

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 28 日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550040

研究課題名(和文)カルバゾール等の複素環を高度に集積した多次元 共役系化合物の創製と物性

研究課題名(英文) Synthesis and properties of multi-dimensional pi-conjugated compounds composed of highly integrated heteroaromatics such as carbazole

研究代表者

中村 洋介 (Nakamura, Yosuke)

群馬大学・大学院理工学府・教授

研究者番号：60261864

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：カルバゾール二量体・三量体を系統的に合成し、連結位置やスペーサーの種類と諸物性の相関を明らかにした。カルバゾールとチオフェンを連結したオリゴマーを系統的に合成し、連結位置や芳香環の数と諸物性の相関を明らかにした。

カルバゾールの1,8位にエチニルカルバゾール部位を導入した非環状ホスト化合物を系統的に合成し、種々のアクセプター分子との錯形成について検討し、ホスト化合物の構造と会合定数の相関を明らかにした。カルバゾールとトリアゾールからなる大環状化合物の合成に成功し、その自己会合挙動や種々のアニオンとの錯形成能について明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Carbazole dimers and trimers were systematically synthesized, and the structure-property relationships, namely the effects of connecting positions and spacers on the properties were disclosed. Various oligomers composed of carbazole and thiophene were also systematically synthesized, and the effects of connecting positions and numbers of aromatics on the properties were elucidated.

Acyclic host compounds (molecular receptors) possessing ethynylcarbazole moieties at 1,8-positions of carbazole were systematically synthesized, and the complexation behavior with some acceptors was investigated. Conjugated macrocycles composed of carbazole and triazole moieties were successfully synthesized by click reactions, and their self-association and complexation with anions such as iodide ion were clarified.

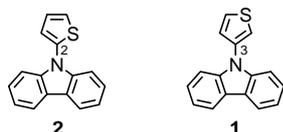
研究分野：構造有機化学

キーワード：複素環 カルバゾール チオフェン 光物性 共役 ドナー シクロファン ホスト

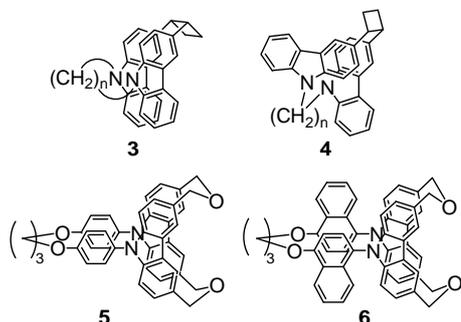
1. 研究開始当初の背景

カルバゾールやチオフェンは、電子供与性や特異な発光特性を示し、光機能性材料や導電性材料等への応用の観点から有用な複素環である。これまでに、これらの一方あるいは両者を複数個組み合わせたオリゴマーやポリマーの合成や物性に関しては様々な報告例がある。しかし、その最小基本ユニットとなる化合物(二量体, 三量体)において、置換(連結)位置やスペーサーの種類を“系統的に”変え、それらが化合物の共役系や光物理的性質, 電気化学的性質等に及ぼす効果を明らかにした例はない。

申請者らは、最近、カルバゾールの窒素原子上を3-チエニル基で置換した1ではカルバゾールの蛍光はあまり消光しないが、2-チエニル基で置換した2では著しく消光するという興味深い現象を見出した(*Heterocycles*, **78**, 1265 (2009))。一方、カルバゾールの2,7位を2-チエニル基で置換すると、蛍光が増大することが分かった。また、それぞれの化合物で電気化学的性質も大きく異なった。このように、カルバゾールとチオフェンを単純に組み合わせた化合物において、カルバゾール環における置換位置あるいはチオフェン環における置換位置の違いによって、その共役特性や諸物性が顕著に異なることが示された。



また、申請者らは、2つのカルバゾールが積層した構造のシクロファン(カルバゾロファン)を種々合成し、その重なりやカルバゾールの窒素原子上の芳香環の種類が光物理的性質に顕著に影響を及ぼすことを明らかにした(*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **82**, 860 (2009))。たとえば、2つのカルバゾール環がほぼ完全に重なっている3ではエキシマー蛍光が観測されたが、部分的に重なっている4ではモノマー蛍光が観測された。ベンゼン環を有する5は、カルバゾール由来のエキシマー蛍光だけでなく、エキシマー燐光を示す一方、ナフタレン環を有する6は、カルバゾール由来のエキシマー蛍光およびナフタレン由来のモノマー燐光を与えた。



