

平成 21 年 6 月 10 日現在

研究種目：基盤研究 (C)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19550040
 研究課題名 (和文) カルバゾール二量体の電子物性の解明とその特徴を活かした新規な光機能性材料の創製
 研究課題名 (英文) Investigation of electronic properties of carbazole dimer and their application for novel photofunctional materials.
 研究代表者
 谷 敬太 (TANI KEITA)
 大阪教育大学・教育学部・教授
 研究者番号：60207165

研究成果の概要：光伝導性や青色発光などの興味ある光物性を有するカルバゾール発色団の二量化によって生じる電子物性を解明するために、本研究では2架橋系(1)および3架橋系のカルバゾロファン類(2)の合成を行った。(1)、(2)の各種吸収スペクトルと発光スペクトルから、一重項および三重項エキシマー生成に関する知見が得られた。さらに、(1)、(2)とペリレン、テレフタレートのようなアクセプター連結系を合成することもでき、これらの連結系における電荷移動相互作用や光誘起電子移動過程についても明らかにすることができた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎科学・有機化学

キーワード：カルバゾール、カルバゾロファン、蛍光、りん光、エキシマー、ドナー-アクセプター、光誘起電子移動、電荷移動

1. 研究開始当初の背景

(1) 21世紀を支える材料として、光や電気エネルギーなどの刺激に対して適切に応答する機能性分子の開発、および分子デバイス化が活発に研究されている。

本研究で注目したカルバゾール誘導体は、そのポリマー体 (ポリ(*N*-ビニルカルバゾー

ル、以後 PVCz と表記) が光電導性を示すことからわかるように、ホール輸送剤として多用されてきた。さらに最近では、有機ELの青色発光材料やりん光発光におけるホスト分子としても注目されている機能性物質の一つであり、国内外を問わず実用化に向けての活発な研究が行われている。

以上のような背景から、カルバゾール二量体の電子物性を解明することは、基礎科学的な観点から興味を持たれるのみならず、応用面への展開も期待される。

2. 研究の目的

カルバゾール発色団に特徴的な光学および電気的性質のうち、本研究において着目した点は次の(1), (2)であり、これらを構造という観点から調べることにした。

- (1) カルバゾール発色団の励起状態におけるエキシマー(励起二量体)の生成とその構造
- (2) カルバゾール-アクセプター連結系におけるエキシプレックス、あるいはエキシタープレックスの生成とその構造ならびに光誘起電子移動反応

上記の二つの性質における興味深い点は、これらの特異な物性が一つのカルバゾール環で単独に生じているのではなく、二量体構造をとることにより発現していると考えられる点である。

3. 研究の方法

二量体の生成機構および構造上の特徴を明らかにするために、二つのカルバゾール環を複数の箇所であつて架橋したカルバゾール系シクロファン(カルバゾロファン CzCz)ならびにカルバゾール-アクセプター系(Cz_n-A [n = 1~3])、もしくはカルバゾロファン-アクセプター系(CzCz-A, [CzCz]₂-A)を分子設計した。これらは、ベンジルハライド型の間体を経由することにより合成した。電子吸収スペクトル、発光スペクトル測定から、カルバゾール系におけるエキシマー、エキシプレックスの電子物性と構造との関連を検討した。

さらに、(CzCz-A, [CzCz]₂-A)において生成することが予想されるエキシタープレックスの構造を検討した。エキシタープレックス状態を経由した後、ドナーからアクセプター

への一電子移動が起これば電荷分離状態になることが予想される。この光誘起電子移動が起こったことを、間接的な手法であるが、Cz 発色団の蛍光の消光から検討した。

4. 研究成果

本研究では、どのようなカルバゾール二量体構造がカチオンラジカル二量体および励起状態において生じているのかを、二つのカルバゾール環の相対配置や角度等の構造を明確にしたカルバゾール系シクロファン(カルバゾロファン)を用いて調べることにした(Fig. 1)。完全重なり型および部分重なり型エキシマーのモデル化合物としてはカルバゾールの3位と9位を酸素で架橋した二架橋系[m, n] (3, 9)カルバゾロファンを分子設計した。

