

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 10 月 20 日現在

機関番号：14403

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410040

研究課題名(和文) 面不斉を有するカルバゾール誘導体の光電子物性の解明とその機能開発

研究課題名(英文) Elucidation and Functionalization of Carbazole Derivatives with Planar Chirality

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：カルバゾール発色団の光および電子物性を解明するために、種々のカルバゾロファン誘導体の合成を行った。このうち、二つのカルバゾール環が酸素架橋により階段状に重なった[3.3](3,6)カルバゾロファンは極性の低い溶媒中ではモノマー的な発光、極性の大きな溶媒中ではエキシマ 的な発光をすることを見出した。部分重なり型の[3.n](3,9)カルバゾロファン (n = 2,3)に関しては光学分割に成功し、キロプティカルな性質を調べた。ホールのトラップサイトを持たない新規なカルバゾロファンポリマーを合成するため、そのモデル系の合成を行い、ラジカル重合が進行することを見出した。

研究成果の概要(英文)：Various carbazolophane derivatives have been synthesized to investigate photophysical and electronic properties of carbazole chromophore. Among these cyclophanes, optical resolution of [3.n](3,9)carbazolophanes, where n = 2 or 3, was carried out and their chiroptical properties were examined. Geometry of carbazole ring in oxa-bridged [3.3](3,6) carbazolophane was partially overlapped in less polar solvents, while it was fully overlapped in polar solvents. Reflecting these geometrical features, fluorescence spectra of oxa-bridged carbazolophane showed monomeric emission in less polar solvents, while excimeric emission in polar solvents. To develop novel carbazole based hole transport materials, which has no trapping site, their model systems were synthesized and found out that their radical polymerization proceeded.

研究分野：構造有機化学

キーワード：カルバゾール発色団 カルバゾロファン シクロファン 面不斉 エキシマー ホール輸送

1. 研究開始当初の背景

カルバゾール誘導体は、‘ホール輸送’と‘発光’に優れた機能性材料として活発に研究されてきた。カルバゾール発色団の電子物性、光物性および電気物性などを基礎科学的な見地から解明することに加えて、近年では、その光および電気的な特性を活かした機能性材料である人工光合成、有機EL、および太陽電池などの分子デバイス方面への応用が期待されていた。

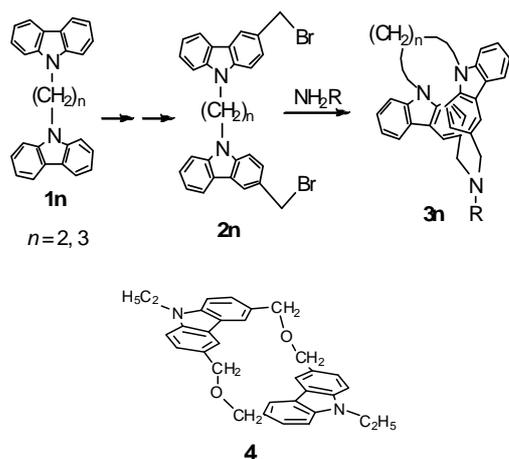
2. 研究の目的

光電導性を有するポリ(*N*-ビニルカルバゾール)中のカルバゾールのエキシマ構造を明らかにするために、種々のカルバゾロファン類を合成する。このうち、らせん状に堅固に固定された部分重なり型の[3.*n*](3,9)カルバゾロファンについては光学分割し、キロプティカル特性を調べる。

さらにカルバゾロファンの電子物性と構造上の特徴を活かすことにより、カルバゾールをベースとするトラップサイトを持たない新規なホール輸送材料の開発へと展開する。

3. 研究の方法

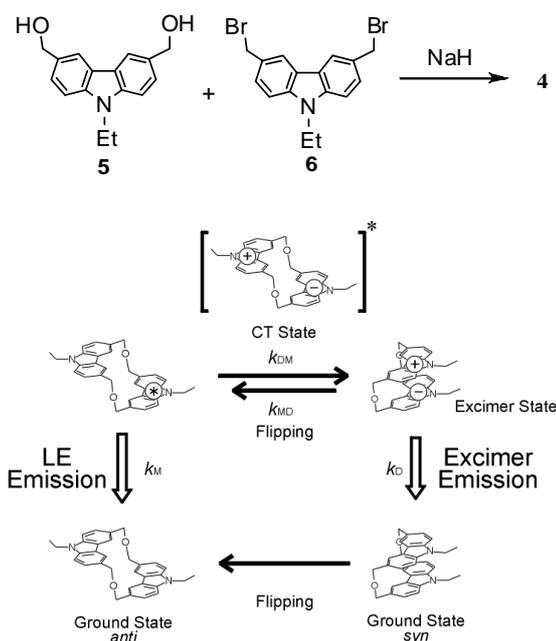
ジカルバゾリルアルカン **1_n** のカルバゾール環に官能基を導入し、臭化ベンジル型の誘導体 **2_n** に導く。**2_n** を窒素求核剤と反応させ、分子内環化により[3.*n*](3,9)カルバゾロファン誘導体 **3_n** へと導く。[3.3](3,6)カルバゾロファン **4** は、Williamsonのエーテル合成を利用して合成する。



