

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 26 日現在

機関番号：17102

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2009～2013

課題番号：21106015

研究課題名(和文)新奇 電子系オリゴマー類の合成法の開発とそれらの機能に関する研究

研究課題名(英文) A Study on Development of Synthetic Method of Oligomers of Novel Pai-Electronic Systems and Their Properties

研究代表者

新名主 輝男 (SHINMYOZU, TERUO)

九州大学・先導物質化学研究所・教授

研究者番号：90037292

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 31,600,000円、(間接経費) 9,480,000円

研究成果の概要(和文)：長い空洞を有する包接ホスト分子及び拡張 電子系としての興味を持たれる分子量一定のナノチューブ類の合成法の確立を目的として、1. 構成単位としてのピロメリット酸ジイミド基盤マクロサイクル類の効率的合成法の開発、2. 連結基(エチニル基、臭素)を導入したマクロサイクル類の合成法の開発、3. 連結基(特にエチニル基)で置換されたマクロサイクル類の連結反応条件の最適化を、マイクロフロー法を利用して行った。

研究成果の概要(英文)：For the development of the synthetic method of the artificial molecular tube with a definite molecular weight and high solubility in organic solvents, synthesis of the pyromellitic diimide-based [3+3] macrocycles as the structural units was developed by a combination of microflow and batch reactions. Then bromo- and ethynyl-substituted pyromellitic diimide-based [3+3] macrocycles were synthesized as the precursors. As a basic study for the control of the molecular weight of the product in the oligomerization, coupling reaction of 1,4-diethynylbenzene was examined by a microflow reaction, and found that this method provided much narrower range of the oligomers than that of the batch reaction. An application of this method to the synthesis of the nanotube is in progress. The pyromellitic diimide-based [3+3] macrocycles showed quite interesting inclusion phenomena based on the charge-transfer interaction and self-aggregation phenomena.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：反応集積化 マイクロフロー反応 マイクロリアクター ナノチューブ 電子系 分子認識 超分子化学 マクロサイクル

1. 研究開始当初の背景

単層カーボンナノチューブは長い空孔内にフラーレン類が一次的に配列する(ピーポッド)だけでなく、配列したフラーレン類が外部刺激により反応する事が報告されている。しかしながら、単層カーボンナノチューブは異なる長さを持つ分子の混合物であり、また、有機溶媒には溶解しない。長い空孔を有するチューブ状分子独特のゲスト分子包接能を評価するために、分子量一定で有機溶媒に溶解する人工チューブ状分子の合成法を、マイクロフロー合成法を利用して開発する事にした。

2. 研究の目的

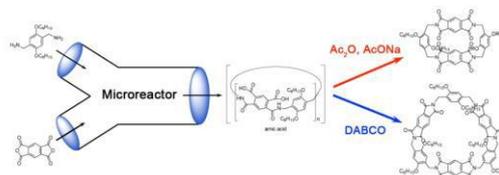
新しい包接ホスト分子及び拡張 π 電子系としての興味を持たれるナノチューブ類の合成法を開発して、長い空洞に特異的な包接現象及び三次元的に広がった π 電子系の性質を解明する。合成に関しては、空間集積: マイクロフロー合成を積極的に利用して、「反応集積化の合成化学」を実践する。

3. 研究の方法

単分子ナノチューブの合成は、1. 構成単位としてのピロメリット酸ジイミド基盤マクロサイクル類の効率的合成法の開発、2. 連結基(エチニル基、臭素)を導入したマクロサイクル類の合成法の開発、3. 連結基(特にエチニル基)で置換されたマクロサイクル類の連結反応条件の最適化、特に分子量一定のナノチューブ類を合成する方法論の確立、の段階に分けられる。