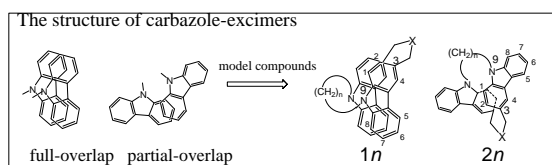


Fig. 1 二架橋系[m, n] (3, 9)カルバゾロファンの構造

カップリング反応において、完全重なり型1nの生成は認められなかったものの部分重なり型2n (n = 3~5)を単離することができた。2n (n = 4, 5)の蛍光スペクトルはモノマー発光であり、2n (n = 3)はエキシマー発光であったことから、部分重なり型のエキシマーが生成するためには二つのカルバゾール環がほとんど平行に位置し、しかもカルバゾール環のN...N距離は5Åよりも接近してする必要がありますを見出した。

二架橋系では、完全重なり型は生成しなかったため3架橋系を新たに分子設計し、完全

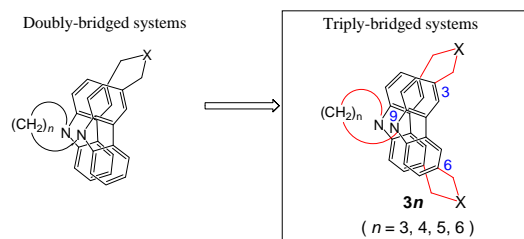


Figure 2. Structure of triply-bridged carbazolophanes

重なり型におけるエキシマーの構造を調べることにした。

Figure 2 に示したようにアルキレン鎖 $-(CH_2)_n-$ が $n = 3 \sim 6$, $X = NCN$ の **3n** の合成に成功した。これらはすべて再結晶することにより良好な単結晶が得られたので、X線結晶解析から構造を詳細に調べることができた。すなわち、 n の数が 3 から 6 へと増えるにつれて、上下のカルバゾール環の二面体角も 2.6° から 33.1° へと大きくなることがわかった。

また、蛍光スペクトル測定から、すべての **3n** について微細な構造の無い幅広い蛍光が観測された。このことは、定常状態では、完全重なり型のエキシマーを生成したことを示している。発光極大波長は、 480nm ($n = 3$), 448nm ($n = 4$), 413nm ($n = 5$), 409nm ($n = 6$) であり、架橋アルキレン鎖長が短くなるほど、長波長側に発光が現れることがわかった。このことは、より安定な完全重なり型エキシマーが生成するためには、二つのカルバゾール環ができるだけ平行に位置しており、しかも両者の重なりが大きいことが必要条件であることを示している。さらに、りん光スペクトルの測定から、三重項状態では $n = 3, 4$ のときにエキシマー、 $n = 5, 6$ ではモノマー発光になることがわかった。

さらに、溶解度の向上を期待して $X = NBu$ の合成も開始した。すでにいくつかのブチル体が合成でき、予想通り溶解度が対応する $X = NCN$ よりも増大したので、それらの酸化還元電位の測定も行う予定である。

一方、エキシプレックス (*Excited complex*) とは、ドナー分子 (D) とアクセプター分子 (A) による異種分子間での励起錯体である。溶液中に基底状態では相互作用を起こさないドナー分子とアクセプター分子が混在している場合、D もしくは A を光励起した場合にエキシプレックスを形成する可能性がある。カルバゾールにおいては、PVCz 中にジメチルテラフタレート (DMTP) やジシアノベンゼン等を加えたときエキシプレックスを形成することが報告されており、場合によっては D-D-A

のエキシタープレックスも生成することが知られている。そこで、カルバゾール、あるいはカルバゾロファンとベンゼンの酸塩化物との反応で **6a**, **b**~**8a**, **b** の合成を行った。現在、合成が完了したところであり、今後、吸収および発光スペクトル測定から、エキシプレックスやエキシタープレックスの性質を調べる予定である (Figure 3)。

