

令和 3 年 6 月 24 日現在

機関番号：32629

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05220

研究課題名(和文) アライン間の分子内連鎖反応を利用した一方向巻きヘテロヘリセン型ポリマーの合成

研究課題名(英文) Synthesis of heterohelicene polymers with one-handed helical structure by intramolecular chain reaction between arynes

研究代表者

横山 明弘 (Yokoyama, Akihiro)

成蹊大学・理工学部・教授

研究者番号：50343637

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：モデル化合物に塩基を反応させ、アラインの発生と分子内反応の検討を行った。塩基としてカリウムヘキサメチルジシラジドやリチウムヘキサメチルジシラジド、n-ブチルリチウム、t-ブチルリチウムを用いた反応を検討した。その結果、いずれも目的の分子内反応が進行した化合物は得られず、転位した副生成物や、アミドが切断された副生成物が得られた。そこで一方向巻きのヘテロヘリセン型オリゴマーを別途合成し、溶液中における紫外・可視吸収スペクトルや発光スペクトルを測定した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により明らかとなったアラインとアミド結合の分子内反応は、分子内にアミド結合を有する芳香環に発生させたアラインを利用する今後の研究に役立つと思われる。また本研究で開発した一方向巻きヘテロヘリセン型オリゴマーの合成方法は、ヘテロヘリセンの新たな合成方法として学術的な価値が高い。さらに本研究で明らかにしたヘテロヘリセンの立体構造や紫外・可視光吸収や蛍光発光などの物性は、ヘリセン類似体の研究に大きく寄与すると思われる。

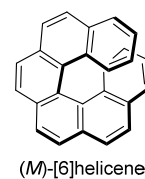
研究成果の概要(英文)：The formation and intramolecular reaction of the arynes were studied by using the reaction of the model compounds and bases. The model reaction was carried out using potassium hexamethyldisilazide, lithium hexamethyldisilazide, n-butyllithium, and t-butyllithium as bases. In these reactions, the desired intramolecular reaction did not proceed, but the rearrangement reaction and the cleavage of amide linkages occurred as side reactions. Next, heterohelicene oligomers with one-handed helical structure were synthesized and their absorption and photoluminescence spectra were studied.

研究分野：有機化学・高分子化学

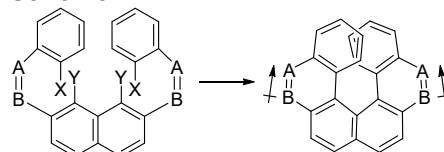
キーワード：アライン アミド

1. 研究開始当初の背景

ベンゼンがオルト位で縮環した化合物であるヘリセン (右図) や、そのベンゼン環の炭素原子の一部がヘテロ原子で置き換わったヘテロヘリセンは、ねじれた π 共役系に由来するユニークな光学特性や電気的特性を示す。これらの合成には、これまでに光環化反応や Diels-Alder 反応、ビアリール化反応、Friedel-Crafts 反応、[2+2+2] 環化反応など様々な反応が用いられてきたが、いずれの場合も有機合成の手法を用い、複数の工程を経た逐次的方法によって合成されている。また、これまでに報告されたヘテロヘリセンの多くは、分子の中心に対称面を有する前駆体を用いて合成されている。その結果、得られるヘテロヘリセンの構造は C_2 対称を有するため、分子を構成するヘテロ原子によって発生する個々の双極子モーメントの配置も C_2 対称になり、らせん状には配列されない (スキーム 1)。

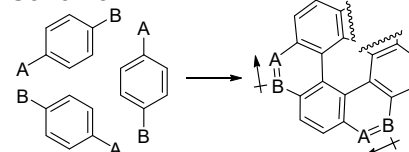


Scheme 1



ここでヘリセンおよびヘテロヘリセンは、2つの芳香環を二箇所直接あるいは連結ユニットを用いてつないだ梯子型 (ラダー型) 構造であることに着目すると、ヘリセン型あるいはヘテロヘリセン型のポリマーはラダーポリマーとみなすことができる。しかし現在までに高分子合成の手法を用いてそれらの化合物を合成したという報告はない。さらに AB 型モノマーの重合により得られるポリマーをラダー化して合成されたヘテロヘリセン型ポリマーは、極性官能基が分子鎖に沿って一方向に並ぶため、それぞれの極性官能基に由来する各々の双極子モーメントもらせん状に配列する (スキーム 2)。その結果、興味深い物性が発現すると期待される。

