

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 9 日現在

機関番号：56101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K05710

研究課題名(和文)優れた蛍光特性を有するヘテロヘリセンの効率的合成法の開発

研究課題名(英文)Development of facile synthesis of fluorescent heterohelicenes

研究代表者

大谷 卓 (OTANI, Takashi)

阿南工業高等専門学校・創造技術工学科・准教授

研究者番号：70339109

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：芳香環がオルト位で縮環したらせん状の非平面多環式芳香族化合物であるヘリセンの合成には一般に多段階を要し、蛍光量子収率も低いことが課題であった。本研究では市販品で入手が容易な出発物質を用いて、ハロゲン化した含窒素複素環への芳香族求核置換反応、あるいは Buchwald-Hartwig アミノ化によってアザヘリセン前駆体を合成した後、系中で調製した超原子価ヨウ素を用いて連続的な N-H/C-H カップリングを行うことで、優れた蛍光特性と円偏光発光特性を有するポリアザ[5]-[9]ヘリセンの合成に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ヘリセンは芳香環がオルト位で縮環したらせん状の非平面多環式芳香族化合物であり、末端同士の立体反発によるキラリティーを有することから、新しい有機材料としての応用が期待されている。しかし、ヘリセンの合成には一般に多段階を要し、蛍光量子収率も低いことが課題であった。本研究では市販品で入手可能な出発物質を用いて、わずか2工程で対称ポリアザ[5]-[9]ヘリセンを合成した。それらの光物性を評価したところ非常に高い量子収率、あるいは円偏光発光特性を示した。本合成を応用することにより、さらに優れた円偏光発光特性を有する材料の開発へ応用できることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：Helicenes are a class of ortho-fused aromatic rings that have been pursued due to their stable chiral helical structures. By virtue of the curved pi-electron system, optically active helicenes exhibit circularly polarized luminescence (CPL) properties in addition to strong circular dichroism (CD) and extremely high optical rotation. Although general helicenes are less fluorescent (e.g. the quantum yield of parent [7]helicene is only 0.02), fluorescent helicenes have been developed by the substitution of benzene rings into heterocycles and/or nonhexagonal rings. We have developed a two- or three-step synthesis of polyaza[5]-[9]helicenes by consecutive N-H coupling with a hypervalent iodine reagent. We further evaluated their photophysical properties, and circularly polarized luminescence properties and found that ϕ_{lum} values increase with the number of fused rings up to 2.7×10^{-2} , which is the highest value among [9]helicenes.

研究分野：有機化学

キーワード：ヘリセン アザヘリセン 円偏光発光 超原子価ヨウ素

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

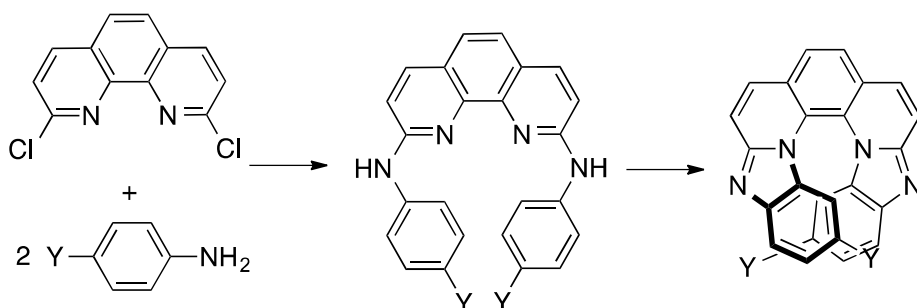
ヘリセンとはベンゼンやそれ以外の芳香族化合物がオルト位で縮環してできあがるらせん状にねじれた非平面多芳香族化合物である。ヘリセンは、その美しい構造や非平面拡張電子系に由来する特異な物性に興味を持たれ、これまでに多くの研究が行われている。ヘリセンはらせん状の骨格構造に由来するキラリティーを有する。キラルヘリセンは不斉配位子(総説: *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 15263)として用いられるだけでなく、非常に大きな円二色性(CD)や旋光性を示すことから、円偏光発光材料として次世代の光通信技術や3Dディスプレイへの応用も見込まれている。ヘリセン骨格に窒素原子を導入したヘテロヘリセンは円偏光発光材料に加えて、その窒素原子に由来する酸応答性を兼ね備えたn型有機電子材料としての応用が期待できる。しかし、ヘテロヘリセンはヘリセンより反応性が高いため、その合成法は限られ多工程を要するものが多かった。容易に合成可能で、有機光学材料や有機電子材料となるヘテロヘリセンの開発が求められていた。