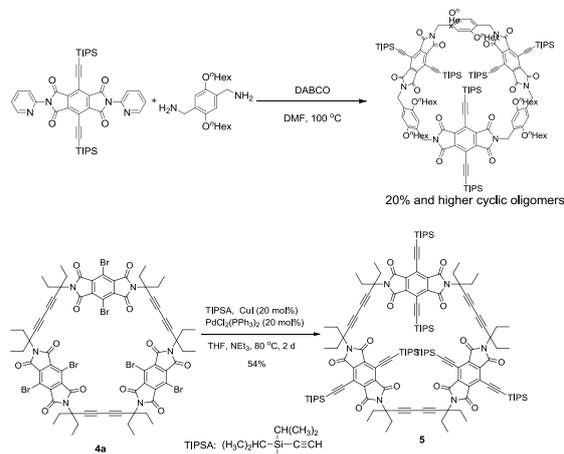
4. 研究成果

[1]ピロメリット酸ジイミド基盤[3+3]マクロサイクル類の合成法の開発
ポリイミドは、酸無水物とジアミン間での脱水縮合反応により一般的に得られる。この合成法を環状ポリイミド合成に適用する場合、高希釈条件が要求される。高希釈条件下であっても、環状オリゴマーと鎖状オリゴマーの生成は競争反応であり、主に鎖状オリゴマーの生成が優先される。そこで、マクロサイクルを優先的に生成させるために、従来のバッチ式反応容器と比較して基質混合性や濃度等の反応条件の制御が容易なフロー・マイクロリアクターを用いて、反応系の濃度・温度勾配を限りなく少なくした(滞留時間1分)。本反応は二段階で進行し、まず合成中間体であるアミック酸が生成し、アミック酸の脱水反応によりマクロサイクルが生成する。最初の環化反応はフロー反応で行い(DMF 100 °C, 滞留時間 1 分)、生成したアミック酸の脱水反応は求核性アミンである DABCO や DMAP の共存下にバッチ法で行う事により(DMF 100 °C)、従来の合成法と比較して約 10 倍の収率で目的の[3+3]マクロサイクルが得られた(Scheme 1)¹。



Scheme 1. Synthesis of pyromellitic diimide-based macrocycles by a combination of microflow and batch reactions

[2] エチニル置換ピロメリット酸ジイミド基盤[3+3]マクロサイクル類の合成法の開発次に、マクロサイクル間を連結するユニットとして、アセチレンを導入したマクロサイクル類の合成法を開発した。[1]で述べたマクロサイクル類の環化には、アミンと酸無水物との脱水縮合反応が用いられているが、エチニル置換マクロサイクル類の合成には、イミド交換反応を用いた(Scheme 2)。本反応により、目的のエチニル置換[3+3]マクロサイクルが得られるようになった。また、一連のエチニル置換マクロサイクル類の吸収スペクトル及び酸化還元挙動についても詳細に調べた²。一方、Glaser 反応によるマクロサイクル類の合成についても研究し、ブタジンをスペーサーとし、連結基として臭素原子が置換したマクロサイクル類の合成法を開発した(Scheme 2)。臭素原子が6個置換した[3+3]マクロサイクルの菌頭反応では6個ともにエチニル基が導入される事が分かり、臭素置換マクロサイクル類は合成中間体として有用である事が分かった(Scheme 2)³。



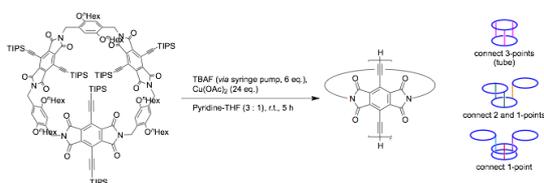
Scheme 2. Synthesis of ethynyl-substituted macrocycles.

[3] Glaser 反応によるナノチューブ合成法の開発

エチニル置換[3+3]マクロサイクルの Glaser 反応によるナノチューブ合成の予備実験を行った。このマクロサイクルを Eglinton 条件で反応させた所、黒色の難溶性固体が得られた。有機溶媒に難溶性のために正確な構造解

析は出来ていないが、紫外可視反射スペクトルから非常に長い π 共役系を有していることが示唆された。現在、反応条件の最適化を行っている(Scheme 3)⁴。

一方、Glaser 反応を用いる連結反応の基礎実験として、 α,ω -ジエチニル化合物のGlaser 反応条件下のoligomerization に特化したリアクターを作製して実験を行っている。バッチ反応では、1,4-ジエチニルベンゼンの一連の偶数量体の生成が観測されるが、本装置を利用したフロー反応では5量体や分子量分布の小さな生成物が得られており、フロー反応独特の特徴が観測されている⁵。現在、この理由を解明すべく実験を進めている。



Scheme 3. Eglinton coupling of ethynyl-substituted macrocycle.

[4] ピロメリット酸ジイミド基盤[3+3]マクロサイクルの超分子構造体の構築と機能
 π 電子不足の空孔を持つピロメリット酸ジイミド基盤マクロサイクル1と π 電子供与性を持つアニリン誘導体とのホストゲスト相互作用を詳細に調べた。その結果、アニリンの場合には、1の空孔内にアニリン四量体⁶、一方、N-エチルアニリンの場合には三量体が生成することが明らかになった。また、1はN,N-ジメチルアニリンによりゲル化して多孔質ナノファイバーを形成する。この空孔に π 電子供与性ゲスト分子の蒸気を曝すと電荷移動相互作用により着色することから、化学センサーとして働く事が分かった (Scheme 4)⁷。多孔質ナノファイバーにヒドラジン蒸気を曝すとナノファイバーのラジカルアニオン種が生成する事がESR スペクトルにより確認された。金電極間に自己集積により形成したナノファイバーにヒドラジン蒸気を曝した後、電極間に電圧をかけると、電圧に比例して電流が流れる事が分かり、ラジカルアニオン種に基づく新しい機能開発が可能となった⁸。

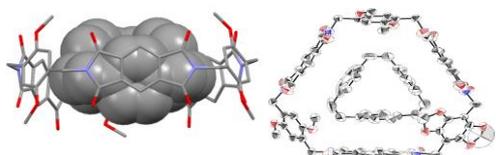


Figure 1. [2.2.2]Paracyclophane is included in the cavity.⁹

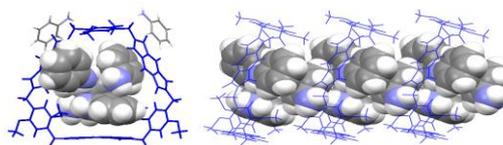
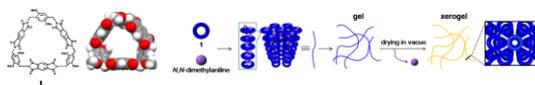


Figure 2. Cyclic aniline tetramer is included in the cavity of the macrocycle 1.



Scheme 4. Macrocycle 1 and formation of nanoporous fibers by self-assembly of 1 with the aid of N,N-dimethylaniline.

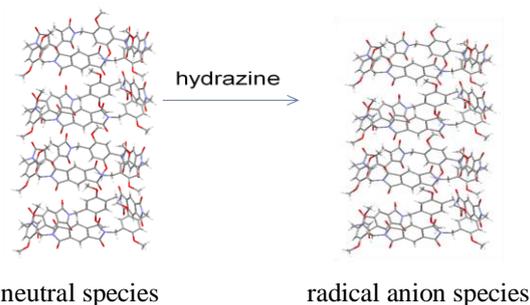
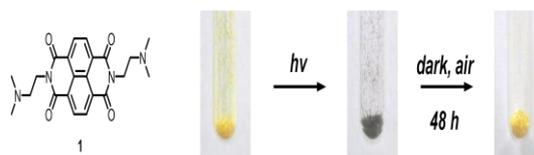
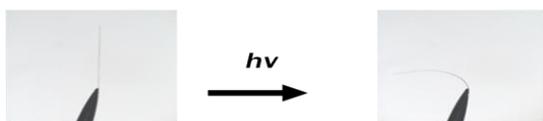


Figure 3. Radical anion species of the self-assembled nanoporous fibers of 1 by exposure of hydrazine gas and its ESR spectrum in the solid state.

[5] 電子供与基が置換したナフタレンビスイミドの光励起着色現象及び結晶の屈曲現象
 芳香族ジイミドの化学に関連して、ドナー性側鎖を有するナフタレンビスイミド類が、光電子移動反応に基づくフォトクロミズム類似現象や結晶の屈曲現象を示す事を発見して、これらが結晶中でのラジカルアニオン種の生成及びそれらの積層構造に関係している事を明らかにした(Scheme 5)¹⁰。





Scheme 5. Photoinduced color change and crystal bending of naphthalene dimide bearing amino side chains.

