

ビナフチル基のキラリティの動的制御とその読み出し

Dynamic Structural Control and Recognition of a Chiral Binaphthyl Group

(日本化学会推薦)

代表研究者 東京大学 野崎京子 The University of Tokyo Kyoko Nozaki

協同研究者 東京大学 中野幸司 The University of Tokyo Koji Nakano

Using palladium-catalyzed double *N*-arylation strategy, 2,2'-di(carbazol-9-yl)-

1,1'-binaphthyl [(*S*)-**1a**] has been successfully synthesized. Upon photo-irradiation, electron transfer from the carbazole ring to the naphthalene ring took place in compound (*S*)-**1a** to induce an excimer formation, as was evidenced by circular dichroism (CD) and circular polarized luminescence (CPL) measurement.

研究目的

本研究は、光や電気などの刺激をキラリティの信号変化として読み出すことを目指し、2,2'-ジ置換-1,1'-ビナフチルのもつ①ある程度の柔軟性をもつ②しかし 2,2'-位のキラルな空間的な配置は反転しないという二つの性質に着目して、2,2'-位の置換基に刺激を与え、ビナフチルのなす2面角の変化として読み出すことを目的とした。

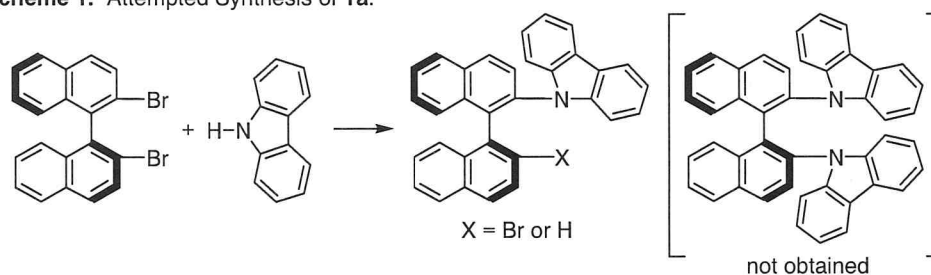
研究経過

ビナフチルのキラリティの利用は、不斉触媒反応の配位子、分子認識素子、キラル分子または分子集合体合成のための反応場、光学活性高分子の構成ユニットなど多岐にわたるが、ビナフチルユニットの示す柔軟性を積極的に利用し、キラリティの度合いをオン／オフ制御する試みは少ない。本研究では、ビナフチルの 2,2'-位の置換基の光刺激による状態変化と、キラルなビナフチル基構造

変化という、一見かけ離れた現象を 2,2'-位の共有結合で結びつけることを目指した。光刺激によって状態変化が引き起こされる置換基として本研究ではカルバゾールを選び、(S)-2,2'-ジカルバゾール-9-イル-1,1'-ビナフチル [化合物(S)-1a] の合成に着手した。

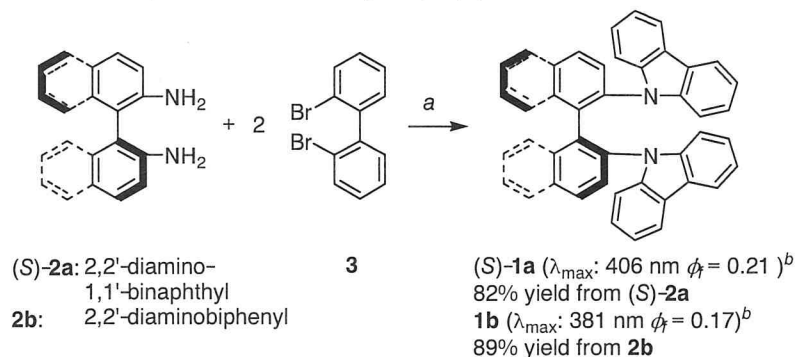
カルバゾールの窒素上に芳香族置換基を導入する方法としては、カルバゾールの窒素上の水素原子をハロゲン化アレーンとの反応でアリール基に変換する手法が一般的に用いられている。本研究でも、当初はスキーム 1 に示すカルバゾールと 2,2'-ジブromo-1,1'-ビナフチルの反応を試みたが、片方の臭素原子のみがカルバゾリル基に置換したものが主生成物で、目的とするジカルバゾリル化体は得られなかった。カルバゾール環とビナフチル基の立体反発により、両者が近づきにくいため二つめのカルバゾールが反応できなかったためと解釈できる。そこで、スキーム 2 に示すように、(S)-2,2'-ジアミノ-1,1'-ビナフチル[(S)-2a]