これらの研究成果をさらに発展させて、カルバゾールやチオフェンなどの複素環を組み合わせた化合物を系統的に合成し、その物性を精査し、構造と物性の相関を明らかにすることは、より高機能な光機能性材料等の創製につながり、基礎化学だけでなく、材料化学の観点からも重要な意義を持ち、本研究を遂行するに至った。

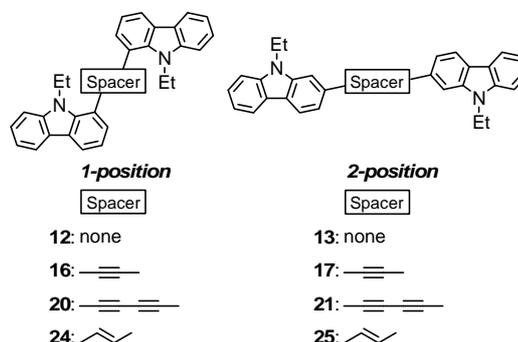
2. 研究の目的

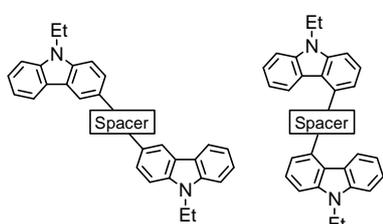
本研究においては、複数のカルバゾールやチオフェン等の複素環あるいはアントラセン等の芳香環を、種々の置換位置で、直接あるいは種々のスペーサー(エチニレン, ピニレン, フェニレン等)で連結した化合物を系統的に合成し、その構造と諸物性(電子的性質, 光物理的性質, 電気化学的性質等)を検討することにより、置換位置やスペーサーあるいは複素環(芳香環)の相対配置の相違が、分子の構造, 共役系や諸物性にどのように影響を及ぼすかを解明する。その知見に基づいて、より高性能な光機能性材料等として機能し得る、特異な構造を有する二次元および三次元共役系化合物を分子設計・創製することを主たる目的とする。

これらの化合物群のうち環状構造をもつものや2つの芳香環が積層した構造をもつものについては、環状あるいは非環状のホスト分子として利用し、種々のゲスト分子(アクセプター分子やフラーレンなど)との錯形成を検討する。錯形成に伴う物性(色, 蛍光発光など)の変化を検討し、センサーとしての機能を追求するとともに、錯体が単離可能な場合は、その構造や物性をホスト分子単体の場合と比較しつつ、明らかにし、新たな機能物質としての展開を図る。さらに、これらの化合物を利用して、ロタキサン等のインターロック化合物へと発展させる。

3. 研究の方法

(1) 2つのカルバゾールを、種々の置換位置で、直接あるいは種々のスペーサーで連結した化合物12-27を系統的に合成し、各種スペクトル測定によりその諸物性を検討した。





3-position

Spacer

14: none

18: —

22: — — —

26:

4-position

Spacer

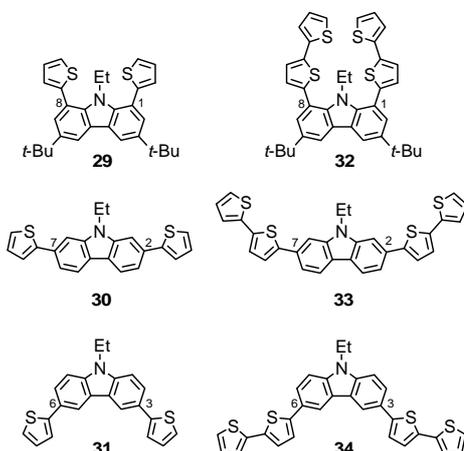
15: none

19: —

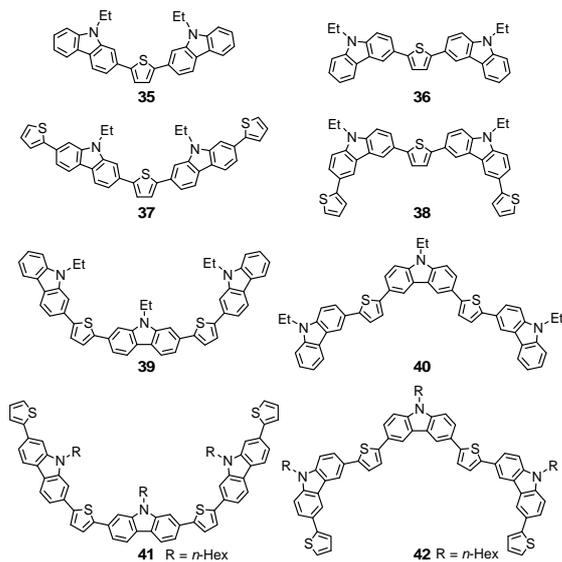
23: — — —

27:

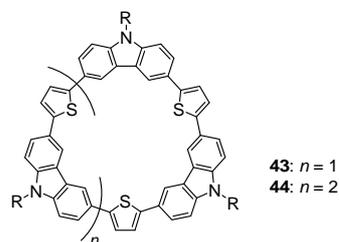
(2) カルバゾールの種々の位置をチオフェンまたはピチオフェンで置換した 29–34 を系統的に合成し、各種スペクトル測定によりその諸物性を検討した。



(3) カルバゾールとチオフェンを交互に連結したオリゴマー 35–42 を系統的に合成し、各種スペクトル測定によりその諸物性を検討した。



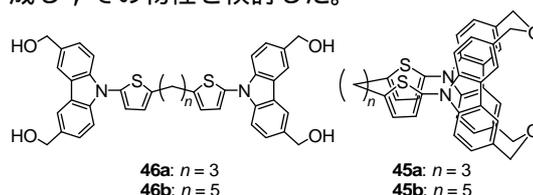
さらにカルバゾールとチオフェンを交互に連結した環状オリゴマー 43–44 を合成し、その物性を非環状オリゴマーと比較した。



43: $n = 1$

44: $n = 2$

(4) 2つの *N*-チエニルカルバゾール部位を積層させたシクロファン 45a,b を 46a,b から合成し、その物性を検討した。



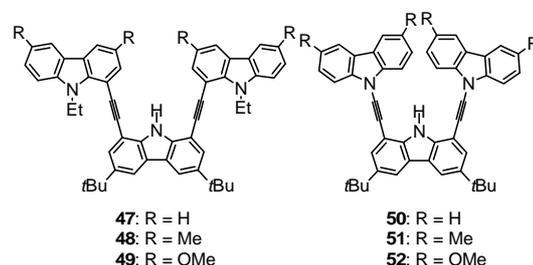
46a: $n = 3$

46b: $n = 5$

45a: $n = 3$

45b: $n = 5$

(5) カルバゾールの 1,8 位にエチニルカルバゾール部位を導入した非環状ホスト分子 47–53 を系統的に合成し、TENF 等のアクセプター分子との錯形成挙動について各種スペクトル測定により検討した。



47: R = H

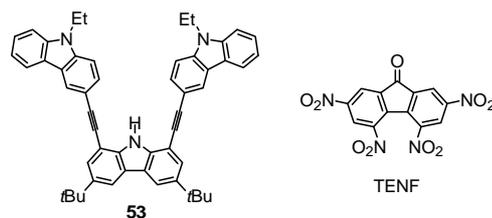
48: R = Me

49: R = OMe

50: R = H

51: R = Me

52: R = OMe



4. 研究成果

(1) 吸収スペクトルの最長極大吸収波長 (λ_{\max}) または吸収端波長 (λ_{end}) について、まず連結位置に着目すると、 λ_{\max} や λ_{end} は、直接連結した 12–15 を除き、3 位で連結した化合物、2 位で連結した化合物、1 位または 4 位で連結した化合物の順に長波長シフトした。すなわち、1 位および 4 位連結によるカルバゾールの共役系の拡張は、2 位および 3 位連結の場合よりも有効であることを示している。次に、スペーサーに注目すると、スペーサーを導入した 16–27 の λ_{\max} は対応する 12–15 よりも長波長シフトし、スペーサーが共役の拡張をもたらした。また、プタジニレンを有する 20–23 の λ_{\max} はエチニレンを有する 16–19 よりもさらに長波長側シフトし、スペーサーの伸長によって、さらなる共役系の拡張を示した。エチニレンを有する 24–27 の λ_{end} はエチニレンを有する 16–19 よりも長

