

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 22 日現在

機関番号：14403

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550033

研究課題名（和文） 新規な巨大カルバゾール集合体の合成と機能開発

 研究課題名（英文） Synthesis of Novel Macrocyclic Carbazole Derivatives and  
Their Application for Functional 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（和文）：種々のカルバゾロファン誘導体とその比較化合物となるモノマー体を合成した。それらの光物性、電気化学的挙動および構造を NMR、電子吸収、蛍光、および円二色性スペクトル、酸化還元電位測定、X 線結晶構造解析から検討し、カルバゾールの二量化によって発現する光および電子物性を明らかにした。

研究成果として、カルバゾロファン誘導体のドナー性はモノマー体よりも高いこと、部分重なり型カルバゾロファン誘導体には面不斉が存在することを初めて見出した。さらに、光学分割したエナンチオマーの絶対構造を決定することができた。

研究成果の概要（英文）：Various carbazolophane derivatives and their reference monomers have been synthesized. Their photophysical, chiroptical, electrochemical properties and structures are examined by NMR, electronic absorption, fluorescence, and circular dichroism spectra, redox potentials, and X-ray crystal structure analysis.

It is revealed that donor ability of carbazolophane derivatives is higher than that of the corresponding monomers. In particular, optical resolution of partially overlapped carbazolophanes can be achieved and their absolute configuration is determined.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2012 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
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、面不斉、エキシマー、  
ドナー-アクセプター、円二色性スペクトル

1. 研究開始当初の背景

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が有機 EL や太陽電池

などへの応用の観点から興味を持たれている。

申請者らが注目したカルバゾール(Cz)発色団は、その高分子体であるポリ(*N*-ビニルカルバゾール)(PVCz)が光電導性を示すことから、ドナー並びにホール輸送剤として多用されており、最近では Cz-アクセプター系は電荷分離可能な系であることから、太陽エネルギーの変換材料としても脚光を浴びている。さらに Cz 発色団は一般的に青色発光することから、有機 EL の青色発光材料やホスト材料としても注目されている機能性物質の一つである。

以上のような背景から、Cz 集合体および二量体の光、および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

Cz 誘導体は、‘ホール輸送’ と ‘発光’ に優れた機能性材料として有名である。本研究の目的は、次の二点に要約される。その一つは、Cz 発色団のカチオンラジカル状態並びに励起状態の電子物性をカルバゾロファン(カルバゾール系シクロファンの総称)ならびに、それらの集合体を用いて制御することにより、ホール輸送ならびに光物性を劇的に向上させた高機能性 Cz 誘導体を開発することである。もう一つは、堅固な構造の部分重なり型カルバゾロファンには面不斉が存在することを実証することであり、研究例の少ない不斉の発光を調べることである。

## 3. 研究の方法

Cz 系におけるカチオンラジカル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 Cz 環を複数の箇所であらゆる部分重なり型カルバゾロファンを合成する。部分重なり型カルバゾロファンには、面不斉が存在することを光学分割ならびに絶対構造を決定することにより実証する。次に、この面不斉が Cz 集合体の立体構造にどのような影響を与えるのかを各種吸収スペクトル、ならびに円二色性(CD)スペクトルから調べる。

## 3. 研究成果

図 1 に示した二架橋系[3.n](3,9)カルバゾロファン( $n = 2, 3$ )の合成を行い、部分重なり型と完全重なり型の立体異性体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーおよび再結晶操作により分離精製した。

部分重なり型 **1n** のシアンアミド体 ( $R = -CN$ ) とニトロスルホンアミド体 ( $R = -SO_2-o-NO_2C_6H_4$ ) をキラルカラムにより光学分割を行ったところ、いずれの部分重なり型カルバゾロファンも保持時間の異なる二成

分(F1 と F2)に分離できることがわかった。

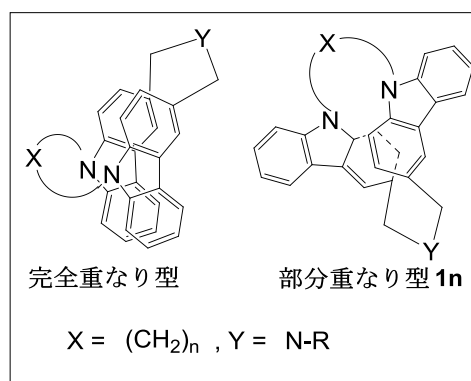


図1 3,9位架橋カルバゾロファン**1n**の構造式

これらの二成分の NMR, 融点などの物性はすべて等しい一方、CDスペクトルでは鏡像関係にあることから、F1 と F2 はエナンチオマーの関係にあることが分かった。

( $R = -CN$ )を代表例としてCDスペクトルを図 2 に示した。これから、分裂型のコットン効果であること、および  $\Delta \epsilon$  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。

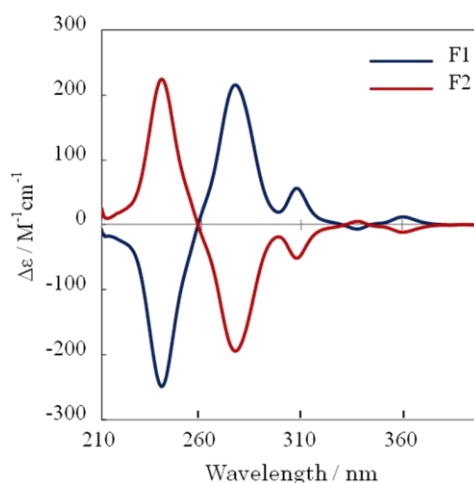


図 2 **13** ( $R = -CN$ ) の F1, F2 の THF 中における CD スペクトル

さらに、スルホンアミド体の F2 について単結晶が得られたので、X 線結晶構造解析を行った。その結果、F2 の立体配置は  $R_p$  であることが判明した。

以上のことから、部分重なり型を有するシアンアミドおよびニトロスルホンアミド架橋体の光学分割に成功したと判断した。

さらに、[3.3](3,9)カルバゾロファンのスルホンアミド体から対応するアミン体へ導き、1,4-ビス(ブロモメチル)ベンゼンと反応さ

せて **2** を得た。

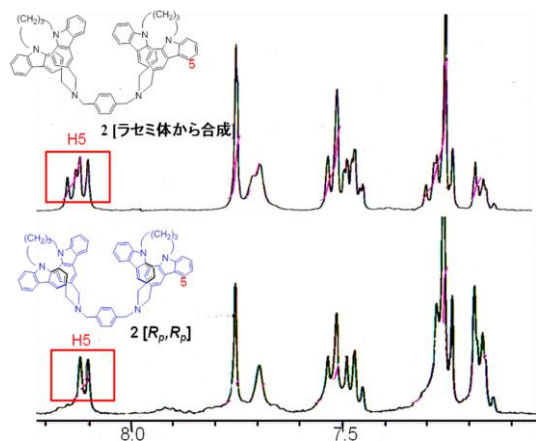
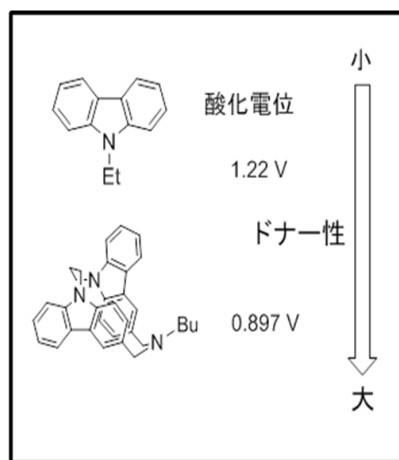


図3 **2** の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル

部分重なり型カルバゾロファンに存在する面不斉のため、アキラルなアミン体から合成した **2** には、キラルな dl 体とアキラルなメソ体の混合物が存在し、一方、キラルなアミン体 (*Rp*) から合成した **2** は、単一の立体構造であることが予想される。図3に示したNMRにおいて、最も低磁場側に現れる Cz 環の H5 プロトンが、キラルな dl 体とアキラルなメソ体の混合物では2種類のダブルレットとして、キラル体 [*Rp*, *Rp*] では1種類のダブルレットとして現れていることから、上記の予想の正しいことが実証されるとともに、面不斉がカルバゾロファン集合体の立体構造に影響を与えることがわかった。