Scheme 1. Attempted Synthesis of 1a.



Examined Conditions (1) **Pd cat.** $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (5 mol %), ligand $t\text{-Bu}_3\text{P}$, (*o*-tol) $_3\text{P}$ or 2-[di(*tert*-butyl)phosphino]biphenyl (20 mol %), NaO^tBu (2.40 mmol), toluene (2 mL), 80 °C, 24 h. (2) **Cu cat.** CuI (20 mol %), trans-cyclohexanediamine (20 mol %), K_3PO_4 (2.40 mmol), dioxane (1 mL), 100 °C, 19 h. (3) **Ni cat.** $\text{Ni}(\text{cod})_2$ (20 mol %), DPPF or 1, 10-phenanthroline (20 mol %), NaO^tBu (2.80 mmol), toluene or pyridine (4 mL), 100 °C, 23 h.

Scheme 2. Synthesis of Dicarbazolylbiparyls (S)-1a and 1b.



^a Reaction conditions: **2** (0.50 mmol), **3** (1.20 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.050 mmol), $t\text{-Bu}_3\text{P}$ (0.20 mmol) NaO^tBu (2.40 mmol) in toluene at 80 °C for 24 h. ^b Fluorescence spectra were measured in cyclohexane (excited at 295 nm). The quantum yields were estimated using *p*-terphenyl ($\phi_f = 0.87$ in cyclohexane when excited at 265 nm) as a reference.

と2,2'-ジブロモビフェニル (**3**) を反応させ、カルバゾール環をナフタレンと結合した状態で構築する方法をとった。この場合は、まず **3** の一方の臭素が窒素と置き換わる段階では、置換基に柔軟性があるため2分子の **3** が(*S*)-**2a** に接近できる。続く環化反応は分子内反応のため、立体障害に打ち勝って反応が進行したと考えている。同様にビフェニル骨格をもつ **1b** も収率よく合成できた。

ポリビニルカルバゾール (PVCz) は光照射によって導電性を示す有機光伝導体である。PVCz を励起するとカルバゾール環にカチオンが生じ、PVCz は導電性を示す。この際の電子移動は隣接するカルバゾール間の電荷ホッピングであると考えられており、カルバゾール環の空間的な配置とその光挙動については多くの報告例がある。一般には、光励起をした際、カルバゾール環二つが完全に重なった状態からは420nmに、部分的に重なった状態からは370nmに蛍光を発することが知られている。

ジカルバゾリルピナフチル(*S*)-**1a** の単結晶X線構造解析の結果を図1に示す。*(S)*-**1a** において、二つのカルバゾール環は部分的に重なり合う構造をしており、この形でエキシマーを形成することが予測できる。図2に、(*S*)-**1a** のHOMOとLUMOの軌道を示す。HOMOはカルバゾール環に、LUMOはナフタレン環に局在しており、光励起によってカルバゾールからナフタレンへの電子移動が起こると考えられる。