2. 研究の目的

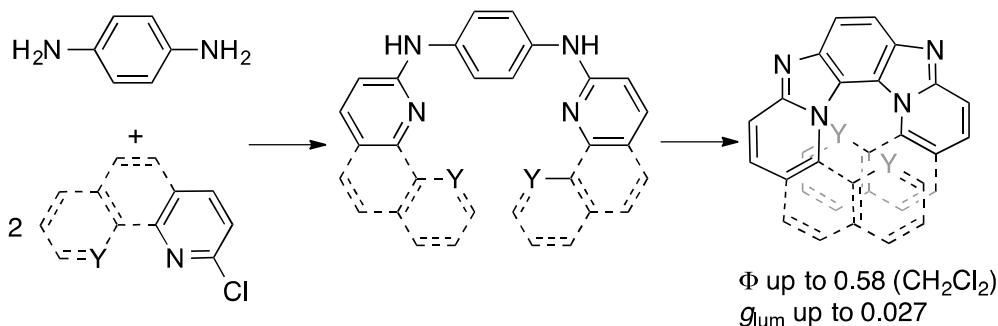
筆者らはこれまでに超原子価ヨウ素試薬による酸化的N-H/C-Hカップリング反応を開発していた。この反応をダブル環化反応に展開すると、市販品からわずか2工程で高次のヘテロヘリセンを構築できる。さらに本反応は、原理的にヘリセンの縮環数を任意に拡張可能であり、多様なヘテロ元素や官能基をヘリセン骨格に導入することが期待できる。本研究では、高次ヘテロヘリセンの簡便・大量合成法を開発し、多種多様な高次ヘリセン誘導体の創製と物性調査、優れた円偏光発光材料の創出へ向けた高次ヘリセンのキロプティカル特性評価を主な研究目的とした。

3. 研究の方法

(1) 市販品である2,9-ジクロロ-1,10-フェナントロリンとアニリン誘導体を反応させ2,9-ビス(アリールアミノ)-1,10-フェナントロリンとした後、mCPBAと4-メトキシヨードベンゼンから系中で発生させた超原子価ヨウ素試薬を作用することにより6-5-6-6-6-5-6縮環を持つテトラアザ[7]ヘリセンを合成した。



(2) 第2の合成法では、p-フェニレンジアミンと2当量の2-クロロピリジン、2-クロロキノリン、あるいは2-クロロ-1,10-フェナントロリンを反応させることにより、環化前駆体として、上の(1)の脱水素環化反応の条件に付すことで、対称な[5], [7], [9]-ヘリセンを合成した。



(3) (2)の応用として、p-フェニレンジアミンに順次異なる2-クロロピリジン誘導体をカップリングさせた後、脱水素環化反応を行い、非対称な[7],[8]-ヘリセンの合成した。

このようにして得たポリアザヘリセンの光物性、結晶構造、光学分割したキラルヘリセンの円偏光発光特性などを評価し、簡単な理論計算も行った。

4. 研究成果

(1)の合成法を用いることにより市販の試薬から、わずか2工程で窒素原子を4つ有する七環式アザヘリセンを合成できることを明らかにした。本手法では、最初の反応に用いるアニリン誘導体を選ぶことにより、様々な含窒素ヘリセンの合成が可能であり、最初の研究では5種類のヘリセンの合成を達成した。多工程を要していた従来法と比較し、遷移金属錯体を用いずにわずか2工程で七環式ヘリセンの合成を達成したことは特筆すべき点である。

さらに、得られたヘリセンの固体構造をX線単結晶構造解析により決定し、ヘリセン骨格の中心部は大きくねじれ、両端はほぼ平面構造を有する特異な構造をとることを明らかにした。得られた生成物は右巻き(P体)と左巻き(M体)の1:1のラセミ体であるが、市販の光学活性カラムを用いることにより、1回に50 mg程度を分離することが可能であり、それぞれの化合物が、逆符号の円偏光二色性吸収・円偏光発光を示すことを明らかにした。

また、右巻きと左巻きのヘリセンは、加熱によって互いに変換する可能性があるが、今回合成したヘリセンはらせん構造が熱的に安定であることもわかった。そしてこのヘリセンは、円偏光発光材料としての応用に必要な高い発光特性(蛍光量子収率)と円偏光発光異方性因子(g値)の両方の物性を併せ持ち、これまでに報告された七環式ヘリセンの中で”最も大きい蛍光量子収率と極めて大きいg値”を達成した。

(2)の合成法により、入手が容易なp-フェニレンジアミンを出発物質として含窒素複素環塩化物への芳香族求核置換反応、あるいはBuchwald-Hartwigアミノ化によってアザヘリセン前駆体を合成した後、系中で調製した超原子価ヨウ素を用いて連続的なN-H/C-Hカップリングを行うことで、市販試薬からわずか2工程でポリアザ[5]、[7]、[9]ヘリセンを得た。テトラアザ[7]ヘリセンの蛍光量子収率は最大58%に達し、円偏光発光特性(CPL)は有機化合物の中で高い値を示すことを明らかにした。