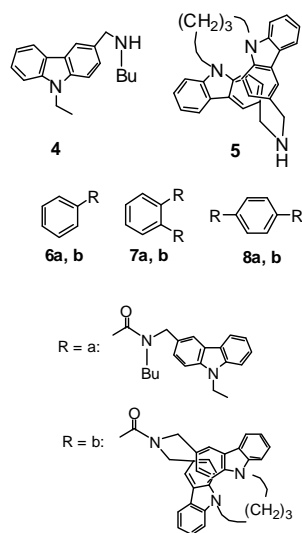


Figure 3

さらに、部分重なり型カルバゾロファン-ペリレン連結系 **9**, **10** の分子設計も行った。これは DDA 型 triad であり、エキシタープレックス型の相互作用ならびにカルバゾール発色団のドナー性の向上が期待されるので、光誘起電子伝達系の構築という観点からも興味深い。

これらの triad 系は合成が完了したところであり、予備的な物性評価を開始した段階

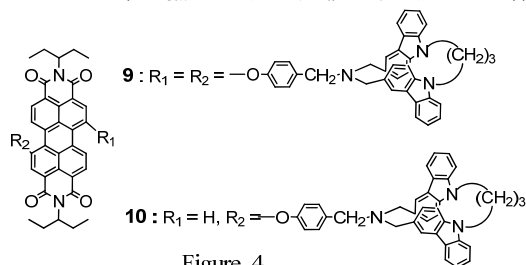


Figure 4

であるが、電子吸収スペクトル (THF) において、**9** の吸収スペクトルは、その構成ユニットである各吸収スペクトルの足し合わせで

あったことから、基底状態においてカルバゾール部位とペリレンジイミド部位との間で電荷移動相互作用は生じていないと考えられる。一方、蛍光スペクトルから、**10** の蛍光量子収率は構成ユニットであるペリレンモノマーに比べて大きく減少しており、ほぼ100%消光していることがわかった。この結果から、カルバゾロファンからペリレンジイミドへの光誘起電子移動が起っている可能性があると考えられる。

以上、平成19年度からの2年間において本研究は順調に研究が進展し、多くの研究成果を挙げることができた。

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8件)

1. Intramolecular Singlet and Triplet Excimers of Triply Bridged [3.3.*n*] (3,6,9)Carbazolophanes.
H. Bente, J. Guo, H. Ohkita, *S. Ito, M. Yamamoto, N. Sakumoto, K. Hori, Y. Tohda, and K. Tani
J. Phys. Chem. B, **111**, 10905-10914, (2007). (査読有)
2. Synthesis and Properties of Partially Overlapped [3.*n*] (3,9)Carbazolophanes.
* K. Tani, S. Yamamoto, K. Kubono, K. Hori, Y. Tohda, H. Takemura, Y. Nakamura, J. Nishimura, H. Bente, H. Ohkita, S. Ito, and M. Yamamoto
Chem. Lett. **36**, 460-461, (2007). (査読有)
3. A monoclinic polymorph of 4,4'-dichloro-2,2'-(piperazine-1,4-diyl dimethylene)-diphenol.
*K. Kubono, Y. Tsuno, K. Tani and K. Yokoi
Acta Crystallographica, **E64**, o2446, (2008). (査読有)
4. 4,4'-Dichloro-2,2'-(piperazine-1,4-diyl dimethylene)diphenol.
*K. Kubono, Y. Tsuno, K. Tani and K. Yokoi
Acta Crystallographica, **E64**, o2309, (2008). (査読有)
5. Supramolecular Chirogenesis in Weakly Interacting Hosts: Role of the Temperature, Structural and Electronic Factors in Enhancement of Chiroptical Sensitivity.
V. Borovkov, T. Yamamoto, H. Higuchi, Y. Inoue
Org. Lett., **10**, 1283 - 1286, (2008). (査読有)
6. The Octaethylporphyrin-Dihexylbithiophene Derivatives Combined with Pyridine and Pyrimidine Rings. Their Syntheses and Proton-Mediated and Heat-Driven Spectral Changes
H. Higuchi, N. Hayashi, T. Matsukihira, T. Kawakami, T. Takizawa, J. Saito, K. Miyabayashi, M. Miyake
Heterocycles, **76**, 353 - 380, (2008). (査読有)
7. Comparative Studies on Electronic Spectra and Redox Behaviors of Isomeric Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difurans and Benzo[1,2-*b*:5,4-*b'*]difurans.
N. Hayashi, Y. Saito, H. Higuchi, K. Suzuki
J. Phys. Chem. A, **113**, 5342 - 5347, (2009). (査読有)
8. Synthesis and Photophysical Properties of Tris-bridged [3.3.*n*] (3,6,9)-Carbazolophanes.
* K. Tani, N. Sakumoto, K. Kubono, K. Hori, Y. Tohda, H. Bente, H. Ohkita, S. Ito and M. Yamamoto
Chem. Lett., **38**, 140-141, (2009). (査読有)