次に、カルバゾロファンのドナー性を調べるため、サイクリックボルタンメトリーにより酸化還元電位を測定した。その結果、カルバゾロファン-ブチル体の酸化電位は *N*-エチルカルバゾールよりも低くなっており、カルバゾロファンのドナー性は高いことがわかった。



以上の結果から、モノマー部位が存在しない部分重なり型カルバゾロファンのみを構

成単位とする集合体を合成した場合、ラセミ体とエナンチオマーでは立体構造に差が生じると考えられ、それらの機能性に差が出る可能性は高いと言える。さらに、カルバゾロファンのドナー性はモノマーよりも高いことから、従来よりも低い電圧で高いホール輸送能を有するカルバゾール誘導体への展開が可能になったと考えられる。

#### 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 5 件)

- ① Di- $\mu_2$ -acetato-1:2 $\kappa^2$ O:O';2:3 $\kappa^2$ O:O'-bis{ $\mu_2$ -4,4'-dichloro-2,2'-[2,2-dimethyl-1,3-propanediyl-bis(nitrilomethylidyne)]diphenolato}-1:2 $\kappa^6$ O,N,N',O':O,O';2:3 $\kappa^6$ O,O':O,N,N',O-tricopper(II), Koji Kubono, Keita Tani, Kunihiko Yokoi, *Acta Crystallographica*, (査読有) **E68**, m1430- m1431 (2012), DOI :10.1107/S1600536812044315
- ② Synthesis, Photochromic, and Electrical Properties of Diarylethene Derivatives Having 9-Carbazolyl or 2-(1,3,4-Oxadiazolyl) Group as Carrier Mobilization Sites, K. Tani, K. Kubono, K. Hori, K. Shoji, G. Shiga, M. Yamamoto, T. Tsujioka, *Chem. Lett.*, (査読有) **40**, 1267-1268 (2011). DOI:10.1246/cl.2011.1267
- ③ 1,2-Bis[5-(9-ethyl-9H-carbazol-3-yl)-2-methylthiophen-3-yl]-3,3,4,4,5,5-hexafluorocyclopentene, K. Kubono, T. Synmyouzu, K. Goto, T. Tsujioka, K. Tani, *Acta Cryst.*, (査読有) E67, o2194 (2011), DOI:10.1107/S1600536811029539
- ④ Efficient carrier separation from a photochromic diarylethene layer, T. Tsujioka, M. Yamamoto, K. Shoji, K. Tani, *Photochem. Photobiol. Sci.*, (査読有) **9**, 157-161 (2010), DOI: 10.1039/B9PP00083F
- ⑤ Aqua[2,2',4,4'-tetrafluoro-6,6'-(piperazine-1,4-diyl)dimethylene]diphenolato]copper(II), K. Kubono, Y. Tsuno, K. Tani, K. Yokoi, *Acta Cryst.*, (査読有) **E66**, m1397-m1398 (2010), DOI: 10.1107/S1600536810040080

[学会発表] (計 15 件)