(3)の合成法により、Buchwald-Hartwigアミノ化反応を段階的に行うことで、異なる環を導入した後、環化反応を行う非対称型の3工程合成法も確立し、合計6種の縮環数や縮環様式の異なるポリアザ[7]-及び[8]ヘリセンを合成した。円偏光発光の異方性因子(g_{lum} 値)はヘリセンの縮環数に大きく依存して、環数の増加と共にその値は大きくなり、[9]ヘリセンでは 2.7×10^{-2} に達した。一方、蛍光発光波長は環数や導入された窒素原子の数により大きく影響されることを明らかにした。有機分子が発する大きな g_{lum} 値の円偏光では青色が多く、本研究で観測された緑色は珍しいことも特筆すべき点である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

| | |
|---|---------------------------|
| 1. 著者名 Otani Takashi, Sasayama Takuma, Iwashimizu Chisaki, Kanyiva Kyalo Stephen, Kawai Hidetoshi, Shibata Takanori | 4. 巻 56 |
| 2. 論文標題 Short-step synthesis and chiroptical properties of polyaza[5][9]helicenes with blue to green-colour emission | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Chemical Communications | 6. 最初と最後の頁 4484 - 4487 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d0cc01194k | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|---|---------------------------|
| 1. 著者名 Takashi Otani, Ami Tsuyuki, Taiki Iwachi, Satoshi Someya, Kotaro Tatenno, Hidetoshi Kawai, Takao Saito, Kyalo Stephen Kanyiva, Takanori Shibata | 4. 巻 56 |
| 2. 論文標題 Facile Two-Step Synthesis of 1,10-Phenanthroline-Derived Polyaza[7]helicenes with High Fluorescence and CPL Efficiency | 5. 発行年 2017年 |
| 3. 雑誌名 Angewandte Chemie, International Edition | 6. 最初と最後の頁 3906 - 3910 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/anie.201700507 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 2件/うち国際学会 4件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 Takashi Otani |
| 2. 発表標題 Facile two-step synthesis of highly fluorescent polyaza[7]helicenes |
| 3. 学会等名 26th International Society of Heterocyclic Chemistry (ISHC) Congress (国際学会) |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 大谷 卓・露木亜美・岩地大輝・染谷 聡・館野航太郎・河合英敏・齊藤隆夫・カニヴァ ステイヴィン キャロ・柴田高範 |
| 2. 発表標題 2段階合成法によるらせん不斉を有するポリアザ[7]ヘリセンの合成と光物性評価 |
| 3. 学会等名 第47回複素環化学討論会 |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Takashi Otani |
| 2. 発表標題 Two-Step Synthesis of 1,10-Phenanthroline-Derived Polyaza-[7]helicenes |
| 3. 学会等名 International Congress on Pure & Applied Chemistry (ICPAC) 2018 (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 岩清水千咲・馬場拓充・大谷卓・カニヴァステイヴィンキャロ・柴田高範 |
| 2. 発表標題 p-フェニレンジアミンを出発物質としたポリアザ[7]ならびに[9]ヘリセンの簡便合成と評価 |
| 3. 学会等名 日本化学会第98春季年会2018 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Takashi Otani |
| 2. 発表標題 Highly Fluorescent Aza[7]helicenes: Facile Synthesis, Structures and Optical Properties |
| 3. 学会等名 International Symposium on Pure and Applied Chemistry (ISPAC 2016) (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2016年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Ami Tsuyuki, Takashi Otani, Taiki Iwachi, Satoshi Someya, Kotaro Tateno, HidetoShi Kawai, Takao Saito, Kyalo Stephen Kanyiva, Takanori Shibata |
| 2. 発表標題 Convenient Synthesis of Azahelicenes by Using Hypervalent Iodine Reagent and Evaluation of Their Physical Properties |
| 3. 学会等名 15th Symposium on Chemical Approaches to Chirality (国際学会) |
| 4. 発表年 2016年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 露木亜美・大谷 卓・岩地大輝・染谷 聡・館野航太郎・河合英敏・齊藤隆夫・カニヴァ ステイヴィン キャロ・柴田高範 |
| 2. 発表標題 連続的 N-H/C-H カップリングによる効率的なアザヘリセンの合成と評価 |
| 3. 学会等名 日本化学会 第97春季年会 (2017) |
| 4. 発表年 2017年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

| |
|--|
| <p>高い発光性を示すヘリセンの迅速的合成 https://www.chem-station.com/blog/2017/09/azahelicenes.html 本校教員らの研究成果がドイツ化学会誌に掲載 http://www.anan-nct.ac.jp/notifications/1990/ 市販品試薬からわずか2工程、らせん状低分子有機化合物の合成法を開発 https://www.waseda.jp/top/news/52473 本校教員らの研究成果がドイツ化学会誌に掲載 http://www01.anan-nct.ac.jp/archives/23137</p> |
|--|

| | | |
|---------------------------|-----------------------|----|
| 6. 研究組織 | | |
| 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |