

キラル型カーボンナノチューブの光学分割を指向した C_2 対称分子ピンセットの創製

所属：横浜国立大学大学院 工学研究院

助成対象者：伊藤 傑

概要

本研究では、「右らせん型」と「左らせん型」が存在するキラル型単層カーボンナノチューブ（SWCNT）の片巻きらせんを選択的に掴み取ることでできる「分子ピンセット」を創製することを目的としている。本助成研究では、最近我々が報告した不斉触媒を用いた不斉付加反応を活用することで、ジベンゾフラン環、ナフタレン環またはアントラセン環を有する三種類のキラルな C_2 対称ジアミン類を得ることに成功した。また、ジベンゾフラン環をもつキラルジアミンに二つの各種芳香環を導入したピンセット型分子のキラル認識能を評価したところ、芳香環の違いにより異なるキラル認識挙動を示すことが明らかとなった。

abstract

Chiral single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) consist of right-handed and left-handed helices. The principal aim of this research is to create molecular tweezers that can selectively interact with a SWCNT with a specific helicity. Herein, three chiral C_2 -symmetric chiral diamines with dibenzofuran, naphthalene, or anthracene ring were synthesized by utilizing an asymmetric addition using our recently reported chiral catalyst. In addition, dibenzofuran-based chiral diamine was derived to tweezer-type molecules by introducing two aromatic rings. Their chiral recognition ability was found to be dependent on the structure of the aromatic rings.

研究内容

【研究目的】

単層カーボンナノチューブ (SWCNT: Single-Walled Carbon Nanotube) は、優れた電気化学的特性、機械特性を有することから、次世代の電子材料や構造材料として有望なナノ材料として注目を集めている。通常、SWCNT は直径やらせん角の異なる各種異性体の混合物として合成されるが、高純度の SWCNT を用いることで電気化学的特性が大きく向上するため、SWCNT の高純度精製に関する研究は精力的に行われている。しかし、「らせん不斉」を有するキラル型 SWCNT の「右らせん型」と「左らせん型」の分離 (光学分割) は極めて困難であり、国内外含め数例しか報告が無い。いずれも優れた報告であるが、分離能が中程度^{1,2)}、高価な試薬や特殊な装置が必要となる³⁾など、より簡便で高効率な手法の開発が望まれている。本研究では、通常の有機溶媒に不溶な SWCNT 混合物より、特定の片巻きらせんの SWCNT を選択的に可溶化することで光学分割する「分子ピンセット」を創製することを目的としている (図 1)。本助成研究では、(1)新規の C_2 対称キラルジアミンを合成し、(2)ジベンゾフラン骨格をもつピンセット型キラルジアミンのキラル認識能を評価した。

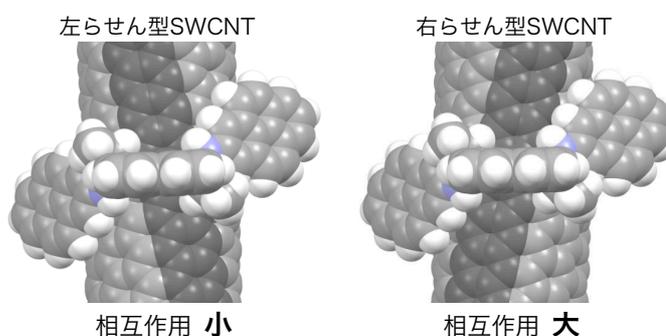


図 1. 分子ピンセットと SWCNT との相互作用

【実験・結果】

(1) C_2 対称キラルジアミンの不斉合成

本助成研究開始以前に我々は、独自に開発した不斉触媒⁴⁾を活用することで、ジベンゾフラン骨格を有する C_2 対称キラルジアミン (R,R)-**1** を不斉合成することに成功している (図 2)。本助成研究では、長鎖アルキル基を有するジベンゾフラン型ジアミン (R,R)-**2**、ナフタレンまたはアントラセン骨格を有するジアミン (R,R)-**3**、**4** の不斉合成を行った。