[学会発表] (計20件)

- 1) Intramolecular Singlet and Triplet Excimers of Fully-Overlapped Carbazolophanes.
Hiroaki Bente, Jiamo Guo, Hideo Ohkita, Shizaburo Ito, and Masahide Yamamoto, and Keita Tani
XXI IUPAC Symposium on Photochemistry (ICP2007), P016, Cologne (Germany). 2007年7月31日.

- 2) Synthesis and Properties of [3.3](3,9)Carbazolophane-Acceptor Dyads.
Keita Tani, Kunihiro Sako, Kazushige Hori, Yasuo Tohda, Hiroaki Benten, Jiamo Guo, Hideo Ohkita, Shizaburo Ito, and Masahide Yamamoto
XXI IUPAC Symposium on Photochemistry (ICP2007), P135, Cologne (Germany). 2007年8月2日.
- 3) Synthesis and Photophysical Properties of Carbazole-Benzoquinone System.
Shinji Aoki, Keita Tani, Kazushige Hori, Yasuo Tohda, Hiroaki Benten, Jiamo Guo, Hideo Ohkita, Shinzaburo Ito, and Masahide Yamamoto
XXI IUPAC Symposium on Photochemistry (ICP2007), P137, Cologne (Germany). 2007年8月2日.
- 4) 重なり型カルバゾロファンとペリレンジイミドを有する DD-A-DD 連結系の合成と性質
青木慎治・谷敬太・堀一繁・任田康夫・郭嘉謨・辨天宏明・大北英生・伊藤紳三郎・山本雅英
2007年光化学討論会, 3P97 (長野), 2007年9月28日.
- 5) イミノ基を有するカルバゾロファンの合成と金属イオン存在下での発光挙動
谷敬太・梶敬一・中川小百合・久保埜公二・堀一繁・任田康夫・辨天宏明・大北英生・伊藤紳三郎・山本雅英
構造有機化学討論会, 1P-48 (北海道), 2007年10月27日.
- 6) 酸素架橋型[3.5](3,9)カルバゾロファンのプロモおよびフェニル体の合成と性質
嶽佑輔・谷敬太・堀一繁・任田康夫・郭嘉謨・辨天宏明・大北英生・伊藤紳三郎・山本雅英
第37回構造有機化学討論会, 1P-49 (北海道), 2007年10月27日.
- 7) フェニル基を有する部分重なり型 [3.3](3,9)カルバゾロファン-テレフタレート連結系の合成と性質
青木慎治・谷敬太・堀一繁・任田康夫・郭嘉謨・辨天宏明・大北英生・伊藤紳三郎・山本雅英
第37回構造有機化学討論会, 1P-50 (北海道), 2007年10月27日.
- 8) カルバゾロファン-ペリレンジイミド連結系の合成と性質
青木慎治・谷敬太・堀一繁・任田康夫
第1回 π 電子系シンポジウム, P27 (東京), 2007年12月7日.
- 9) 二架橋系カルバゾロファンの合成と性質
青木慎治・谷敬太・堀一繁・任田康夫・郭嘉謨・辨天宏明・大北英生・伊藤紳三郎・山本雅英
第88回日本化学会春季年会, 2PB-037 (東京), 2008年3月27日.
- 10) 溶媒極性に応答するジオキサ[3.3](3,6)カルバゾロファンの分子内エキシマー生成
山中翔・久田研次・堀照夫・谷敬太
第87回日本化学会春季年会, 2L7-50 (東京), 2008年3月27日.
- 11) Synthesis and Properties of [3.3.n](3,6,9)-Carbazolophanes.
Keita Tani, Koji Kubono, Kazushige Hori, Yasuo Tohda, Hiroaki Benten, Jiamo Guo, Hideo Ohkita, and Shizaburo Ito, Masahide Yamamoto
ISNA-12, PP-075 (Hyogo), 2008年7月23日.
- 12) NOVEL FLUOROIONOPHORES, [m.5](3,9)-CARBAZOLOPHANES, FOR THE DETECTION OF METAL ION.
Keita Tani, Shinya Yamamoto, Ryota Murakami, Koji Kubono, Kazushige Hori, Yasuo Tohda, Hiroaki Benten, Hideo Ohkita, Shinzaburo Ito, and Masahide Yamamoto
XXII IUPAC Symposium on Photochemistry (ICP2008), P250, Gothenburg (Sweden), 2008年7月29日.
- 13) [3.3](3,9)カルバゾロファン-尿素誘導体の合成と性質
嶽佑輔・谷敬太・堀一繁・任田康夫・久保埜公二・郭嘉謨・辨天宏明・大北英生・伊藤紳三郎・山本雅英
第19回基礎有機化学討論会, 3P024 (大阪), 2008年10月5日.
- 14) カルバゾールアミン体と臭化ベンジル誘導体との反応
今福理沙・堀一繁・任田康夫・郭嘉謨・辨天宏明・大北英生・伊藤紳三郎・山本雅英・谷敬太
第19回基礎有機化学討論会, 3P027 (大阪), 2008年10月5日.