<引用文献>

- (1) Tao, K.; Goto, K.; Iwanaga, T.; Shinmyozu, T. submitted to *Synthesis*.
- (2) Tao, K.; Sako, K.; Goto, K.; Shinmyozu, T. submitted.
- (3) Tian, A.; Shinmyozu, T. to be submitted.
- (4) Tao, K.; Goto, K.; Shinmyozu, T. to be submitted.
- (5) Shirakura, R.; Tao, K.; Miyazaki, M.; Goto, K.; Shinmyozu, T. to be submitted.
- (6) Nakagaki T.; Harano A.; Goto K.; Shinmyozu T. to be submitted.
- (7) Nakagaki T.; Harano A.; Fuchigami Y.; Tanaka E.; Kidoaki S.; Okuda T.; Iwanaga T.; Goto K.; Shinmyozu T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9676-9679.
- (8) Nakagaki T.; Harano A.; Goto K.; Shinmyozu T. unpublished results.
- (9) Iwanaga T.; Nakamoto R.; Yasutake M.; Takemura H.; Sako K.; Shinmyozu T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3643-3647. (b)
- (10) Matsunaga, Y.; Goto, K.; Kubono, K.; Sako, K.; Shinmyozu, T. *Chem Eur. J.* in press.

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21件)

- (1) Photoinduced Color Change and Photo-mechanical Effect of Naphthalene Diimides Bearing Alkylamine Moieties in the Solid State, Matsunaga, Y.; Goto, K.; Kubono, K.; Sako, K.; Shinmyozu, T. *Chem. Eur. J.* in press. (10.1002/chem.201304849), 査読有
- (2) Synthesis, Physical Properties, and Structure of TIPS-Difuranoacenes, Watanabe, M.; Chien, C-T.; Lin, Y-D.; Chang Y. J.; Wen, Y-S.; Goto, K.; Shibahara, M.; Shinmyozu, T.; Chow, T. J. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 1424-1427. (10.1016/j.tetlet.2014.01.036), 査読有
- (3) Selective Alcohol Adsorption in a Uniformly Ordered Array of Lipophilic Mesopores by a Giant Macrocycle, Uchise, T.; Goto, K.; Harano, A.; Shinmyozu, T. *RSC Advances* **2014**, *4*, 6014-6018. (10.1039/c3ra45716h), 査読有
- (4) Synthesis and Properties of Novel Crown Ether-annelated 4',5'-Diaza-9'-(1,3-dithiole-2-ylidene)fluorenes and Their Ruthenium(II) Complexes, Sako, K.; Kakehi, T.; Nakano, S.; Oku, H.; Shen, X. F.; Iwanaga, T.; Yoshikawa, M.; Sugahara, K.; Toyota, S.; Takemura H.

- Shinmyozu, T.; Shiotsuka, M.; Tatemitsu, H. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 749-752. (10.1016/j.tetlet.2013.12.013), 査読有
- (5) Synthesis, Crystal Structure and Charge Transporting Properties of Hexacene, Watanabe, M.; Chang, Y. J.; Liu, S-W., Chao, T-H., Goto, K.; Islam, Md. Minarul, Yuan, C-H., Tao, Y-T.; Shinmyozu, T.; Chow, T. J., *Nature Chemistry*, **2012**, *4*, 574-578. (10.1038/NCHEM.1381), 査読有
- (6) Synthesis, Optical Properties, and Electronic Structures of Fully Core-Modified Porphyrin Dications and Isophlorins, Kon-no, M.; Mack, J.; Kobayashi, N.; Suenaga, M.; Yoza, K.; Shinmyozu, T. *Chemistry A Eur. J.* **2012**, *18*, 13361-13371. (10.1002/chem..201200776), 査読有
- (7) Synthesis and Redox Properties of Paiconjugated 4,5-Diazafluorene Derivatives Incorporating 9-Cyanomethylene Moiety as an Electron Acceptor, Sako, K.; Mugishima, Y.; Iwanaga, T.; Toyota, S.; Takemura, H.; Watanabe, M.; Shinmyozu, T.; Shiotsuka, M.; Hitoshi Tatemitsu. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 5865-5868. (10.1016/j.tetlet.2011.08.164), 査読有
- (8) Structural Properties of Charge-Transfer Complexes of Multilayered [3.3]Paracyclophanes Shibahara, M.; Watanabe, M.; Chang, Y.; Goto, K.; Shinmyozu, T. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 5012-5015. (10.1016/j.tetlet.2011.07.060), 査読有
- (9) Changing Volume of a Giant Macrocycle: The Swelling of the Macrocycle with Organic Solvents, Harano, A.; Tanaka, M.; Nakagaki, T.; Annaka, M.; Ideta, K.; Goto, K.; Shinmyozu, T. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 3611-3614. (10.1039/c1ob05272a), 査読有
- (10) Quinoxaline-embedded Polyacenoquinone Esters: Synthesis, Electronic Properties, and Crystal Structure, Chou, T-C.; Lin, K-C.; Kon-no, Y.; Lee, C-C.; Shinmyozu, T. *Organic Lett.* **2011**, *13*, 4588-4591. (10.1021/ol2017774), 査読有
- (11) Solution-processed Organic Micro Crystal Transistor Based on Tetraceno[2,3-b]-thiophene from a Monoketone Precursor, Watanabe, M.; Cho, T-H.; Liu, S-W.; Chien, C-T.; Chang, Y. J.; Yuan, C-H.; Huang, K-C.; Shinmyozu, T.; Chow, T. J. *Journal of Material Chemistry*, **2011**, *21*, 11317-11322. (10.1039/C1JM11834J), 査読有
- (12) Structural Properties of Charge-transfer Complexes of Four- and Five-layered [3.3]Metacyclophanes, Shibahara, M.; Watanabe, M.; Yuan, Chang.; Shinmyozu, T. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 5012-5015. (10.1016/j.tetlet.2011.07.060), 査読有
- (13) N-(4-Phenylbutyl)azacalix[3.1.1.1]arene: Self-inclusion of the Side Chain Through CH...pi Interactions, Takemura, H.; Yonebayashi, Y.; Nakagaki, T.; Shinmyozu, T. *Eur. J. Org. Chem.*