3_n, **4** の構造を NMR や X 線結晶構造解析から調べる。**3_n** はキラルカラムで光学分割し、円二色性スペクトルからキロプティカル特性を調べる。カルバゾロファンポリマーを合成するためのモデル系として、ジカルバゾリルメチル部位を一つ、あるいは二つ有するアクリルアミド体を合成する。これらのラジカル重合の反応条件を検討し、より高分子量のポリマーを合成する。

4. 研究成果

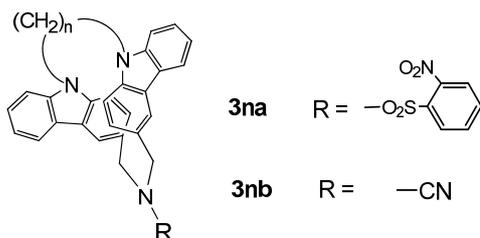
カルバゾール発色団の光および電子物性を解明するために、ポリ(*N*-ビニルカルバゾール)中の二量体構造のモデル系となる種々のカルバゾロファン誘導体の合成を行った。酸素架橋により階段状に重なった[3.3](3,6)カルバゾロファン**4**はカルバゾールのアルコール体**5**と対応するプロモ体**6**とのWilliamsonエーテル合成により得られた。この環化反応の条件検討を行い、THF中で還流するという条件が最適であることを見出した。



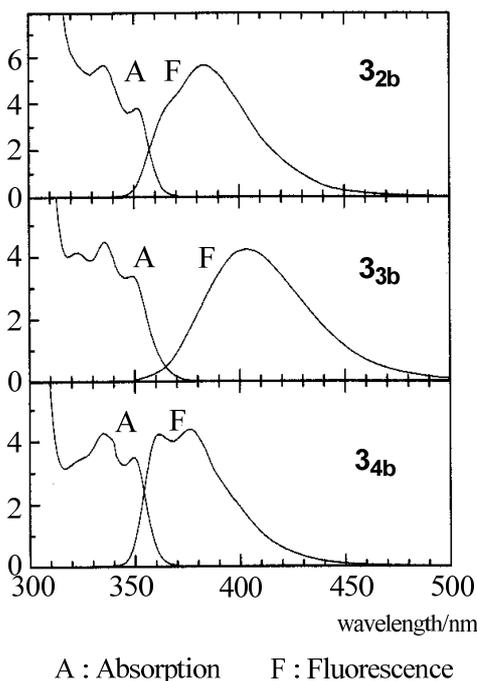
4 の NMR、電子吸収および蛍光スペクトル測定から、THFよりも極性の低い溶媒中では分子内に存在する二つのカルバゾール環は階段状の構造をとっており、モノマー的な発光を示した。興味深いことに、より極性の高いアセトニトリルやDMF中ではエキシマ的な発光が観測され、これはカルバゾール環が環反転して重なった構造をとったためと解釈された。溶媒の極性により、このように芳香環が環反転して発光挙動が変化することは、ピレン系シクロファンでは報告されているものの稀なケースであり、カルバゾロファン系としては初めての例である。

一方、堅固な構造を持つ種々の[3.*n*](3,9)カルバゾロファン**3_n** (*n* = 2 or 3) をジカルバゾリルアルカン**1_n** から3段階で得られるプロモ体**2_n** と窒素求核剤との環化反応により合成した。例として*o*-ニトロベンゼンスルホンアミドから得られた**3_{2a}** と**3_{3a}** とシアンアミドから得られた**3_{2b}** と**3_{3b}** の性質を各種スペクトルから比較した。まず、NMRでは[3.*n*](3,9)カルバゾロファンの (*n* = 2, 3) のいずれの系においても、カルバゾール環が上下に重なったプロトンが**1_n** に比べて高磁場シフトしたが、その程度は架橋鎖の短い**3₂** でより顕著であった。また、[3.2]系の**3_{2a}** と**3_{2b}**、[3.3]系の**3_{3a}** と**3_{3b}** を比較す