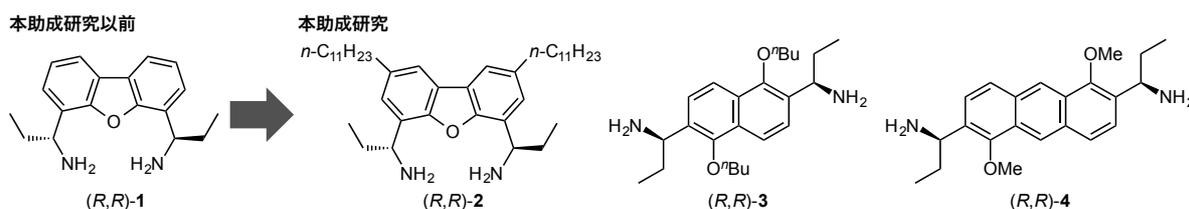


図 2. C_2 対称キラルジアミンの構造

まず、2,8-ジブロモジベンゾフラン (**5**) のブロモ基をウンデシル基に変換した後、4,6位にホルミル基を導入することでジアルデヒド **7** を得た。得られた **7** に対し、不斉触媒存在下でジエチル亜鉛の付加反応を行うことで、キラルジオール(*S,S*)-**8** とメソ体の **8** を 78:22 の混合物として得た (図 3)。本助成研究以前に合成した無置換体 (*dl/meso*=92:8) と比較してメソ体の生成割合が高く、キラル体との分離が困難であったが、アセトニトリルを溶媒として繰り返し再結晶操作を行うことで、97% ee の (*S,S*)-**8** が *dl/meso*=96:4 で得られた。

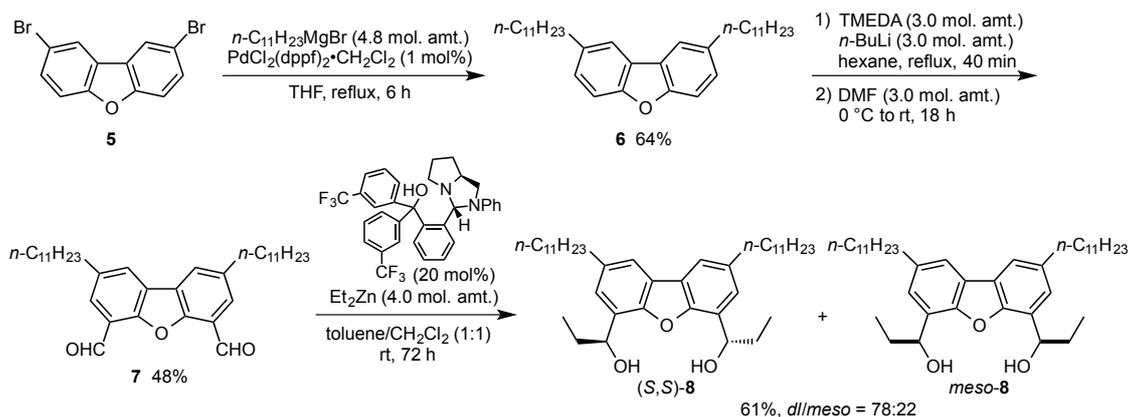


図 3. ウンデシル基を有するジベンゾフラン型キラルジオールの合成

キラルジオール(*S,S*)-**8** に対し、既に合成法を確立している(*R,R*)-**1** の合成と同様に、光延反応による立体反転を伴うアジ基の導入と得られたジアジド(*R,R*)-**9** の還元を行うことで、キラルジアミン(*R,R*)-**2** が得られた (図 4)。

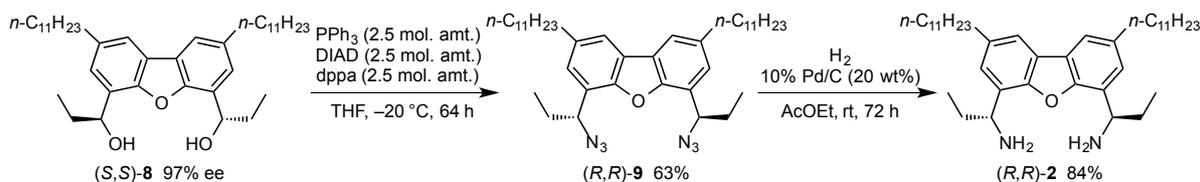


図 4. ウンデシル基を有するジベンゾフラン型キラルジアミンの合成

次に、1,5-ジブトキシナフタレン (**10**) をホルミル化することで得たジアルデヒド **11** に対し、ジエチル亜鉛の不斉付加反応を行うことで、キラルジオール(*S,S*)-**12** をほぼ単一のエナンチオマー (>99% ee) として得た。得られた(*S,S*)-**12** に対し、(*R,R*)-**2** の合成と同様にアジド化と還元を行うことで、ナフタレン型キラルジアミン(*R,R*)-**3** が得られた (図 5)。また、1,5-ジメトキシアントラセン (**14**) から合成したジアルデヒド **15** に対し、不斉付加反応を行うとキラルジオール(*S,S*)-**16** が 99% ee で得られた。得られたジオール(*S,S*)-**16** をアジド化、還元することで、アントラセン型キラルジアミン(*R,R*)-**4** を得た (図 6)。