波長シフトし、エチニレンはエチニレンよりも共役の拡張に有効であることが示された。

12-27 の蛍光波長 (λ_{em}) においても、吸収スペクトルにおける λ_{max} や λ_{end} と同様の傾向が得られた。また、蛍光量子収率 (ϕ_f) に関して、カルバゾールの連結位置やスペーサーの有無によって顕著な違いが観測された。まず、スペーサーの違いと ϕ_f の関係に関して、エチニレンを有する 16-19 の ϕ_f は、対応する 12-15 に比べて同程度もしくは向上した。一方、ブタジニレンを有する 20-23 の ϕ_f は、対応する 16-19 に比べて大きく低下した。エチニレンを有する 24-27 の ϕ_f は、エチニレンを有する 16-19 と同程度であり、エチニレンとエチニレンが ϕ_f に与える効果はほぼ同程度であることが分かった。興味深いことに、13, 17 の ϕ_f は 0.8 以上であり、*N*-エチルカルバゾール ($\phi_f = 0.43$) の約 2 倍となった。この結果は、2 位での連結が他の位置での連結よりも ϕ_f の向上に有効であることを示唆している。

12-27 の電気化学的特性をジクロロメタン中、CV により検討した。第一酸化電位 (E_{pa}^1) から判断すると、連結位置に関して、いずれのスペーサーにおいても 3 位で連結した化合物が最も高いドナー性を示した。これは窒素原子に対してパラ位で連結していることに起因する。また、スペーサーに注目すると、エチニレンを有する 17-19 のドナー性は、対応する 13-15 に比べて低下した。これは、カルバゾール同士の距離が隔たって相互作用が低下したこと、およびエチニレンの電子求引効果に由来すると考えられる。一方、1 位をエチニレンで連結した 16 のドナー性は 12 に比べて向上した (E_{pa}^1 : 12: +0.87 V, 16: +0.77 V)。この結果は、エチニレンの挿入により立体障害が解消され、カルバゾール同士が有効に相互作用していることを示している。ブタジニレンを有する 20-23 のドナー性は、対応する 16-19 に比べて低下した。これは、前述のエチニレンの効果に起因している。対照的にエチニレンを有する 24-27 のドナー性は、12-15 に比べて向上していた。すなわち、エチニレンはドナー性の向上に有効なスペーサーであると言える。

(2) 吸収スペクトルについて、まず 1,8 位に置換した 29 は *N*-エチルカルバゾールと類似のスペクトルを与えた。これは、*N*-エチル基との立体障害のために、1,8 位のチオフェン環とカルバゾールがほぼ直交し、その共役が阻害されているためと考えられる。一方、2,7 位に置換した 30 と 3,6 位に置換した 31 は *N*-エチルカルバゾールとは異なる波形を示し、また長波長シフトしたスペクトルを与え、共役系が変化していることが分かった。特に、30 ではより長波長シフトしており、2,7 位での置換により共役系が拡張することが分かった。また、蛍光スペクトルにおいても、吸収スペクトルと同様の傾向が認められた。

蛍光量子収率 (ϕ_f) においても顕著な置換位置の効果が見出された。すなわち、29 と 31 の ϕ_f は *N*-エチルカルバゾールと比べて (2 ほどではないものの) 低下したが、2,7 位に置換した 30 の ϕ_f は上昇し ($\phi_f = 0.61$)、2,7 置換によりカルバゾールの発光効率がさらに向上することが分かった。この結果は、カルバゾール二量体での結果と対応している。

電気化学的性質も置換位置に大きく依存した。2 と 29-31 はいずれも、カルバゾールの酸化に由来する酸化還元波を与えた。2 や 29 はチオフェンが置換していない比較化合物とほぼ同じ酸化電位 (E_{pa}) を与えた。これは、チオフェン環とカルバゾールがほぼ直交しているためと考えられる。一方、3,6 位に置換した 31 は最も低い E_{pa} を与え、ドナー性が最も高いことが分かった。すなわち、3,6 位での置換により、カルバゾールのドナー性が向上することが分かった。この結果も、カルバゾール二量体での結果と対応している。

さらに、カルバゾールにピチオフェンが置換した 32-34 の吸収スペクトルは、対応する 29-31 と比較して、チオフェンユニットの増加により、いずれも長波長シフトしている。32-34 の中では、2,7 位に置換した 33 が最も長波長シフトしている。また、 ϕ_f に関して、33 の ϕ_f は 30 に比べてやや低下しているものの、32-34 の中では最も高い。一方、32-34 の酸化電位は、対応する 29-31 より低下し、チオフェンからピチオフェンへの伸長によりドナー性が向上した。32-34 の中では、3,6 位に置換した 34 が最もドナー性が高い。ピチオフェンが置換した 32-34 における諸物性の傾向は、チオフェンが置換した 29-31 の傾向と本質的には同様といえる。