ると、高磁場シフトするプロトンの化学シフト差はわずか ± 0.02 ppmの範囲におさまっており、架橋部分の置換基の相違にはほとんど影響されないことが分かった。このことは、架橋鎖の構造を決めることにより、カルバゾール環の立体構造が制御できることを示しており、今後のカルバゾールダイマーの合成や機能発現に利用できると思われる。



シアンアミド系 3_{2b} , 3_{3b} , 3_{4b} の電子吸収スペクトルでは、いずれも励起子分裂型の相互作用が観測されたが、蛍光スペクトルでは、 3_{4b} の発光は吸収と鏡像関係に近いことからモノマー的な発光であり、 3_{3b} は幅広いことからエキシマ的な発光があることがわかった。一方、 3_{2b} の発光は 3_{3b} よりも短波長側にシフトし、かつshoulderの発光がみられた。電子の反発が 3_{2b} では生じており、このためエキシマ状態が不安定化されたことが予想されるが、今後、蛍光の寿命測定を行いエキシマ生成に関するより詳細な知見を得る予定である。

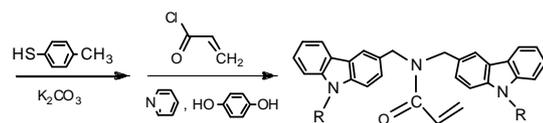
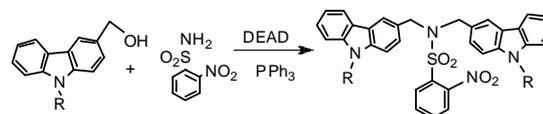
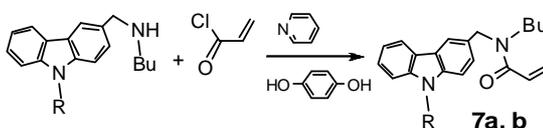


次に、堅固な骨格を持つ部分重なり型構造を持つ 3_n をキラルカラムにより光学分割を行い、その誘導体ごとに最適な分離条件を調べ

た。例えば 3_{3a} については、展開溶媒をジクロロメタン：ヘキサン=2：1で行うことにより1時間当たり約6mgのラセミ体を光学分割できることがわかった。

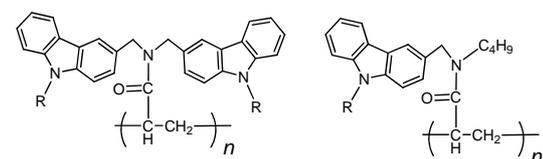
円二色性(CD)スペクトルの測定から、 3_n ($n=2$ or 3)のシアンアミド体 ($R = \text{CN}$)は、いずれも分裂型のコットン効果を示し、 $\Delta\epsilon$ の値は $200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ を超える大きな値であることがわかった。

カルバゾール発色団を有するポリマーの興味ある物性として光電導性があげられる。ポリ(*N*-ビニルカルバゾール)は有機ELや太陽電池においてホール輸送材料として多用されているが、ポリマー中においてトラップサイトが存在するためにホール移動が妨げられることが指摘されている。その解決法として我々はトラップサイトが存在しないと予想されるカルバゾロファン誘導体のポリマー化を提案した。



a : R = Et
b : R = Hex

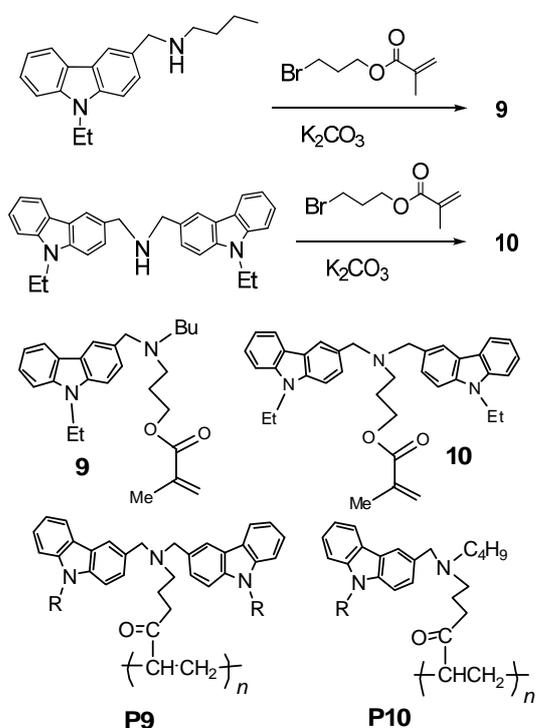
カルバゾロファン誘導体に重合基を導入する経路を確立するため、そのモデル系として2架橋系[3.*n*] (3,9)カルバゾロファンの9位間の架橋を切断した3-カルバゾリルメチル部位を一つ、あるいは二つ有するアクリルアミド体 **7a**, **8a** の合成をそれぞれ行い、これらのラジカル重合を行った。開始剤の種類や濃度、単量体の濃度、反応温度などの条件を検討した。



a : R = Et
b : R = Hex

ポリマーP7a, P8aは生成したものの数平均分子量は、それぞれ約1600, 5100であった。この結果は単量体の溶解度が良くないこと、重合基とカルバゾール部位との間で立体障害が生じたことの2つの要因のためだと考えられる。そこでまず、溶解度を改善するために、カルバゾールのN-アルキル基をエチル基からヘキシル基に鎖長を長くした7b, 8bを合成し、それらのラジカル重合を行った。開始剤や濃度などの条件検討の結果、生成したポリマーP7b, P8bの数平均分子量はそれぞれ約4200, 22200であり、対応するエチル基のポリマーP7a, P8aに比べて約2.5倍、4倍に大きくなることがわかった。また、P7b, P8bの通常の有機溶媒に対する溶解度も高いことが分かった。

次に、立体障害を軽減するために重合基とカルバゾール部位との間にスペーサー（プロピレン基）を導入した9, 10を合成し、ラジカル重合を行った。ポリマーP9, P10の数平均分子量はそれぞれ約16300, 43000となり、大きな改善が見られた。



以上のことから単量体の溶解度の確保と重合基周辺でのカルバゾール部位との立体障害の緩和がカルバゾロファンのポリマー化の際に重要なポイントであることがわかった。

今後は、カルバゾールの電気特性の改善を期待して6位にアルキル基の導入も検討する一方、合成したポリマーのイオン化ポテンシャルやホール移動度を測定し、実際のデバイスでの電気特性を調べる予定である。以上のことから、カルバゾロファンのポリマー体の合成に向けて大きな知見が得られたと考え

ている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3件)

Koji Kubono, Kimiko Kado, Yukiyasu Kashiwagi, Keita Tani and Kunihiko Yokoi
Crystal structure of 7-/[bis(pyridin-2-ylmethyl)-amino]methyl]-5-chloroquinolin-8-ol
Acta Cryst E **71**, 1545–1547 (2015).
ISSN: 2056-9890
doi:10.1107/S1600536812044315

Yasunari Tamai, Hideo Ohkita, Jiro Shimada, Hiroaki Benten, Shinzaburo Ito, Sho Yamanaka, Kenji Hisada, Keita Tani, Koji Kubono, Teruo Shinmyozu
Dynamical Excimer Formation in Rigid Carbazolophane via Charge Transfer State.
J. Phys. Chem. A, **117**, 7776 (2013).
ISSN 1600-5368
DOI: 10.1021/j100520a012

Koji Kubono, Keita Tani, Kunihiko Yokoi, Teruo Shinmyozu and Kenta Goto
Di-12-acetato-1:2j2O:00;2:3j2O:00-bis-[12-4,40-dichloro-2,20-[2,2-dimethylpropane-1,3-diylbis(nitrilomethanylylidene)]diphenolato]-1:2j6O,N,N0,00:-O,00;2:3j6O,00:O,N,N0,00-tricadmium
Acta Cryst. (2013). **E69**, m629–m630
doi:10.1107/S1600536813029413

〔学会発表〕(計 14件)

中野雅也・宮永香苗・谷敬太・堀一繁・久保埜公二・五島健太・谷文都・武村裕之
ヘキシル基を有する[3.n](3,9)カルバゾロファン誘導体の合成と性質
日本化学会第96春季年会
2016年3月26日
同志社大学(京都府京田辺市)

Keita Tani, Kazushige Hori, Keita Sakakibara, Yoshinobu Tsujii
Synthesis and properties of acrylamide polymers having carbazole moieties
Pacificchem 2015
2015年12月18日
ホノルル(アメリカ合衆国)

Keita Tani, Miho Asai, Kazushige Hori, Koji Kubono, Hiroyuki Takemura, Keita Sakakibara, Yoshinobu Tsujii
Synthesis and Properties of [3.5](3,9)Carbazolophane Derivatives
Pacificchem 2015
2015年12月18日
ホノルル(アメリカ合衆国)

Toru Yashima, Kazushige Hori, Koji Kubono,

Keita Tani, Keita Sakakibara, Yoshinobu Tsujii
Synthesis and photophysical properties of
partially and fully overlapped
[3.3](3,9)carbazolophane-alcohol derivatives
Pacifichem 2015
2015年12月18日
ホノルル(アメリカ合衆国)

Toru Yashima, Kazushige Hori, Koji Kubono,
Keita Tani, Keita Sakakibara, Yoshinobu Tsujii
発表表題: Synthesis and Photophysical
Properties of Partially and Fully Overlapped
[3.3](3,9)Carbazolophane -alcohol Derivatives
ISNA-16
2015年7月9日
マドリッド(スペイン)

浅井美穂・堀一繁・谷敬太・久保埜公二・
榊原圭太・辻井敬巨・武村裕之
[3.5](3,9)カルバゾロファンの6,6'位に置換
基を有する誘導体の合成と性質
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)

八嶋徹・谷敬太・堀一繁・久保埜公二・五
島健太・谷文都・榊原圭太・辻井敬巨
アミノアルコールで架橋した完全および部分
重なり型[3.3](3,9)カルバゾロファンの合成と
性質
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)

八嶋徹・谷敬太・堀一繁・久保埜公二・榊
原圭太・辻井敬巨
部分重なり型[3.3](3,9)カルバゾロファンを持つ
メタクリルエステルのラジカル重合
第64回高分子学会年次大会
2015年5月28日
札幌コンベンションセンター(北海道札幌
市)

浅井美穂・谷敬太・堀一繁・久保埜公二・
榊原圭太・辻井敬巨・武村裕之
[3.5](3,9)カルバゾロファン部位を持つメタ
クリルエステルのラジカル重合
第64回高分子学会年次大会
2015年5月28日
札幌コンベンションセンター(北海道札幌
市)

八嶋徹・谷敬太・堀一繁・久保埜公二・五
島健太・新名主輝男・榊原圭太・辻井敬巨
堅固な構造を有する[3.3](3,9)カルバゾロファ
ン誘導体の合成とポリマー化
第95回日本化学会春季年会
2015年3月28日
日本大学(千葉県船橋市)

八嶋徹・谷敬太・堀一繁・久保埜公二・五
島健太・新名主輝男・榊原圭太・
辻井敬巨
カルバゾロファンを有するアクリルアミド
誘導体のポリマー化
第25回基礎有機化学討論会
2014年9月7日
東北大学(宮城県仙台市)

Keita Tani
Carbazole Cyclophanes: Synthesis and
Application.
Invitation from De La Salle University
2013年8月2日
De La Salle University (Manila, Philippine),

Keita Tani, Haruka Kato, Kazushige Hori, Koji
Kubono, Hiroyuki Takemura, Keita Sakakibara,
Yoshinobu Tsujii
Synthesis and Properties of Partially Overlapped
[3.3](3,9)Carbazolophane-amide Derivatives
ISNA-15
2013年8月1日
台北(台湾)

Fuko Ogami, Naoya Sakata, Koji Kubono,
Kazushige Hori, Keita Tani
Synthesis and Properties of Triply Bridged
Carbazolophane Derivatives Having Aryl
Substituents at Bridge Moieties
ISNA-15
2013年7月31日
台北(台湾)

[産業財産権]

出願状況(計2件)
名称:カルバゾール誘導体、および有機発
光素子
発明者:宮崎栄吾、石井寛人、谷敬太、堀一
繁
権利者:同上
種類:特許
番号:特許願 2013-273376
出願年月日:平成25年12月27日
国内外の別:国内

名称:カルバゾール化合物、および有機発
光素子
発明者:宮崎栄吾、石井寛人、谷敬太、堀一
繁
権利者:同上
種類:特許
番号:特許願 2013-273385
出願年月日:平成25年12月27日
国内外の別:国内

取得状況(計1件)
名称:1-ニトロ3,6-置換カルバゾー
ル、その製造方法および1-アミノカルバゾ

ールの製造方法

発明者：谷敬太，堀一繁

権利者：同上

種類：特許

番号：特許第 5943325 号

出願年月日：平成 25 年 10 月 15 日

取得年月日：平成 28 年 6 月 3 日

国内外の別：国内

〔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

久保埜 公二 (KUBONO KOJI)

大阪教育大学・教育学部・教授

研究者番号：00269531

森 直 (MORI TADASHI)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70311769