

研究助成報告書（中間・終了）

No.1

整理番号	2018-J-002	報告者氏名	高木 幸治
------	------------	-------	-------

研究課題名

縮合環化および分子内カップリング反応によるキラルナノベルト分子の合成と円偏光発光特性

<代表研究者> 機関名：名古屋工業大学 職名：准教授 氏名：高木 幸治

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

<研究内容・成果等の要約>

フレキシブルデバイスなどの基盤材料である有機半導体、発光ダイオード(電気を光に変換する)あるいは太陽電池(光を電気に変換する)への展開が可能な有機色素が次世代の電子情報材料として注目されている。飯島らがカーボンナノチューブ(CNT)の発見と構造解析を報告して以降、CNT の合成研究が活発に行われるようになった。現在は、CNT のビルディングブロックとみなせるシクロパラフェニレン(CPP)が脚光を浴びている。さまざまな環サイズの CPP の合成とあわせて、キラルな CPP の合成も検討してきた。磯部らは、キラルなシクロクリセニレン ([4]CC) の合成に成功しており、高い蛍光量子収率のみならず、極めて大きな非対称要素 g_{Ium} 値を示す(円偏光発光が観測される)ことが報告されている。[4]CC は、芳香環が回転しない壁をもつ剛直な筒状構造をしているが、さらに剛直な骨格を有する CNT の部分構造としてカーボンナノベルト (CNB) が挙げられる。ただし、キラルな CNB は未だ報告例が無く、新しいキラル分子として光物性に興味がもたれる。本研究では、有機半導体や色素の基本構成要素であるベンゼンが環状につながった「キラルナノベルト分子」を開発することを目的とした。

まず、プロモ基を 1 つ有する芳香族アミノ酸 (モノマー) を合成し、 $\text{PPh}_3/\text{CCl}_3\text{CCl}_3$ により縮合環化を行なった。GPC 測定、および各種 NMR スペクトル測定から、得られた生成物は主として環状 3 量体であり、ジアステレオマー混合物であることが示唆された。ナノベルト分子の前駆体となりうる環状 6 量体が得られなかつたため、別途ダイマーを合成し、これを環化 3 量化させる方法に変更した。モノマーを原料に、アミノ基を Boc 基、カルボン酸をメチルエステル基として保護し、カップリングのうちに脱保護してダイマーを合成した。先と同様の条件下でダイマーの縮合環化を行なった。ESI-MS スペクトルや GPC では、目的とする環状 6 量体 **C6A** の他に環状 3 量体 **C3A** などのピークも見られた。高温で反応を行なっているため、バックバイト反応が併発していると思われる。分取 GPC によって **C6A** を単離精製し、パラジウム触媒による分子内直接アリール化を行なった。残念ながら、ESI-MS スペクトルに目的とするナノベルト分子のピークを見つけることはできなかつた。直接アリール化が首尾よく進行しなかつた原因として、アミド窒素のオルト位にあるプロモ基の酸化的付加が電子的に不利であることが考えられる。現在、モノマーにおけるプロモ基の位置を変更した誘導体を新たに合成して研究を進めている。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

学会発表

口頭

官能基の立体化学に基づく π 電子系有機分子および高分子の合成研究
大阪大学産業科学研究所ナノテクセンター若手セミナー@大阪大（招待講演）、2019/3/1

非平面ウレア架橋共役オリゴマーの合成とキラル光学特性

2019 光化学討論会@名古屋大、2019/9/10

高木 幸治、平野 裕斗、東屋 功、巳上 幸一郎

π 電子系オリゴマーの合成、集合化、電子光機能

フォトニクスポリマー研究会@慶應大（招待講演）、2019/10/31

直接アリール化を起点とする縮環共役オリゴマーの合成と有機薄膜トランジスタ特性

ダイナミックアライアンス G1 分科会@札幌（招待講演）、2019/11/19

ポスター

芳香族アミノ酸誘導体の縮合環化と直接アリール化反応

日本化学会第 100 回春季年会@東京理科大、2020/3 予定

宮本 大輝、山口 日向子、高木 幸治

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

研究目的

医薬品や香料などの身近にある物質から、液晶や半導体などの電子情報材料まで、社会・産業のあらゆる場面で有機材料が活用されている。これまでの電子情報材料は、主に無機物に依存してきた。最近では、軽量で原子・分子レベルから設計・合成することが可能であり、固体状態における分子集合構造を制御しやすいことに加え、環境負荷の小さい製造法によって得られる有機物を利用する研究が盛んに行われている。なかでも、フレキシブルデバイスなどの基盤材料である有機半導体、発光ダイオード（電気を光に変換する）あるいは太陽電池（光を電気に変換する）への展開が可能な有機色素が次世代の電子情報材料として注目されている。しかし、これらに利用できる機能をもった有機材料の範囲はまだ狭く、新しい発想に基づく斬新な化合物の設計・合成が求められている。加えて、限られた化石資源を有効活用する意味から、有機化学を駆使した簡便かつ効率的な合成法の開発も期待されている。

飯島らがカーボンナノチューブ（CNT）の発見と構造解析を報告して以降、さまざまな分野に応用する機運の高まりとともに、合成研究が活発に行われるようになった（*Nature* 1991, 354, 56）。2015年には、国内企業により単層カーボンナノチューブの量産化が可能になっている。一方、CNTの発見以前から、CNTのビルディングブロックとみなせる分子が脚光を浴びている（*Top. Curr. Chem.* 1983, 115, 157）。その代表格が、アームチェア型 CNT の部分構造であるカーボンナノリング、シクロパラフェニレン（CPP）である。しかし、大きな環歪みのため、Jasti らが合成に成功するまで長年にわたって化学者の挑戦を跳ねのけてきた（*J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 17646）。

その後、伊丹（*Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 6112）、山子（*Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 757）らによって新しい合成法が相次いで開発された。環サイズの縮小とともに CPP のバンドギャップが狭くなるなど、非環状のオリゴパラフェニレンとは全く異なる電子光物性を示す。いずれの方法も、前駆体となる適切な環状オリゴマーの設計・合成が鍵となる（図1）。

さまざまな環サイズの CPP の合成とあわせて、キラルなカーボンナノリングの合成も検討されてきた。伊丹らは、(15,14)CNT の部分構造になる、ナフタレンを一つ含む[13]CPPN を合成している。ただし、低いラセミ化エネルギー障壁のため光学分割には至っていない（*Org. Lett.* 2011, 13, 2480）。一方、キラルなシクロクリセニレン（[4]CC）やシクロアントラセニレンの合成と光学分割が議論により報告されている（*Nat. Commun.* 2011, 2, 492）。[4]CC は高い蛍光量子収率のみならず、極めて大きな非対称要素 g_{Lum} 値を示す（円偏光発光が観測される）ことを見出している（*Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2017, 114, 13097）。高輝度液晶ディスプレイ光源をはじめとし、三次元ディスプレイ材料、機密情報保持、セキュリティペイント、植物成長制御用光源など、円偏光発光が可能なキラル有機材料には、新たな光・情報機能分子材料として期待が寄せられている。

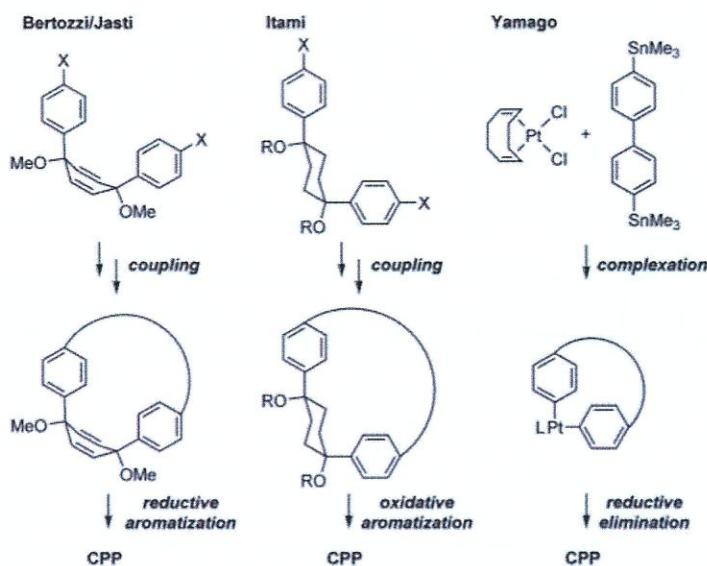
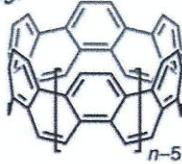


図 1 前駆体を経由する CPP の合成（*Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 55, 5136 から転載）

[4]CC の光学分割が可能であった理由として、芳香環が回転しない壁をもつ剛直な筒状構造をしていることが挙げられる。[4]CC は、4つのクリセンを単結合で連結した分子であるのに対し、さらに剛直な骨格を有する CNT の部分構造としてカーボンナノベルト (CNB) が挙げられる（図 2）。CNB は、環を構成する共有結合を同時に 2 つ切断しなければ開いた構造には変換できない。1950 年代から、相当する化合物は提案されてきたが、最近になって伊丹らにより初めて合成されている（*Science* 2017, 356, 172）。12 個のベンゼンが縮環した CNB は、段階的な Wittig 反応で合成され、DCM 溶液は 630 nm に極大を有する赤色蛍光発光を示した。新しいキラル分子として光物性に興味がもたれる。本研究では、有機半導体や色素の基本構成要素であるベンゼンが環状につながった「キラルナノベルト分子」を開発することを目的とした。

**Carbon nanobelts
fused arene system**

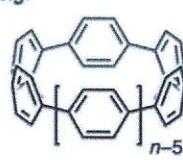
e.g.



[2n]cyclophenacenes

**Carbon nanorings
linked arene system**

e.g.



[n]cycloparaphenylenes

図 2 カーボンナノベルトとカーボンナノリングの比較 (*Science* 2017, 356, 172 から転載)

ただし、キラルな CNB は未だ報告例が無く、新しいキラル分子として光物性に興味がもたれる。本研究では、有機半導体や色素の基本構成要素であるベンゼンが環状につながった「キラルナノベルト分子」を開発することを目的とした。

研究経過

申請者らは、芳香族ジアミンと芳香族ジカルボン酸の誘導体から重縮合で第三級芳香族ポリアミドを合成し、これを前駆体として高分子直接アリール化を施すことにより、アミド架橋されたラダー型ポリ-p-フェニレンが得られることを報告している（図 3A、*Polym. Chem.* 2015, 6, 6792）。パラジウム触媒による直接アリール化を高分子反応に応用した最初の例である。得られた共役ラダーポリマーは、類似の繰り返し単位を有する低分子オリゴマーと異なり、剛直で平面性の高い主鎖骨格を反映して、強いπスタッキングを示すことが分かった。この高分子反応は、芳香族第三級アミドがシス構造をとる（芳香環が向かい合う）ことを有効活用したものである（*Tetrahedron Lett.* 1989, 30, 6177）。一方、この立体化学を利用すれば、N-アルキルアミノ安息香酸誘導体の自己縮合により環状オリゴマーが優先して得られる（*Tetrahedron Lett.* 1996, 37, 5003）。申請者らは、プロモ基を 2 つ有する芳香族アミノ酸から環状 3 量体をジアステレオ選択的に合成し、フェニルアセチレンとの菌頭萩原クロスカップリングによってキラル三重らせん共役オリゴマーを得ることに成功している（図 3B、*Chem. Commun.* 2015, 51, 5710）。蛍光スペクトル測定の結果、量子収率が低く、かつ時間とともに発光が見られなくなった。π電子共役系が接近しすぎているため、励起状態で副反応を起こしてしまい、円偏光発光の実現には至らなかった。

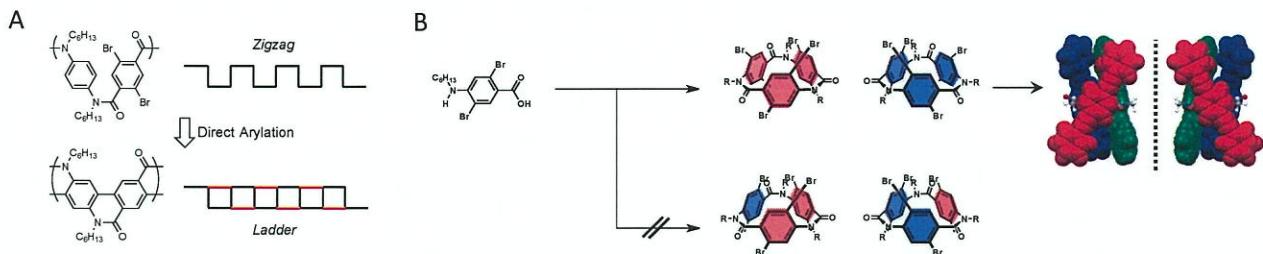


図 3 高分子直接アリール化による共役ラダーポリマーの合成(A)および芳香族アミノ酸の環化3量化を経由するキラル三重らせん構造(B)

以上の結果を踏まえ、本研究では、プロモ基を 1 つ有する芳香族アミノ酸誘導体の縮合反応によつて環状 6 量体を得て、これを前駆体とした分子内直接アリール化を行うことで、6 つのベンゼンが環状につながったキラルナノベルト分子を合成することを着想した。得られるナノベルト分子は、全ての 6 員環が辺を共有した剛直な構造をしており、極性を有するアミド骨格も含んでいるため、新しい分子集合形態に起因するユニークな固体発光特性が期待でき、次世代に必要とされる革新的機能を備えた新材料となる可能性を秘めている。

研究結果と考察

図4のStep 1に示すルートで原料となる芳香族アミノ酸 $\mathbf{1}$ を合成した。かさ高い2つのブロモ基が立体障害となり分子内直接アリール化を妨げることを懸念し、今回はモノブロモ体を選択した。次に、マイクロ波加熱下、120°Cでモノマー $\mathbf{1}$ の環化反応を行った(Step 2)。ジクロロメタンでシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ろ過カラム)を行い、Rf値0.44のスポットを集めることで白色固体として化合物 \mathbf{X} を得た。ESI-MSスペクトルから環状3、6、9量体の生成が示唆された一方、GPCはわずかにブロードな単一ピークを示したのみであった。HSQC測定を行った結果、芳香族領域のプロトンは合計12種類観測され、内訳はdoubletが4つ、double doubletが4つ、doubletが4つであった。アミド窒素に隣接するメチレンプロトンシグナルは、3.19 ppmと4.23 ppmに分裂して観測された。さらに、DQF-COSYスペクトルを測定したところ、アミド窒素に隣接するメチレンプロトンがgeminalカップリングしていることが分かった。芳香族プロトンにも4種類の相關ピークが見られた(図5)。さらに、DOSY解析を行うと、芳香族全てのプロトンについて、およそ類似した拡散係数($5.0\text{--}5.4 \times 10^{-10} \text{ m}^2\cdot\text{s}$)が得られた。以上の事実と環状オリゴマーがキラリティーを有することを考慮すると、得られた化合物 \mathbf{X} は主として環状3量体であり、図6に示すジアステレオマーが $(R,R,R)+(S,S,S)$: $(R,R,S)+(S,S,R)=1:3$ のモル比で混合していると推測した。芳香族ジアミンと芳香族ジカルボン酸の誘導体の縮合反応も再検討したが、もっぱらポリマーが生成し、前駆体として用いることのできる環状オリゴマーは得られなかった。

いずれにしても、モノマー $\mathbf{1}$ の環化反応からは環状6量体を主生成物として得ることができなかつたため、別途ダイマーを合成し、これを環化3量化させる方法に変更した。当初は、アミノ基をベンジル保護したが、脱保護の際にブロモ基の脱離を抑制することができなかつた。

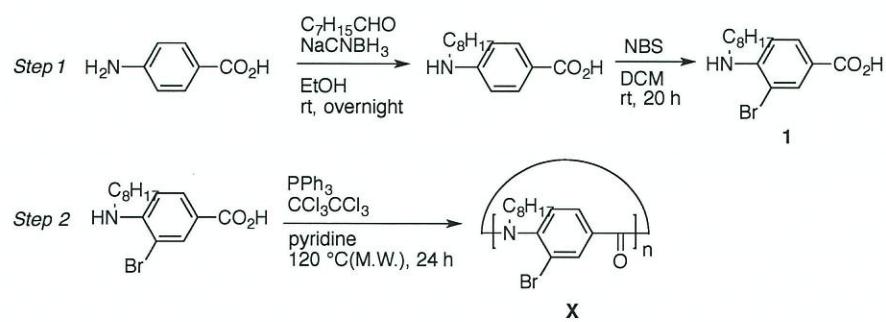
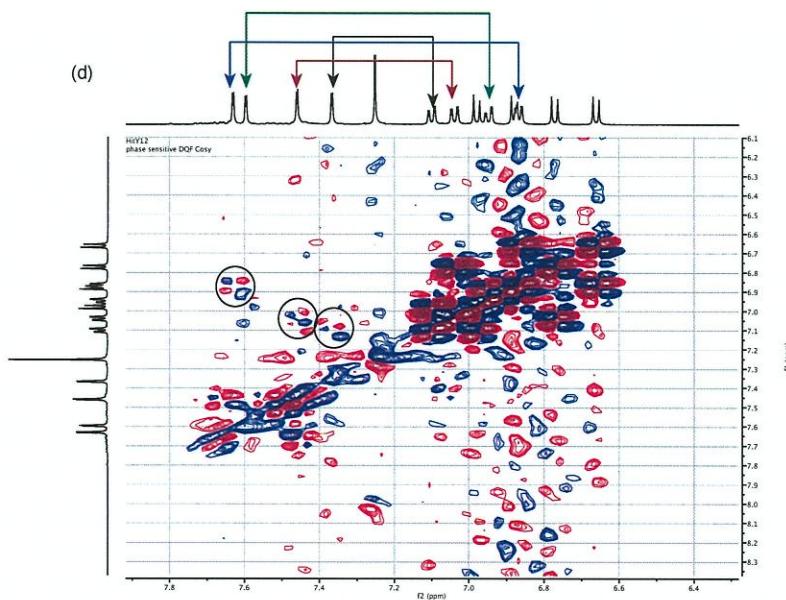
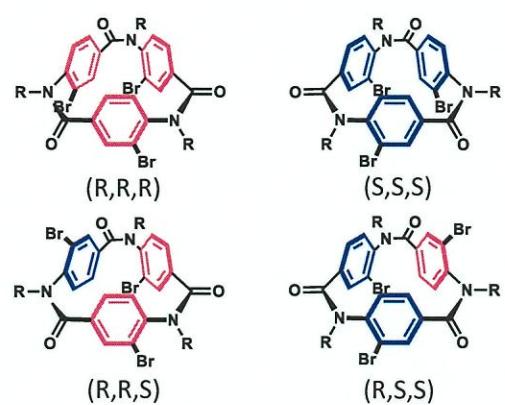


図4 合成ルート

図5 化合物 \mathbf{X} のDQF-COSYスペクトル(芳香族領域)図6 化合物 \mathbf{X} の推定構造

最終的には、図 7 に示すルートでダイマー **2** を合成することができた（細かい反応条件は省略している）。この方法では、再現性良く、アミノ基とカルボキシ基の脱保護とともに高収率で進行した。ダイマー **2** の ¹H-NMR スペクトルでは、アミド窒素上のメチレンプロトン

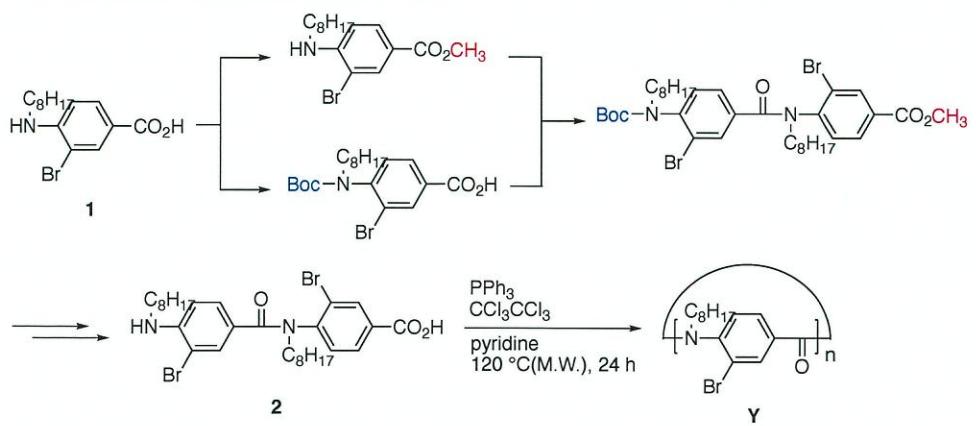


図 7 モノマー **1** からダイマー **2** を経由する環状 6 量体の合成ルート

が 3.54 ppm と 4.05 ppm に観測された。化合物 **X** と同様に分裂したものの、分裂幅が小さかったことから、両者の立体構造と磁場環境が異なることが考えられる。続いて、先と同じ条件下でダイマー **2** の縮合環化を行った。得られる化合物 **Y** の ESI-MS スペクトルでは、目的とする環状 6 量体 **C6A** の他に環状 3 量体 **C3A** のピークも見られた。GPC は、**C3A** に加えて、3 種類のピークが観測された（図 8）。希薄条件下で縮合環化を行なった場合、**C3A** のピーク強度は小さくなつたが、依然として観測された。高温で反応を行なっているため、バックバイティング反応が併発していると思われる。現在のところ、芳香族第 3 級アミドを効率よく合成する方法は無く、**C6A** の選択的合成にはさらなる条件検討が必要である。分取 GPC によってピーク A と B を分けとり解析した。ピーク A の ESI-MS からは **C6A** の生成が示唆された。¹H-NMR スペクトルは非常に複雑であり、多様なコンフォメーションをとっていることが原因と考えられる。一方、ピーク B の ESI-MS からは、環状 4 量体 **C4A** の生成が示唆された。東屋らの報告でも、環状 4 量体が確認されている。¹H-NMR スペクトルは、**C6A** と比べると明らかにシャープであり、決まったコンフォメーションをとっているものと思われる。最後に、単離生成した **C6A** を用いて、分子内直接アリール化を検討した。Pd(OAc)₂ をパラジウム源、配位子として PCy₃·HBF₄、塩基として K₂CO₃、添加剤に PivOH を加え、DMAc 中で 150°C、12 時間反応させた。原料の **C6A** と比較して、¹H-NMR スペクトルはシャープになったものの、ESI-MS スペクトルに目的とするナノベルト分子のピークを見つけることはできなかった。GPC チャートでは、直接アリール化後に溶出時間が遅くなり、流体力学半径が小さくなることが確認された。生成物の溶液に紫外光照射すると緑色に発光したことから、ベンゼン同士の結合形成は確実に起こっているはずだが、これ以上の詳細は不明であった。直接アリール化が首尾よく進行しなかつた原因として、アミド窒素のオルト位にあるプロモ基の酸化的付加が電子的に不利であることが考えられる。現在、モノマー **2** におけるプロモ基の位置を変更した誘導体を新たに合成して研究を進めている。

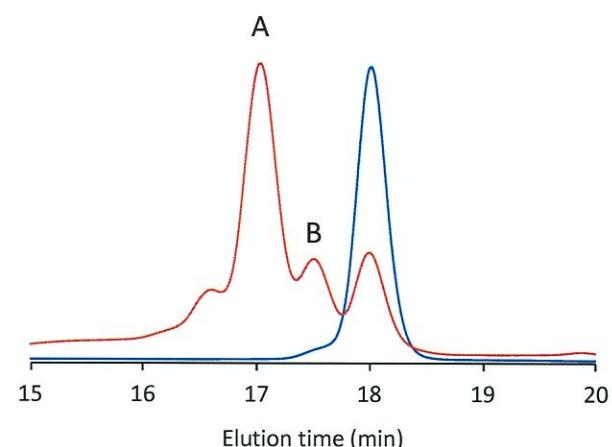


図 8 化合物 **X** (青) と **Y** (赤) の GPC チャート



図 9 **C6A** の分子内直接アリール化で得られた生成物が蛍光発光する様子（紫外光照射下）