Scheme 2



本研究のように、重合を利用したヘテロヘリセン型ポリマーの合成や、ポリマーの分子内でアラインをアニオン重合させた報告は国内外を問わず存在しない。そのため、本研究は独自性や独創性が非常に高い。また、本研究で開発する手法は、他のベルト型オリゴマーやポリマーの合成に応用でき、さらに本研究で得られる化合物もその特異な形状から興味深い物性を示すと予想される。そのため、高分子合成化学の分野のみならず、有機合成化学や構造化学、材料科学の分野においても大きな波及効果が期待される。

2. 研究の目的

本研究の目的は、オリゴパラベンズアミドおよびポリパラベンズアミドに塩基を作用させてアラインを発生させ、それらのアライン間を結合させることによって一方向巻きへのヘテロヘリセン型のオリゴマーおよびポリマーを得る手法を開発することと、得られたオリゴマーおよびポリマーの物性を明らかにすることである。

まずオリゴパラベンズアミドおよびポリパラベンズアミドに塩基を作用させてベンゼン環をアラインにし、脱プロトン化された N-末端のアミノ酸ユニットが隣のアラインと反応してアミノ基とベンゼン環の間に結合を作る。その際に新たに発生したアニオンが隣のアラインと反応し、この反応が順次繰り返されることによってらせん状にラダー化され、クエンチ後にヘテロヘリセン型オリゴマーおよびポリマーを得るというものである。すなわちオリゴパラベンズアミドおよびポリパラベンズアミドの分子内で末端からアニオン重合を進行させて、ラダー化させることを目指している。さらに N-末端に嵩高い置換基を有するキラルなアミノ酸を導入することにより、アミノ酸ユニットとヘリセン骨格との立体的相互作用により、ヘテロヘリセンの巻き方向を制御できると期待した。

3. 研究の方法

(1) オリゴマーを用いた条件検討ならびにヘテロヘリセンの物性解明

まず、N-末端にアミノ酸ユニットと芳香環に臭素を有する 4-(アルキルアミノ)安息香酸のオリゴマーを合成し、それらを用いたモデル反応により、アラインを経由した分子内ビアリール化を進行させるための塩基や溶媒の種類ならびに反応温度を検討する。もし塩基によって原料のベンゼン環をアラインに変更することが困難な場合は、ベンゼン環の異なる位置に臭素を有するオリゴマーを用いてアラインへの変換を検討する。またベンゼン環が 4 個以上の生成物は一巻き以上のらせん構造になると予想されるため光学分割を行い、得られたエナンチオマーを用いてラセミ化速度や円偏光発光、非線形光学効果などの光学特性を調べるとともに、理論計算によって構造と物性の関係を明らかにする。次に N-末端に導入する光学活性アミノ酸の種類を変えて同様の反応を行い、選択的に片方巻きへのヘテロヘリセンを与えるアミノ酸ユニットを明らかにする。さらに、アミド窒素原子上の側鎖としてパラメトキシベンジル基を有するヘリセン誘

導体を合成し、トリフルオロ酢酸で処理してパラメトキシベンジル基を除去した後にオキシ塩化リンを作用させることによって芳香族化し、その光学特性を調べる。以上で得られた生成物は、単結晶化後に X 線構造解析を行い、構造的特徴を明らかにする。

(2) 末端にアミノ酸ユニットを有するポリパラベンズアミドの合成

横澤らが開発した連鎖縮合重合法を利用して、塩基であるリチウムヘキサメチルジシラジドおよびアミノ基を保護した開始剤の存在下で重合を行い、保護基の種類や重合温度、モノマーの脱離基の種類、脱保護の方法を検討し、目的とするポリマーを合成する。得られたポリマーは NMR や GPC の他に MALDI-TOF MS で分析することによって末端構造を確認する。

(3) ポリパラベンズアミドからヘテロヘリセン型ポリマーへの変換

上記の(2)で合成したポリマーに対して、上記の(1)で最適化した反応条件を適用し、ポリパラベンズアミドをヘテロヘリセン型ポリマーへ変換する。生成物の分子構造は NMR や質量分析による解析の他に、CD スペクトルを測定することにより、ヘリセン型構造の確認と巻き方向の制御の確認を行う。さらに得られたポリマーの円偏光発光や非線形光学効果などの光学特性を調べる。

4. 研究成果

まずモデル化合物として、末端にアミノ酸ユニットと芳香環に臭素を有する 4-アミノベンズアミドの合成を検討した。当初、保護基を導入したアミノ酸ユニットと 4-アミノベンズアミドユニットとの縮合反応によりモデル化合物を合成しようとした。しかし、縮合反応や *N*-アルキル化の際に起こる副反応のために、目的物を得ることが出来なかった。そこでアミノ酸ユニットの代わりにアジドを有するカルボン酸を 4-アミノベンズアミドユニットと縮合し、その後アジドを還元し、得られたアミノ基にアルキル基を導入することにより、目的とするモデル化合物を合成した。