2011, 1968-1971. (10.1002/ejoc.201001460), 査読有

(14) Delocalization of Positive Charge in π -Stacked Multilayered Rings in Multilayered Cyclophanes, Fujituka, M.; Tojo, S.; Shibahara, M.; Watanabe, M.; Shinmyozu, T.; Majima, T. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 741-746. (10.1021/jp110916m), 査読有

(15) Formation of Nanoporous Fibers by the Self-assembly of Pyromellitic Diimide-based Macrocycle, Nakagaki, T.; Harano, A.; Fuchigami, Y.; Tanaka, E.; Kidoaki, S.; Okuda, T.; Iwanaga, T.; Goto, K.; Shinmyozu, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9676-9679. (10.1002/anie.201004992), 査読有

(16) 2,1,3-Benzothiadiazole Dimers: Preparation, Structure, and Transannular Electronic Interactions of syn- and anti-[2.2](4,7)Benzothia-diazolophanes, Watanabe, M.; Goto, K.; Fujituka, M.; Tojo, S.; Majima, T.; Shinmyozu, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2010**, *83*, 1155-1161 (BCSJ Award Article) (10.1246/bcsj.20100085), 査読有

(17) Synthesis, Structure, and Electronic and Photophysical Properties of Two- and Three-layered [3.3]Paracyclophane-based Donor-acceptor System, Watanabe, M.; Goto, K.; Shibahara, M.; Shinmyozu, T. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 6104-6114. (10.102/jo100688m), 査読有

(18) A spherical Molecular Assembly Formed by the Interplay of Hydrophobic and Hydrogen Bonding Interactions. Formation of a Hexameric Ball, Goto, K.; Miyahara, Y.; Shinmyozu, T. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 832-835. (10.1016/j.tetlet.2009.12.012), 査読有

(19) Molecular Recognition of Polymethoxybenzenes by Host Molecule Comprised of Two Pyromellitic Diimides and Two Dialkoxy-naphthalenes, Nakagaki, T.; Kato, S-I, Harano, A.; Shinmyozu, T. *Tetrahedron*, **2010**, *66*, 976-985. (10.1016/j.tet.2009.11.087), 査読有

(20) Intramolecular Dimer Radical Anions of [3_n]Cyclophanes: Transannular Distance Dependent Stabilization Energy, Fujituka, M.; Tojo, S.; Shinmyozu, T.; Majima, T. *Chem. Commun.* **2009**, 1553-1555. (10.1039/b810122a), 査読有

(21) Conformational Study of [3.3](3,5)Pyridinophanes, Shibahara, M.; Watanabe, M.; Suenaga, M.; Ideta, K.; Matsumoto, T.; Shinmyozu, T. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 1340-1344. (10.1016/j.tetlet.2009.01.051), 査読有

〔学会発表〕 (計9件)

(1) Synthesis and Properties of Novel Pyromellitic Diimide-based Macrocycles as Structural Units of Molecular Tubes, Shinmyozu, T. 1st Kansai Nanoscience and Technology International Symposium, 2.3-4, Senri Life Science Center,