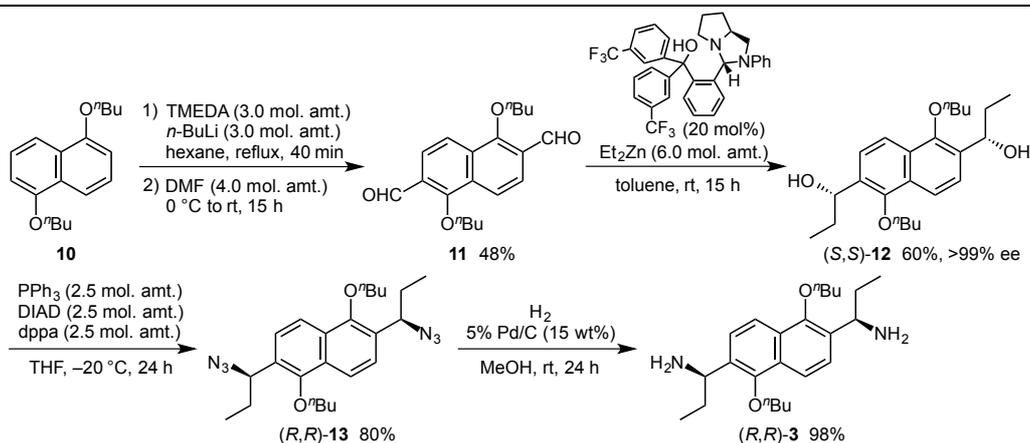


図 5. ナフタレン型キラルジアミンの合成

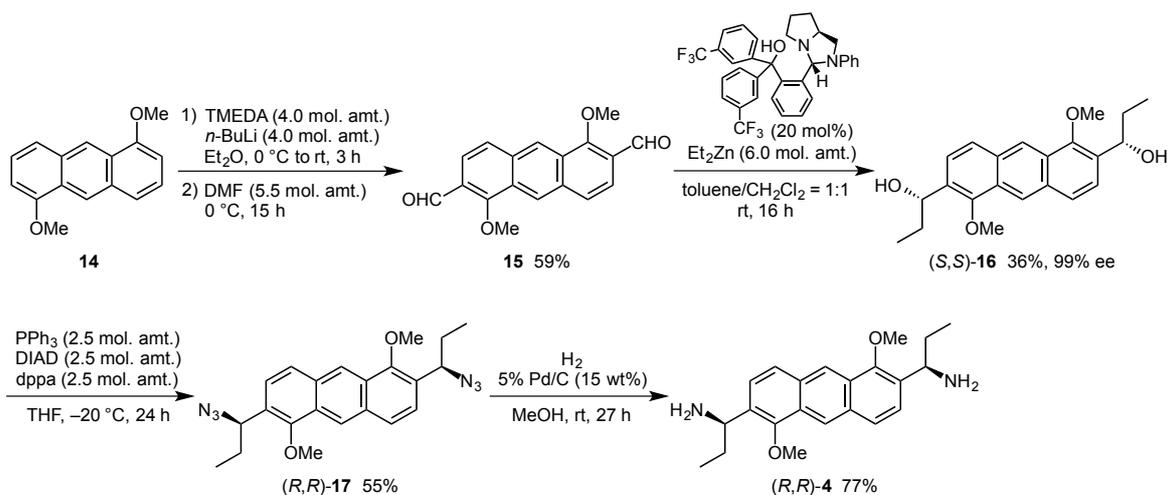


図 6. アントラセン型キラルジアミンの合成

以上のように、ジエチル亜鉛のアルデヒドに対する不斉付加反応を活用することで、ジベンゾフラン環、ナフタレン環、アントラセン環を有する三種類の新規キラルジアミンを不斉合成することに成功した。これらのジアミン類は、SWCNTの光学分割に用いる分子ピンセットを創製する上で有用な母骨格となる。

(2) ジベンゾフラン型キラルジアミンによるキラル認識

ジベンゾフラン型キラルジアミン(*R,R*)-**1**より、種々の芳香環(Ar)を有するピンセット型キラルジアミン(*R,R*)-**18a-d**を合成し、そのキラル認識能を評価した(図7)。