次にこのモデル化合物に塩基を反応させて、アラインの発生と分子内反応の検討を行った。テトラヒドロフラン中、モデル化合物に塩基としてカリウムヘキサメチルジシラジドやリチウムヘキサメチルジシラジド、*n*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウムを作用させた反応において、反応温度や塩基の当量などを検討した。その結果、いずれの反応条件においても、目的とする分子内反応によって生成する化合物は得られず、転位反応により生じた副生成物や、アミド結合が切断されて生じた副生成物などが得られた。一方、モデル化合物のベンゼン環がアラインに変換されていることを確認するために、フランを共存させてモデル化合物と塩基を反応させた。その結果、モデル化合物のベンゼン環とフランが[4+2]付加環化した生成物が得られた。このことから、モデル化合物のベンゼン環と塩基との反応によってアラインが発生していることを確認できた。

そこで一方巻き型のヘテロヘリセン型オリゴマーを別途合成し、その物性の解明を目指した。まずヨウ素とメチル基を有する 4-アミノ安息香酸の 2 量体をモデル化合物として合成し、その分子内ビアリール化を検討した。その結果、高収率で目的物が得られる反応条件を見出した。次に本研究の目的物の一つである [7]ヘリセン類似体を合成するために 4-アミノ安息香酸の直鎖 3 量体を合成し、[7]ヘリセン類似体への変換を検討した。その結果、目的物を得ることはできず、副生成物として環状物が得られることを明らかにした。この副生成物の構造は、最終的に単結晶 X 線構造解析により明らかにした。そこで環状物の生成を抑えるために、末端のベンゼン環にメチル基を導入した直鎖 3 量体を合成し、その分子内ビアリール化を行ったところ、低収率ながら目的とする [7]ヘリセン類似体を得ることができた。[7]ヘリセン類似体の構造は、核磁気共鳴スペクトルや質量分析スペクトルなどにより確認し、最終的には単結晶 X 線構造解析により確認した。

得られた [7]ヘリセン類似体の溶液中における紫外・可視吸収スペクトルや発光スペクトルを測定した。さらにラセミ体の [7]ヘリセン類似体をキラル HPLC カラムを用いて光学分割し、得られた片方巻きの [7]ヘリセン類似体の円二色性 (CD) スペクトルや円偏光発光 (CPL) スペクトルを測定した。これらのスペクトルと [7]ヘリセンや他の類似体のスペクトルを比較し、本研究で合成した [7]ヘリセン類似体の特徴を明らかにした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Yokoyama Akihiro, Ishii Arisa, Ohishi Tomoyuki, Kikkawa Shoko, Azumaya Isao	4. 巻 62
2. 論文標題 Synthesis of a coronene analogue containing an amide bond by Pd-mediated intramolecular C-C bond formation of 2-halogenated 4-(alkylamino)benzoic acid cyclic trimer	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Tetrahedron Letters	6. 最初と最後の頁 152704 ~ 152704
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.tetlet.2020.152704	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6件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 下田 寛貴、大石 智之、横山 明弘
2. 発表標題 4-アルキルアミノ安息香酸誘導体から合成した芳香族オリゴアミドのパラジウム触媒を用いた分子内結合形成による[7]ヘリセン類似体への変換
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤井 美帆、大石 智之、横山 明弘
2. 発表標題 臭素とメチル基を有するN-アルキルアミノ安息香酸の縮合による環化三量体の合成とコロネン類似体への変換を目指した分子内ビアリール化の検討
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 宇佐美 瑠乃、大石 智之、横山 明弘
2. 発表標題 ヘリセン類似体の合成を目指したナフタレンユニット間結合形成反応の検討
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石井亜梨沙・大石智之・横山明弘
2. 発表標題 臭素を有するp-(アルキルアミノ)安息香酸の環化三量体を用いたコロンン類似体の合成検討
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shunsuke Sekine, Tomoyuki Ohishi, Akihiro Yokoyama
2. 発表標題 Synthetic Study of Helicene Analogue via Aryne: Model Reactions
3. 学会等名 Polycondensation 2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Arisa Ishii, Tomoyuki Ohishi, Akihiro Yokoyama
2. 発表標題 Synthesis of Cyclic Trimer of Brominated p-(Alkylamino)benzoic Acid and Its Conversion to Coronene Analogue
3. 学会等名 Polycondensation 2018
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
研究 分担者	大石 智之 (Ohishi Tomoyuki) (80582973)	成蹊大学・理工学部・助教 (32629)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------