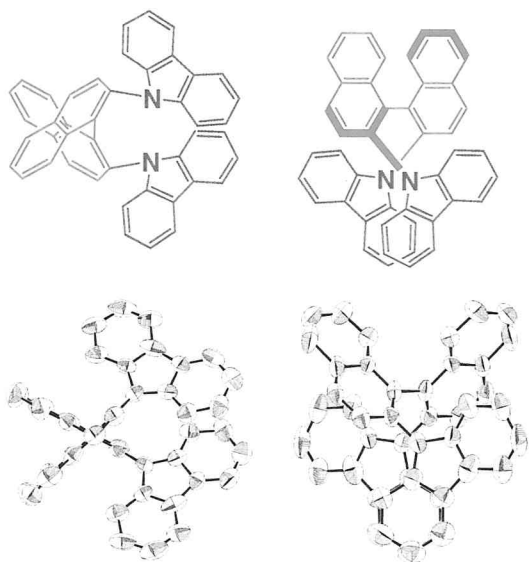


Fig. 1. X-ray structure of (*S*)-**1a** from two different angles.

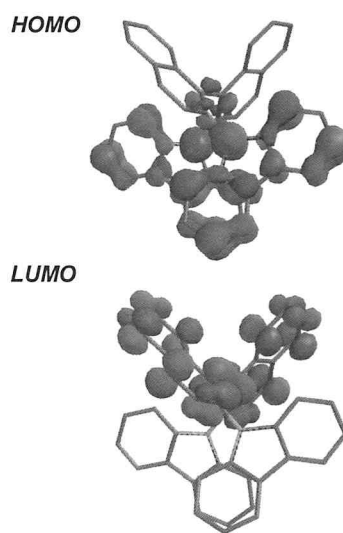


Fig. 2. Calculated molecular orbitals of (*S*)-**1a**.

シクロヘキサン (a)、クロロホルム (b)、アセトニトリル (c) それぞれの溶媒中での紫外吸収スペクトル (UV)、円二色性スペクトル (CD)、蛍光スペクトル (PL)、円二色性蛍光スペクトル (CPL) を示す。蛍光波長は溶媒に依存し、シクロヘキサン中 406 nm、クロロホルム中 430 nm、アセトニトリル中 442 nm に振動のない幅広い発光が見られた。この発光は(S)-1a のカルバゾールの部分的な重なりによるエキシマー発光に帰属される。すなわち、(S)-1a 光励起においては、カルバゾール環からナフタレン環への電子移動を伴う励起状態を経たのち、分子の構造に変化が生じ、カルバゾールがエキシマーを形成し発光を生じたと考えられる。また、溶媒効果は吸収スペクトルの最大波長には見られず蛍光スペクトルのみに見られ、励起状態は基底状態よりも極性の高い状態であることがわかる。基底状態と励起状態では(S)-1a の構造が大きく異なっていることは、CD と CPL の g 値の差からも示唆される。シクロヘキサン中での測定で比較すると、CD の 370 nm における g 値 (g_{abs}) は -4.47×10^{-3} であるのに対し、CPL の 401 nm における g 値 (g_{lum}) は -2.73×10^{-3} と 60% 程度に減少している。

