

## 研究助成報告書（中間・終了）

No.1

整理番号	H30-J-039	報告者氏名	森内 敏之
------	-----------	-------	-------

## 研究課題名

スイッチャブルπ電子機能を有する高次π電子共役系システムの開発

<代表研究者> 機関名：大阪市立大学 大学院理学研究科 物質分子系専攻 職名：教授  
 氏名：森内 敏之

<共同研究者>	機関名：	職名：	氏名：
	機関名：	職名：	氏名：
	機関名：	職名：	氏名：
	機関名：	職名：	氏名：

## &lt;研究内容・成果等の要約&gt;

本研究では、生体分子の不斉会合特性を巧みに分子設計に組み込んだ新規キラルヘテロヘリセン、ヘテロトルクセンやヘテロサーキュレンの機能設計を行うとともに、環境感受機能などのスイッチャブルπ電子機能を有する高次π電子共役系システムの開発を目的とする。研究助成期間において、構造規制されたフェニレンジアミン誘導体を出発原料とするインドロカルバゾール骨格形成を利用した新しい拡張π共役系分子の設計を目指し、ヘテロヘリセンやトリアザトルクセン誘導体の合成に関して研究を展開してきた。分子バネとも呼ばれる構造機能制御が可能なヘリセン構造に焦点を当て、両末端に3,5-ジメトキシフェニル基を有するシン型に構造規制されたフェニレンジアミン誘導体の酸化的C-C結合形成反応を行うことにより、シン型のインドロカルバゾール誘導体の合成に成功した。インドロカルバゾール誘導体のX線結晶構造解析により、インドロカルバゾール部位がねじれたヘリセン構造を形成していることを明らかにした。この知見をもとに、アミノ酸であるプロリン誘導体を導入したインドロカルバゾール誘導体を設計合成した。プロリン部位を有するインドロカルバゾール誘導体において、分子内水素結合によってインドロカルバゾール部位が不斎構造規制され、單一方向のヘリシティーが誘起されていることを見出した。また、溶媒の極性変化により、ヘリシティーの反転を伴う動的制御が可能であることが判明した。発光スペクトルにおいて、インドロカルバゾール誘導体はフェニレンジアミン誘導体よりも短波長側で極大発光を示すことを明らかにした。さらに、トリアザトルクセン型分子合成の基礎的な知見として、N,N,N'-トリフェニル-1,3,5-ベンゼントリアミン誘導体の酸化的C-C結合形成反応を行うことにより、トリアザトルクセン誘導体の合成に成功した。

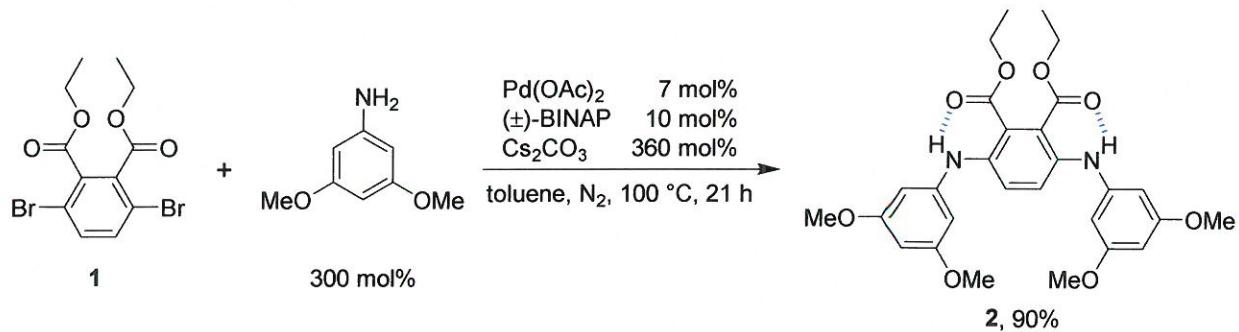
<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

なし

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

π共役系分子からなる有機電子材料において、個々のπ共役系分子の電子・光物性だけでなく、分子組織体・分子集合体における分子配列が特異機能特性に重要な役割を果たしている。従来の有機電子材料では、π共役系分子の向きは集合体として無秩序であり、電子が流れ易い状態になっているわけではない。次世代の有機電子材料の開発には、新規概念に基づいたシステム設計が必須であり、ナノ空間での構造的・電子的な高度次元制御が重要な課題である。縮環π共役系分子の構造制御、そしてそれに基づく機能制御は興味深く、新たな材料開発の側面でも有用であると考えられる。一方、生体内では、アミノ酸や核酸塩基などの生体分子がプログラム化された自己組織化に基づいて配列・制御することによりポテンシャル的に制御された高次組織体を形成するとともに、それらが動的かつ協同的に機能することにより、単独の分子にはない高次の特異機能を発揮している。本研究では、生体分子の不斉会合特性を巧みに分子設計に組み込んだ新規キラルヘテロヘリセン、ヘテロトルクセンやヘテロサーキュレンの機能設計を行うとともに、環境感受機能などのスイッチャブルπ電子機能を有する高次π電子共役系システムの開発を目的とする。研究助成期間において、構造規制されたフェニレンジアミン誘導体を出発原料とするインドロカルバゾール骨格形成を利用した新しい拡張π共役系分子の設計を目指し、ヘテロヘリセンやトリアザトルクセン誘導体の合成と構造特性に関して研究を開展してきた。

目的を達成するために、分子バネとも呼ばれる構造機能制御が可能なヘリセン構造に焦点を当たった。無水フタル酸を出発原料として別途合成した化合物1と3,5-ジメトキシアニリンとのパラジウム触媒を用いたカップリング反応を行ったところ、両末端に3,5-ジメトキシフェニル基を有するフェニレンジアミン誘導体2が90%の収率で得られた（Scheme 1）。



設計合成したシン型のフェニレンジアミン誘導体2において、フェニレンジアミン部位のNHとエチルエステル部位のC=Oとの分子内水素結合によりシン型に構造規制されている。この構造規制を利用することにより、シン型のインドロカルバゾール誘導体の合成に取り組んだ。酢酸パラジウムを用いて、シン型のフェニレンジアミン誘導体2の酸化的C-C結合形成反応を行うことにより、66%の収率でシン型のインドロカルバゾール誘導体3の合成に成功した（Scheme 2）。同定は各種スペクトルにより行った。



インドロカルバゾール誘導体3の単結晶が得られたため、X線結晶構造解析を行った (Figure 1)。結晶構造において、インドロカルバゾール部位のNHとエチルエステル部位のC=Oとの間で分子内水素結合の形成が確認された。また、両末端の芳香環に導入したメトキシ基の立体反発によって、インドロカルバゾール部位がねじれたヘリセン構造を形成していた。両末端の芳香環同士のねじれ角は30.3°であった。結晶中において、インドロカルバゾール部位のヘリセン構造に基づくP体とM体のエナンチオマーが存在し、インドロカルバゾール誘導体3はラセミ体であることが明らかになった。また、パッキング状態において、P体とM体との間でπ-π相互作用が確認され、πスタッカダイマーを形成していた (Figure 2)。

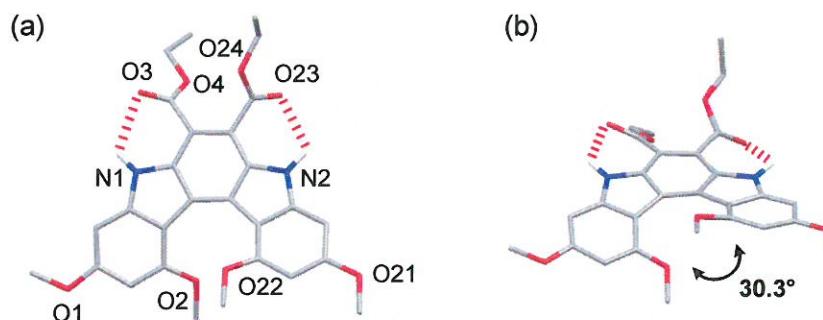


Figure 1 インドロカルバゾール誘導体3の結晶構造：a) top and b) side view.

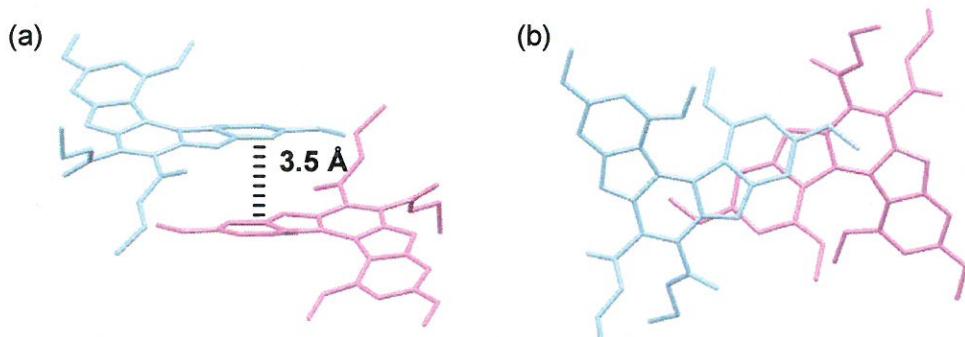


Figure 2 インドロカルバゾール誘導体3のダイマー構造：a) side and b) top view.

フェニレンジアミン誘導体2とインドロカルバゾール誘導体3の溶液状態での発光スペクトルにおいて (Figure 3)、フェニレンジアミン誘導体2では545 nmに、インドロカルバゾール誘導体3では500 nmに極大発光波長が観測され、インドロカルバゾール誘導体3はフェニレンジアミン誘導体2よりも短波長側で極大発光を示すことが明らかとなった。

別途合成したインドロカルバゾール誘導体4とアミノ酸であるプロリン誘導体との縮合反応を行うことにより、プロリン部位を有するインドロカルバゾール誘導体5を55%の収率で合成した (Scheme 3)。インドロカルバゾール誘導体5の分子内水素結合による動的な不斉構造規制について<sup>1</sup>H NMR測定により検討を行った。末端の芳香環のプロトンに着目すると、非極性溶媒であるCDCl<sub>3</sub>中では、2種類のピークのみ観測された。これはプロリン部位との分子内水素結合によってインドロカルバゾール部位が不斉構造規制され、单一方向のヘリシティーが誘起されているためだと考えられる。極性溶媒であるアセトンを添加していくと、4種類のピークが確認された。これは極性溶媒であるアセトンによって分子内水素結合が阻害され、インドロカルバゾール部位のヘリシティーの反転が起こり、ジアステレオマーが形成されたためだと考えられる。

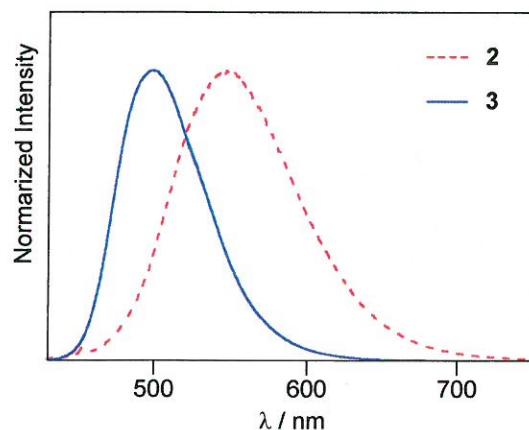
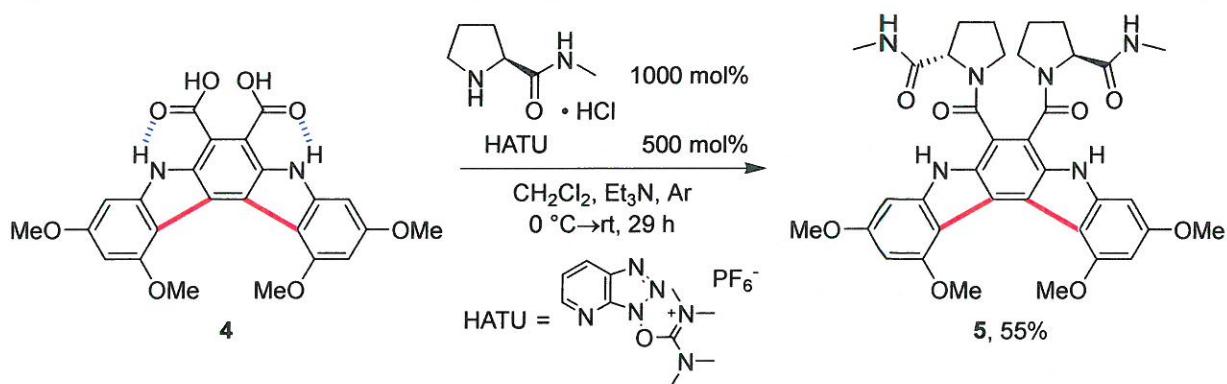
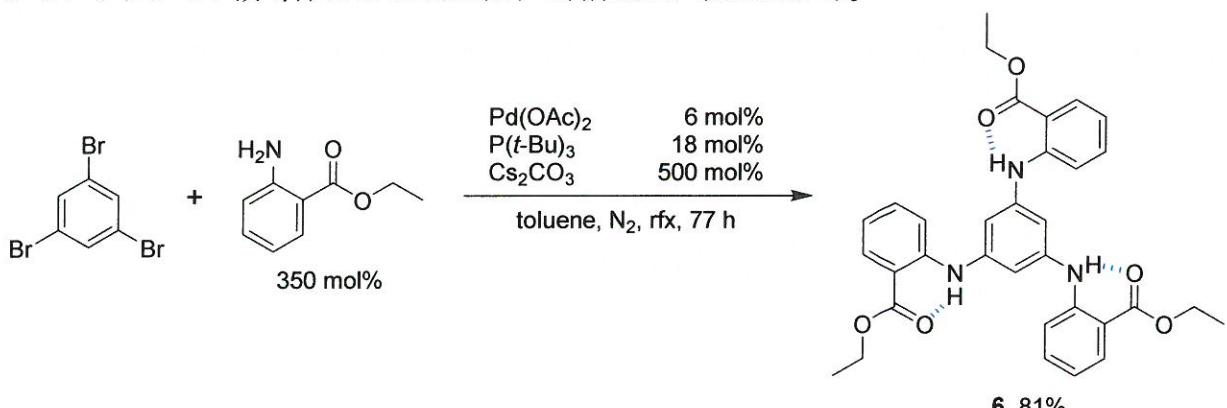


Figure 3 フェニレンジアミン誘導体2とインドロカルバゾール誘導体3の発光スペクトル ( $1.0 \times 10^{-5}$  M in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at 298 K).



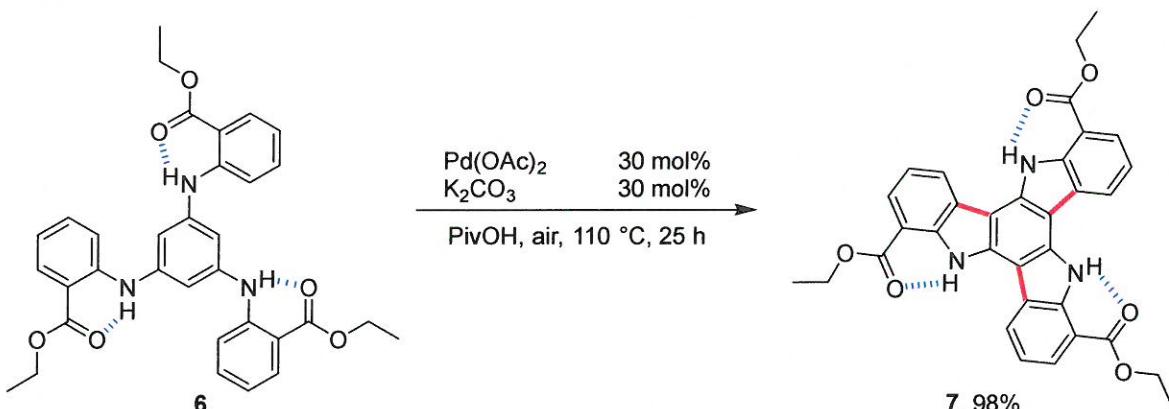
Scheme 3

次に、トリアザトルクセン型分子合成の基礎的な知見を得るために、酸化的C–C結合形成反応を利用した中央のトリアザトルクセン骨格の合成に取り組んだ。1,3,5-トリブロモベンゼンと2-アミノ安息香酸エチルとのパラジウム触媒を用いたカップリング反応により、*N,N,N'*トリフェニル-1,3,5-ベンゼントリアミン誘導体**6**を81%の収率で合成した (Scheme 4)。



Scheme 4

酢酸パラジウムを用いて、分子内水素結合により構造規制された*N,N,N'*トリフェニル-1,3,5-ベンゼントリアミン誘導体**6**の酸化的C–C結合形成反応を行うことにより、98%の収率でトリアザトルクセン誘導体**7**の合成に成功した (Scheme 5)。各種スペクトルにより同定を行った。



Scheme 5

設計合成したヘテロヘリセンおよびトリアザトルクセン誘導体のエチルエステル部位にアミノ酸誘導体の導入が可能であり、現在、アミノ酸誘導体の導入に基づくキラルヘテロヘリセンおよびキラルトリアザトルクセン誘導体の合成と動的な不斉構造規制に取り組んでいる。その際、オリゴアニリン誘導体を用いることにより、π共役部位がより拡張されたヘテロヘリセンおよびトリアザトルクセン誘導体の合成が可能になると考えられる。また、設計合成したヘテロヘリセンおよびトリアザトルクセン誘導体はレドックス活性であるため、レドックス状態の違いによる機能特性のスイッチングが期待される。