニターした場合、 $\tau = 7.6$ ns の減衰成分に加えて、さらに $\tau = 0.78$ ns の立ち上がり成分が観測された。77 K の発光スペクトルでは、室温で観測された長波長側のブロードな蛍光は消失し、モノマー蛍光のみが観測された。これらの結果は、17 の室温での長波長側の蛍光が、励起状態において配座変換により形成したエキシマー由来の蛍光であることを明確に示している。さらに、17 のモノマー蛍光とエキシマー蛍光の強度比は溶媒にも依存した。ジシラン架橋を有する 18 は、長波長シフトしたブロードな蛍光のみを示した。18 の蛍光スペクトルにおいては顕著な溶媒依存性が観測された。すなわち、シクロヘキサ、ベンゼン、トルエン、ジクロロメタンへと溶媒が高極性になるにつれて λ_{em} は長波長シフトし、 ϕ_f は低下した。さらに極性の高い THF および DMF 中においては、18 の発光はほぼ消光した。これらの結果は、18 の発光が励起状態におけるジシラン架橋部位(ドナー)とジベンゾフラン部位(アクセプター)との相互作用による CT 性の発光であ

ることを支持している。

19, 20 のうち、20 は比較化合物と類似の振動構造を有するモノマー的な蛍光を与えたが、19 は 424 nm に極大を持つブロードなエキシマー的な蛍光を与えた。19 の蛍光量子収率が 20 や比較化合物よりも小さく、また 19 の蛍光寿命が 20 や比較化合物よりも長い結果から、19 の蛍光がエキシマー蛍光であることが示唆される。19 が 20 と異なり、エキシマー蛍光を与えたのは、19 のジシロキサニド架橋鎖が 20 のジシラン架橋鎖よりも柔軟であることにより、励起状態においてエキシマー形成に有利な芳香環同士がより重なった構造に配座変換(構造変化)したためと考えられる。

21 の室温での蛍光スペクトルにおいては、400 nm 付近に極大を持つブロードなエキシマー的な蛍光が観測され、比較化合物のような振動構造を有するモノマー蛍光は観測されていない。77 K での発光スペクトルでは、室温で観測された 400 nm 付近のブロードな蛍光は消失し、モノマー蛍光が観測された。室温での結果は、ジベンゾフランを有し架橋位置の異なる 17 がモノマー蛍光とエキシマー蛍光を両方与えたのとは対照的であり、21 においては、基底状態でも芳香環の一部が重なっており、励起状態においてエキシマー蛍光をもたらす芳香環同士がより重なった構造への配座変換が容易であるためと考えられる。22 の蛍光スペクトルにおいても、390 nm 付近に極大を持つブロードな蛍光が観測され、比較化合物のような振動構造を有するモノマー蛍光は観測されていない。22 の蛍光スペクトルにおいて溶媒依存性が認められたこと、および 22 のブロードな蛍光は 77 K でも観測されたことから、22 の蛍光が 18 と同様に CT 性の発光であることが分かった。

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7件)

S.-i. Kato, Y. Yamada, H. Hiyoshi, K. Umezumi, Y. Nakamura, A Series of Carbazole-Pyrimidine Conjugates: Syntheses and Electronic, Photophysical, and Electrochemical Properties, *J. Org. Chem.*, 査読有, **80**, 9076–9090 (2015). DOI: 10.1021/acs.joc.5b01409

S.-i. Kato, H. Noguchi, S. Jin, Y. Nakamura, Synthesis and Electronic, Optical, and Electrochemical Properties of a Series of Tetracyanobutadiene-Substituted Carbazoles, *Asian J. Org. Chem.*, 査読有, **5**, 246–256 (2016). DOI: 10.1002/ajoc.201500431

S. Jin, S.-i. Kato, Y. Nakamura, Synthesis, Self-association, and Anion Recognition of Conjugated Macrocycles Composed of Carbazole and Triazolium Moieties, *Chem.*

Lett., 査読有, **45**, 869–871 (2016). DOI: 10.1246/cl.160400
S.-i. Kato, S. Kuwako, N. Takahashi, T. Kijima, Y. Nakamura, Benzo- and Naphthopentalenes: Syntheses, Structures, and Properties, *J. Org. Chem.*, 査読有, **81**, 7700–7710 (2016). DOI: 10.1021/acs.joc.6b01409
S.-i. Kato, T. Kijima, Y. Shiota, T. Yoshihara, S. Tobita, K. Yoshizawa, Y. Nakamura, Push-pull fluorenones and benzazulenequinones: regioselective [4 + 2] and [2 + 2] cycloadditions of benzopentalenequinone derivative and alkynes bearing an aniline moiety, *Tetrahedron Lett.*, 査読有, **57**, 4604–4607 (2016). DOI: 10.1016/j.tetlet.2016.09.002
S.-i. Kato, K. Watanabe, M. Tamura, M. Ueno, M. Nitani, Y. Ie, Y. Aso, T. Yamanobe, H. Uehara, Y. Nakamura, Tetraalkoxyphenanthrene-Fused Thiadiazoloquinolines: Synthesis, Electronic, Optical, and Electrochemical Properties, and Self-Assembly, *J. Org. Chem.*, 査読有, **82**, 3132–3143 (2017). DOI: 10.1021/acs.joc.7b00084
S.-i. Kato, S. Jin, T. Kimura, N. Yoshikawa, D. Nara, K. Imamura, Y. Shiota, K. Yoshizawa, R. Katoono, T. Yamanobe, H. Uehara, Y. Nakamura, Trithiazolyl-1,3,5-triazines bearing decyloxybenzene moieties: synthesis, photophysical and electrochemical properties, as well as self-assembly behavior, *Org. Biomol. Chem.*, 査読有, **16**, 3584–3595 (2018). DOI: 10.1039/c8ob00471d

〔学会発表〕(計 25 件)

神 聖史, 加藤真一郎, 中村洋介, カルバゾールとトリアゾールまたはトリアゾリウムからなる大環状共役系化合物の合成と物性, 第 25 回基礎有機化学討論会, 2015 年

神 聖史, 加藤真一郎, 中村洋介, カルバゾールとトリアゾリウムからなる大環状共役系化合物の合成, 自己会合, およびアニオン認識, 日本化学会第 96 春季年会, 2016 年

神 聖史, 加藤真一郎, 中村洋介, ジベンゾチオフェンとトリアゾールからなる大環状共役系化合物の合成, 自己会合, およびアニオン認識, 日本化学会第 97 春季年会, 2017 年

磯野裕汰, 加藤真一郎, 中村洋介, ケイ素を含む架橋鎖でジベンゾフランを連結したシクロファンの合成と物性, 日本化学会第 97 春季年会, 2017 年

矢川未悠, 山本浩司, 中村洋介, フェノチアジンを種々の架橋鎖で連結したシクロファンの合成と物性, 第 11 回有機電

子系シンポジウム, 2017 年
関 克也, 山本浩司, 中村洋介, フェノチアジンの 1,9 位にエチニレンを介して種々の芳香環を導入した共役系化合物の合成と物性, 日本化学会第 98 春季年会, 2018 年

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

中村 洋介 (NAKAMURA, Yosuke)
群馬大学・大学院理工学府・教授
研究者番号: 60261864

(2) 研究分担者

加藤 真一郎 (KATO, Shin-ichiro)
滋賀県立大学・工学部・准教授
研究者番号: 70586792