(3) 吸収スペクトルにおける λ_{max} は、2,7 位で連結したオリゴマー 35, 37, 39, 41 の方が、対応する 3,6 位で連結したオリゴマー 36, 38, 40, 42 に比べていずれも長波長側に位置していた。さらに 2,7 位で連結した場合は 35, 37, 39, 41 の順に λ_{max} の長波長シフトを示したが、3,6 位で連結した場合は 38 以降で短波長シフトを示した。すなわち、カルバゾールの 2,7 位での連結が共役系の拡張に有効であることが明確に示された。蛍光スペクトルにおいても、35, 37, 39, 41 の λ_{em} は、対応する 36, 38, 40, 42 よりも長波長シフトしていた。また、 ϕ_f に注目すると、2,7 位で連結したオリゴマー 35, 37, 39, 41 の ϕ_f は 0.50-0.74 といずれも高い値であるのに対して、3,6 位で連結したオリゴマーの ϕ_f は 36, 38 から 40, 42 へと構造を伸張させることで 0.7 程度から 0.3 程度に大きく低下した。

電気化学的特性を CV により検討したところ、3,6 位で連結したオリゴマー 36, 38, 40, 42 が、対応する 2,7 位で連結したオリゴマー 35, 37, 39, 41 に比べていずれも低い E_{pa} を与え、3,6 位での連結がドナー性の向上に有効であることが明らかになった。さらに、35, 37, 39

または 38, 40 へと構造を伸張させることで E_{pa} は低電位シフトした。しかしながら, 36 と 38, 39 と 41, 40 と 42 の E_{pa} はそれぞれほぼ同じ値であり, 末端のチオフェンがドナー性の向上にほとんど関与していないことが示唆された。また, 3,6 位で連結したオリゴマーは 40 を除いて可逆的な第一酸化波を与えたが, 2,7 位で連結したオリゴマーは 35 のみが可逆的な第一酸化波を与えた。すなわち, 3,6 位での連結が一般に高い電気化学的安定性をもたらすことが示された。

このように, 交互連結オリゴマー-35-42 においても,(2)で述べたチエニルカルバゾール 30, 31 の場合と同様の傾向が認められた。

環状オリゴマー-43, 44 の吸収スペクトルにおいて, そのショルダーピークが, 43 と同数のカルバゾールユニットを有し置換位置が同じ非環状オリゴマー-40, 42 よりも 30 nm 程度長波長側に観測された (40: 385 nm, 42: 380 nm, 43: 415 nm, 44: 410 nm)。この結果は, 大環状構造に起因する共役系の拡張と考えられる。ただし, 2,7 位で連結したオリゴマーほど長波長シフトしておらず, 3,6 位で連結したオリゴマーの有効共役長が短いことが明らかとなった。蛍光スペクトルにおいても 43, 44 の λ_{em} は 40, 42 よりも長波長シフトしていた (43: 437 nm, 44: 437 nm)。また, Φ_f に注目すると, 43, 44 の Φ_f は 35-42 よりも低い値を示した (43: 0.10, 44: 0.27)。

43, 44 の電気化学的特性を CV および DPV により検討したところ, 43, 44 の酸化波は複数のピークを与えた。43, 44 の E_{pa} は 40, 42 よりも 60-150 mV 低電位シフトしており, 大環状構造とすることでドナー性が向上した (43: +0.16 V, 44: +0.10 V)。また, 44 の E_{pa} は 43 よりも約 60 mV 低電位側に観測された。

(4) シクロファン 45a,b の ^1H NMR において, 芳香族部位のプロトンピークは対応する 46a,b と比べて高磁場側に観測され, 45a,b の芳香環同士が十分重なっていることが示唆された。45a,b のジクロロメタン中の吸収スペクトルにおいては, 46a,b などと比較して波形のブロード化が観測された。これは, 基底状態で 45a,b のチエニルカルバゾールの間に渡環相互作用が働いていることを示している。さらに, 45a,b の蛍光スペクトルにおいては, 500 nm にまで達する極めてブロードなエキシマ的な発光が観測された。また CV により, 45a においては *N*-(2-チエニル)カルバゾールモノマーと比べて, ドナー性と電気化学的安定性の向上が観測され, 先述の渡環相互作用の存在を強く支持している。