Osaka (2014). 招待講演

(2) Photoinduced Radical Anion Formation and Photomechanical Effect of Naphthalene Diimides Bearing Alkylamine Moieties in Crystalline State Shinmyozu, T. 2013 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, 11. 25-27, Seoul National University, Seoul, Korea (2013). 招待講演

(3) Synthesis and Inclusion Phenomena of Novel Pyromellitic Diimide-based Macrocycles as Structural Units of Molecular Tubes, Shinmyozu, T. The 7th BK21 International Symposium on Materials Chemistry 2012, 12.2, Busan, Korea (2012). 招待講演

(4) Synthesis, Structure, and Electronic Properties of Bromo- and Ethynyl-substituted Pyromellitic Diimide-based Macrocycles as Structural Units of Molecular Tube, Tao, K.; Tian, A.; Bandyopadhyay, A.; Goto, K.; Shinmyozu, T. 7th Taiwan-Japan Bilateral Symposium on Architecture of Functional Organic Molecules, 10.21-24, National Chiao Tung University, Taiwan (2012). 招待講演

(5) チューブ状分子の構成単位としてのピロメリット酸ジイミド基盤マクロサイクル類の合成と性質, 新名主 輝男、有機合成化学協会九州山口支部第24回若手研究者のためのセミナー、九州大学馬出キャンパス、8月 25 日 (2012). 招待講演

(6) A Study of π -Stacked Molecular Wires: Synthesis and Electronic and Photophysical Properties of Donor-Bridge(cyclophane)-Acceptor Systems, Shinmyozu, T.; Miyazaki, T.; Fujishige, J-i.; Watanabe, M.; Shibahara, M.; Goto, K.; Fujituka, M.; Tojo, S.; Majima, T. 14th Asian Chemical Congress 2011, 9.5-9.8, Bangkok, Thailand (2011). 招待講演

(7) Synthesis of New 3D Host Molecules: Construction of Organic Tubes and Capsules and Their Inclusion Phenomena, Shinmyozu, T. The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Honolulu, Hawaii, USA, 2010.12.15-20. 招待講演

(8) A Study on Charge Transfer Interaction Using Cyclophanes as Model Compounds, Shinmyozu, T. Symposium on Creation of Functional Materials 2009, University of Tsukuba, Japan, 2009.12.3-4. 招待講演

(9) Inclusion Phenomena of the Cyclophanes as The Structural Units of Molecular Tubes, Shinmyozu, T. The 4th Taiwan-Japan Bilateral Symposium on Architecture of Functional Organic Molecules, Fukuoka, Japan, 2009.8.17-19. 招待講演

〔図書〕 (計2件)

(1) Synthesis, Structure, and Electronic and Photophysical Properties of Donor-Acceptor Cyclophanes, Shibahara, M.; Watanabe, M.; Miyazaki, T.; Fujishige, J-i.; Matsunaga, Y.; Tao, K.; Zhang H.; Goto, K.; Shinmyozu, T. In

Organic Structure Design: Applications in Optical and Electronic Devices; Editor Chow, J. T. Pan Stanford Publishing Pte. Ltd.: Singapore, 2014; Chapter 3, **2014**, in press.

(2) Mononuclear Cyclophanes, Shinmyozu, T.; Shibahara, M. In *Science of Synthesis*; Volume Editor Siegel, J. S.; Tobe, Y. Georg Thieme Verlag KG.: Stuttgart, New York, **2010**, 45.28. Product Class 28, Houben-Weyl 45b, 1267-1310.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
国内外の別 :

○取得状況 (計 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
取得年月日 :
国内外の別 :

〔その他〕

ホームページ等

www.cm.kyushu-u.ac.jp/wshinmyo/index/htm

6. 研究組織

(1) 研究代表者

新名主 輝男 (Shinmyozu, Teruo)
九州大学・先導物質化学研究所・教授
研究者番号 : 90037292

(2) 研究分担者

五島 健太 (Goto, Kenta)
九州大学・先導物質化学研究所・助教
研究者番号 : 30380538

武村 裕之 (Takemura, Hiroyuki)
日本女子大学・理学部・教授
研究者番号 : 60183456

芝原 雅彦 (Shibahara, Masahiko)
大分大学・教育福祉科学部・准教授
研究者番号 : 60253762

出田 圭子 (Ideta, Keiko)
九州大学・先導物質化学研究所・技術職員
研究者番号 : 90380542