- ① 加藤陽香・大神風子・堀 一繁・久保埜公二・谷 敬太・榊原圭太・辻井敬亘・武村裕之  
アミド結合を有するカルバゾロファン誘

- 導体の構造と物性、日本化学会第 93 回春季年会、2013 年 3 月 23 日、立命館大学 (滋賀)
- ② 大神風子・加藤陽香・久保埜公二・堀一繁・谷 敬太  
フェニルアミンで架橋した 3 架橋系カルバゾロフエンの合成と性質、日本化学会第 93 回春季年会、2013 年 3 月 23 日、立命館大学 (滋賀)
- ③ 加藤陽香・大神風子・久保埜公二・堀一繁・谷敬太  
フェニルアミンで架橋した 3 架橋系カルバゾロフエンの合成と性質、第 23 会基礎有機化学討論会、2012 年 9 月 20 日、京都テルサ (京都)
- ④ 大神風子・加藤陽香・久保埜公二・堀一繁・谷 敬太・榎原圭太・辻井敬巨  
架橋部位に置換基を有する 3 架橋系カルバゾロファン誘導体の合成と性質、第 23 会基礎有機化学討論会、2012 年 9 月 20 日、京都テルサ (京都)
- ⑤ 大神風子・加藤陽香・久保埜公二・堀一繁・谷 敬太・戸田光信・森 直・井上佳久  
非対称架橋カルバゾロファン誘導体の光物性と光学分割、2012 年光化学討論会、2012 年 9 月 7 日、東京工業大学 (東京)
- ⑥ Haruka Kato, Fuko Ogami, Risa Imafuku, Kazushige Hori, Koji Kubono, Keita Tani, Yoshito Nakai, Tadashi Mori, Yoshihisa Inoue,  
Chiroptical Properties of Partially Overlapped [3.3](3,9) Carbazolophanes, XXIV IUPAC SYMPOSIUM ON PHOTOCHEMISTRY, 2012年7月17日、Coimbra University (ポルトガル)
- ⑦ Fuko Ogami, Haruka Kato, Kazushige Hori, Koji Kubono, Keita Tani,  
Synthesis and Photophysical Properties of Partially Overlapped [3.2](3,9)Carbazolophane Cyanamide Derivative, XXIV IUPAC SYMPOSIUM ON PHOTOCHEMISTRY, 2012年7月17日、Coimbra University (ポルトガル)
- ⑧ Keita Tani, Yu Arima, Koji Kubono, Kazushige Hori, Kenta Goto, Teruo Shinmyozu, Tadatsugu Yamaguchi, Tsuyoshi Tsujioka,  
Synthesis and Properties of Diaryl Ethene Derivatives Containing Carbazole Group as Hole Transport Moiety, XXIV IUPAC SYMPOSIUM ON PHOTOCHEMISTRY, 2012年7月17日、Coimbra University (ポルトガル)
- ⑨ 大神風子・加藤陽香・久保埜公二・堀一繁・谷敬太・仲井義人・森直・井上佳久、部分重なり型 [3. 2] (3, 9) カルバゾロファン誘導体の合成と光学分割、日本化学会第 92 春季年会、2012 年 3 月 26 日、慶応大学 (神奈川)
- ⑩ 加藤陽香・大神風子・今福理沙・堀一繁・久保埜公二・谷敬太・仲井義人・森直・井上佳久、[3. 3] (3, 9) カルバゾロファン誘導体の光学分割とその絶対構造、第 22 回基礎有機化学討論会、2011 年 9 月 22 日、つくば国際会議場 (茨城)
- ⑪ 加藤陽香・大神風子・今福理沙・堀一繁・久保埜公二・谷敬太・仲井義人・森直・井上佳久、[3. 3] (3, 9) カルバゾロファン誘導体の光学分割とそれらの性質、2011 年 9 月 7 日、宮崎市民プラザ (宮崎)
- ⑫ 今福理沙・谷 敬太・堀 一繁・久保埜公二・仲井義人・森 直・井上佳久、[3. 3] (3, 9) カルバゾロファン-スルホンアミド誘導体の光学分割とその性質、第 91 回日本化学会春季年会、2011 年 3 月 26 日、神奈川大学 (神奈川)
- ⑬ 山内清吾・田辺真奈・松岡秀人・谷敬太・山本雅英、カルバゾール二量体の励起三重項状態 (2) 二つの ESR 信号、2011 年 3 月 27 日、神奈川大学 (神奈川)
- ⑭ K. Tani, K. Hori, K. Kubono, H. Benten, H. Ohkita, S. Ito, and M. Yamamoto,  
Synthesis and properties of partially overlapped [3.3](3,9)carbazolophane-acceptor dyads, Pacificchem 2010, 2010年12月17日、Honolulu (アメリカ)
- ⑮ 木村雄一郎・石野 誠慈・堀 一繁・久保埜公二・辨天宏明・大北英生・伊藤紳三郎・山本雅英・谷 敬太、フェニル基を有する完全重なり型 [3. 3] (3, 9) カルバゾロフエンの合成と性質、第 21 回基礎有機化学討論会、2010 年 9 月 10 日、名古屋大学 (愛知)

〔図書〕（計 1 件）

- ① 谷 敬太, 久保埜公二, 辻岡 強, シーエムシー出版、フォトクロミズムの新展開と光メカニカル機能材料、2011 年、監修：入江正浩・関 隆広、第 1 章 8 キャリア移動部位を有するジアリールエテン誘導体のフォトクロミズムとその電気的特性、p61-67.

〔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

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