(5) 各ホスト分子と TENF との会合定数 (K_a) を ^1H NMR 滴定または ITC により算出した。連結位置の異なる 47, 50, 53 と TENF との K_a を比較すると, 53 < 47 < 50 の順に大きな値を示した。47 や 50 の K_a が 53 より大きいのは, 47, 50, 53 と TENF の錯体の理論計算での最適

化構造によると, 47 や 50 の二つのピンサー部位と TENF との接触面積が 53 より大きいためと考えられる。また, 50 の K_a が 47 より大きいのは, 50 の方が 47 より錯形成に必要な構造変化が小さいためと考えられる。置換基の異なる 47-49 と TENF との K_a を比較すると, 47 < 48 < 49 の順に大きな値を示した。これはピンサー部位の置換基のドナー性の順序に対応しており, 錯形成でのドナー-アクセプター相互作用の関与を明確に示している。以上の結果から, 本研究のホスト分子において, ピンサー部位のカルバゾールを *N* 位で導入すること, 導入したカルバゾールによりドナー性の高い置換基を導入すること, およびプラットフォーム部位としてカルバゾールを有することが錯形成に有利であることが明らかとなった。

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4件)

S.-i. Kato, H. Noguchi, A. Kobayashi, T. Yoshihara, S. Tobita, Y. Nakamura, Bicarbazoles: Systematic Structure-Property Investigations on a Series of Conjugated Carbazole Dimers, *J. Org. Chem.*, 査読有, **77**, 9120-9133 (2012). DOI: 10.1021/jo3016538

S.-i. Kato, N. Yamazaki, T. Tajima, Y. Nakamura, Synthesis and Properties of Disiloxane-bridged Cyclophanes Bearing Heteroaromatics, *Chem. Lett.*, 査読有, **42**, 401-403 (2013). DOI: 10.1246/cl.121271

中村洋介, 加藤真一郎, 野口裕冬, カルバゾール等の複素環を基盤とする共役系化合物の合成と物性, 有機合成化学協会誌, 査読有, **71**, 779-790 (2013). https://www.jstage.jst.go.jp/browse/yukigoseikyokaisi/71/8/_contents/-char/ja/

S.-i. Kato, S. Shimizu, A. Kobayashi, T. Yoshihara, S. Tobita, Y. Nakamura, Systematic Structure-Property Investigations on a Series of Alternating Carbazole-Thiophene Oligomers, *J. Org. Chem.*, 査読有, **79**, 618-629 (2014). DOI: 10.1021/jo402416f

[学会発表](計14件)

野口裕冬, 加藤真一郎, 中村洋介, 種々のスペーサーで連結したカルバゾール二量体の合成, 物性および反応性, 第23回基礎有機化学討論会, 2012年9月19日, 京都テルサ(京都市)

清水 賢, 加藤真一郎, 中村洋介, 環状および非環状カルバゾール-チオフェン交互オリゴマーの合成と物性, 日本化学会第93春季年会, 2013年3月24日, 立命館大学(滋賀県草津市)

野口裕冬，加藤真一郎，中村洋介，種々のスベーターで連結したカルバゾール二量体，三量体の合成と物性，第23回基礎有機化学討論会，2013年9月5日，学習院大学（東京都豊島区）

境野雄太，安田賢司，加藤真一郎，中村洋介，エチニルカルバゾール部位を有する分子レセプターの合成と物性，第23回基礎有機化学討論会，2013年9月6日，学習院大学（東京都豊島区）

神 聖史，加藤真一郎，中村洋介，クリック反応を利用したカルバゾールを含む大環状共役系化合物の合成と錯形成挙動，日本化学会第94春季年会，2014年3月29日，名古屋大学（名古屋市）

神 聖史，加藤真一郎，中村洋介，カルバゾールとトリアゾールからなる大環状共役系化合物の合成，自己会合，およびアニオン認識，第12回ホスト・ゲスト化学シンポジウム，2014年5月31日，東京工業大学（東京都目黒区）

他8件

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中村 洋介（NAKAMURA, Yosuke）
群馬大学・大学院理工学府・教授
研究者番号：60261864

(2) 研究分担者

加藤 真一郎（KATO, Shin-ichiro）
群馬大学・大学院理工学府・助教
研究者番号：70586792