- 15) カルバゾロファン-ペリレンジイミド-カルバゾロファン連結分子の合成と性質
木村雄一郎・谷敬太・堀一繁・任田康夫・郭嘉謨・辨天宏明・大北英生・伊藤紳三郎・山本雅英
第 19 回基礎有機化学討論, 3P026 (大阪), 2008 年 10 月 5 日.
- 16) カルバゾールあるいはカルバゾロファンアミン体とベンジルブロミド誘導体との反応
今福理沙・堀一繁・任田康夫・谷敬太
第 2 回有機 π 電子系シンポジウム, P40 (広島), 2008 年 12 月 5 日.
- 17) カルバゾロファン-ペリレンジイミド連結系の合成と性質
木村雄一郎・谷敬太・堀一繁・任田康夫・郭嘉謨・辨天宏明・大北英生・伊藤紳三郎・山本雅英
第 2 回 π 電子系シンポジウム, P39 (広島), 2008 年 12 月 5 日.
- 18) カルバゾール発色団を有するジアリールエテン誘導体のフォトクロミック特性と電導性スイッチング
増崎皓哉・庄司健太郎・堀一繁・任田康夫・山本宗幸・辻岡強・谷敬太
第 2 回 π 電子系シンポジウム, P38 (広島), 2008 年 12 月 5 日.
- 19) 機能を有するカルバゾール(カルバゾロファン)の合成と性質
谷敬太
第 2 回有機 π 電子系シンポジウム, IL-04 (広島), 2008 年 12 月 6 日.
- 20) カルバゾールアミン体とハロゲン化アシル類との反応
今福理沙・堀一繁・任田康夫・辨天宏明・大北英生・伊藤紳三郎・山本雅英・谷敬太
日本化学会第 89 春季年会, 3PB-049 (千葉), 2009 年 3 月 27 日.
- 21) ペリレンジイミドを有するカルバゾール誘導体の合成と性質
木村雄一郎・谷敬太・堀一繁・任田康夫・辨天宏明・大北英生・伊藤紳三郎・山本雅英
日本化学会第 89 春季年会, 3PB-051 (千葉), 2009 年 3 月 27 日.

[その他]

大阪教育大学リポジトリ
<http://ir.lib.osaka-kyoiku.ac.jp/dspace/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者 谷 敬太 (TANI KEITA)
大阪教育大学・教育学部・教授
研究者番号: 60207165

(2) 研究分担者 樋口 弘行 (HIGUCHI HIROYUKI)
富山大学大学院・理工学研究部・教授
研究者番号: 00165094

(3) 研究分担者 大北英生 (OHKITA HIDEO)
京都大学大学院・工学研究科・准教授
研究者番号: 50301239