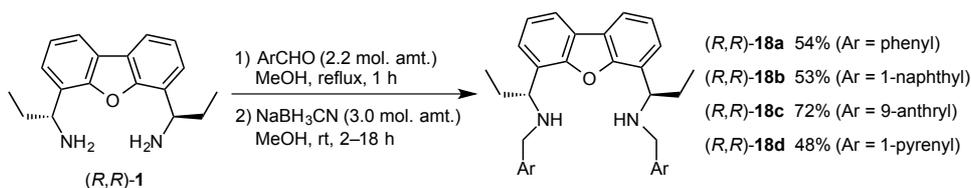


図 7. ジベンゾフラン骨格を有するピンセット型分子の合成

各種キラルジアミンと DL-マンデル酸を重水素化クロロホルム中で混合し、 ^1H NMR スペクトルを測定したところ、アントラセン環をもつ (R,R) -**18c** ではマンデル酸との混合比によらずマンデル酸のシグナルが両エナンチオマー間で良好に分離した。また、ピレン環をもつ (R,R) -**18d** では、混合比が 1:4 の場合にシグナルが大きく分離した (表 1)。紫外可視吸収スペクトルを用いた滴定実験により、キラルジアミンとマンデル酸との会合定数を求めたところ、 (R,R) -**18c,d** はともにマンデル酸と 1:2 の会合体を形成することが分かった。ここで、1:1 会合体生成時の会合定数は、 (R,R) -**18c** の方が一桁小さかった。これらの結果から、 (R,R) -**18c** では、マンデル酸と 1:1 および 1:2 会合体のどちらを形成した場合も良好なキラル識別が可能であるが、 (R,R) -**18d** では、1:2 会合体の形成時のみ高効率なキラル識別が可能であることが明らかとなった。このように、芳香環の違いによって会合挙動が大きく異なることは、分子ピンセットによる SWCNT の光学分割を行う上で重要な知見となる。

表 1. キラルジアミン存在下でのマンデル酸両エナンチオマーのベンジル位プロトンの ^1H NMR 化学シフト値の差 ($\Delta\Delta\delta$)^a

ジアミン/ マンデル酸	(R,R) - 18a $\Delta\Delta\delta/\text{ppm}$	(R,R) - 18b $\Delta\Delta\delta/\text{ppm}$	(R,R) - 18c $\Delta\Delta\delta/\text{ppm}$	(R,R) - 18d $\Delta\Delta\delta/\text{ppm}$
4:1	0.019 ^b	0.005 ^b	0.029 ^e	- ^c
2:1	0.016 ^b	- ^c	0.027 ^e	- ^c
1:1	- ^c	0.045 ^d	0.027 ^e	- ^c
1:2	0.105 ^d	0.064 ^d	0.027 ^e	0.082 ^d
1:4	0.019 ^b	0.012 ^b	0.031 ^e	0.067 ^e

^aキラルジアミン(17 mM、 CDCl_3 中、20 °C)、^b分離不十分、^c分離せず、

^dブロード化のため分離不十分、^eベースラインで十分に分離

【今後の予定】

本助成研究では、分子ピンセットの母骨格となる三種類のキラルジアミンを不斉合成することに成功した。また、ジベンゾフラン型キラルジアミンによる興味ある不斉識別挙動を明らかとした。一方、分子ピンセットによる SWCNT の光学分割についても検討したが、SWCNT の可溶化能が不十分な点が問題となっている。今後、高溶解型分子ピンセットの合成や、分子ピンセットのポリマー化を検討することで、SWCNT の光学分割を実現する。

引用文献

- 1) Peng, X.; Komatsu, N.; Bhattacharya, S.; Shimawaki, T.; Aonuma, S.; Kimura, T.; Osuka, A. “Optically active single-walled carbon nanotubes” *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 361–365.
- 2) Akazaki, K.; Toshimitsu, F.; Ozawa, H.; Fujigaya, T.; Nakashima, N. “Recognition and One-Pot Extraction of Right- and Left-Handed Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotube Enantiomers Using Fluorene-Binaphthol Chiral Copolymers” *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12700–12707.
- 3) Green, A. A.; Duch, M. C.; Hersam, M. C. “Isolation of single-walled carbon nanotube enantiomers by density differentiation” *Nano Res.* **2009**, *2*, 69–77.
- 4) Asami, M.; Hasome, A.; Yachi, N.; Hosoda, N.; Yamaguchi, Y.; Ito, S. “Enantioselective addition of diethylzinc to aldehydes catalyzed by o-xylylene-type chiral 1,4-amino alcohols with an aмина structure” *Tetrahedron: Asymmetry* **2016**, *27*, 322–329.

本助成に関わる成果

[論文発表]

- 1) Ito, S.; Ikeda, K.; Asami, M. “Dibenzofuran-based C_2 -Symmetric Chiral Diamines: Their Synthesis and Chiral Recognition Properties” *Chem. Lett.* **2016**, *45*, 1379–1381.

[口頭発表]

- 2) 伊藤 傑、生田健悟、浅見真年、「多環芳香環を有する C_2 対称キラルジアミンによる不斉認識」、『日本化学会第 96 春季年会』、2F4-37、同志社大学京田辺キャンパス、京都、2016 年 3 月 24 日～27 日

[ポスター発表]

- 3) 伊藤 傑、生田健悟、浅見真年、「多環芳香環を有する C_2 対称キラルジアミンによるカルボン酸の不斉識別」、『第 14 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム』、1P-21、高知城ホール、高知、2016 年 6 月 4 日～5 日
- 4) 伊藤 傑、生田健悟、浅見真年、「多環芳香環を有するキラルな C_2 対称ジアミン誘導体によるキラルセンシング」、『第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016』、P6-047、タワーホール船堀、東京、2016 年 11 月 14 日～16 日