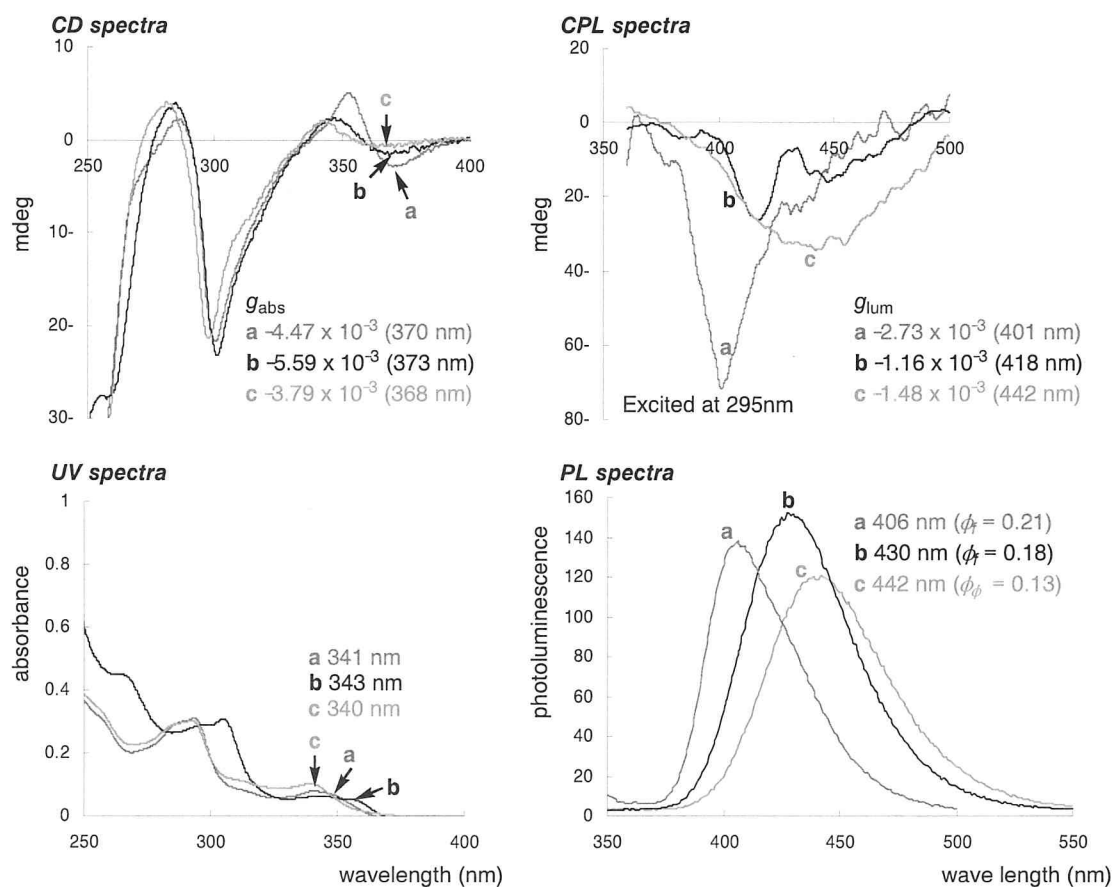


Fig. 3 UV (lower left), CD (upper left), PL (lower right), and CPL (upper right) spectra of a solution of (S)-1a (1.00×10^{-5} M) in cyclohexane (a), CHCl₃ (b), and CH₃CN (c).

考察

パラジウム触媒を用いるダブル*N*-アリール化法を用いることで、従来合成不可能だった(*S*)-2,2'-ジ-*N*-カルバゾリル-1,1'-ビナフチル[(*S*)-**1a**]の合成に成功し、その光応答性を明らかにした。カルバゾール環二つがエキシマーを形成することが駆動力となり、分子構造に大きな変化が起きていることを明らかにした。今後、光のエネルギーを運動エネルギーに変換する素子としての応用を考えていきたい。また、励起状態の構造については、さらなる検討が必要である。理論計算等による考察が必要である。

研究発表

口頭発表

1. 中野幸司、秀衡裕子、高橋慶太、檜山爲次郎、野崎京子；「ヘテロヘリセンの簡便な合成法の開発とその物性」、日本化学会（関西学院大学、2004）
2. 中野幸司、秀衡裕子、高橋慶太、檜山爲次郎、野崎京子；「光学活性ヘテロヘリセンの簡便な合成法の開発とその物性」、日本化学会（神奈川大学、2005）

誌上発表

1. Atsushi Kuwahara, Koji Nakano, and Kyoko Nozaki; "Double *N*-Arylation of Primary Amines: Carbazole Synthesis from 2,2'-Biphenyldiols", *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 413-419.
2. Koji Nakano, Keita Takahashi, Hong-Zhi Tang, Michiya Fujiki, Tamejiro Hiyama, and Kyoko Nozaki; "Photoinduced Structural Change of 2,2'-Dicarbazolyl-1,1'-binaphthyl Detected by Its Chiroptical Properties", submitted for publication.