

令和 2 年 6 月 8 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05769

研究課題名(和文)非共有結合性相互作用を用いた有機ドナー・アクセプター類の創製

研究課題名(英文)Organic Electron Donors and Acceptors through the Use of Noncovalent Bonding Interaction

研究代表者

武田 貴志 (TAKEDA, Takashi)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：80625038

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は有機電子ドナー・アクセプター類の電子状態調性の手法として、非共有結合性相互作用の活用を提案することを目的とした。近接した位置に強制された置換基間で発現する強い非共有結合性相互作用に着目し、分子内で強い水素結合相互作用を形成するアリールスルホンアミド基を複数有するアントラキノン设计了・合成した。その還元電位を調査したところ、分子内水素結合相互作用によって、アントラキノンの電子状態を変調できることを明らかにした。合成した分子の結晶構造は多様な集合構造を与えた。そのうち、1,8-二置換体の結晶ではアセトニトリルを選択的に吸着し、1,4,5,8-四置換体では置換ベンゼンを包摂することを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機電子ドナー・アクセプターは様々な有機機能性材料の基本ユニットであり、その開発が古くから盛んにおこなわれてきた。有機ドナー・アクセプター類の電子状態の調整は主に「分子の電子系コアの置換・拡張」および「電子系コアの末端部位への電子供与性・求引性置換基の導入」の2種類の方法で達成されている。適切な分子設計により、非共有結合性相互作用が有機電子ドナー・アクセプターの電子状態の調性できることを示した。新たな有機ドナー・アクセプターの開発指針の提示により、有機電子材料開発推進が期待される。

研究成果の概要(英文)：This project aimed to propose use of noncovalent bonding interaction to modulate electronic properties of organic electron donors and acceptors. We focused on emergent noncovalent bonding interactions between the substituents in close proximity and designed and synthesized arylsulfonamide-armed anthraquinones for this purpose. Cyclic voltammetry measurement of these compounds revealed that intermolecular hydrogen bonding interaction could modulate electronic properties of anthraquinone. Single crystal structure analyses of these compounds revealed versatile molecular assemblies. Among them, the single crystal of 1,8-disubstituted derivative showed reversible and selective acetonitrile/propionitrile sorption and that of 1,4,5,8-tetrasubstituted derivative formed cage structure, which can include substituted benzene derivatives.

研究分野：構造有機化学

キーワード：電子アクセプター 水素結合 分子構造 酸化還元 分子集合体

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機電子ドナー・アクセプター類は様々な有機機能性材料の基本ユニットであり、その開発が古くから盛んにおこなわれてきた。これらの材料を用いて有機超電導や有機エレクトロニクスデバイスの創出の実現が達成された。また、これらのユニットを足場として特定のゲストに対して色調のセンシングを示す材料や、幾何学的にユニークな超分子構造の創出が達成されてきた。有機ドナー・アクセプター類の電子状態の調性は「分子の π 電子系コアの置換・拡張」および「 π 電子系コアの末端部位への電子供与性・求引性置換基の導入」の2種類の方法で達成されているといえる。

上記の2戦略を基盤とし、有機合成化学を駆使することでこれまで多くの有機ドナーおよびアクセプターが開発されてきた。一方で有機ドナー・アクセプターの開発指針が上記の2つしかないため、新奇のドナー・アクセプター開発に課題・支障が生じつつあることも事実といえる。電子供与性・求引性置換基の数は限られており、「 π 電子系コアの置換・拡張」を実現するには合成化学的試行が必要となる。

2. 研究の目的

本研究では研究代表者が行ってきた有機電子材料開発の過程で見出した知見をもとに、有機ドナー・アクセプター類の電子状態調性の新しい手法として、非共有結合性相互作用の活用を提案することを目的とした。具体的には、有機ドナー・アクセプター類の電子状態調性に用いることができることを実証し、非共有結合性相互作用およびその分子設計指針を明らかにすることを目指した。

3. 研究の方法

ナフタレンの *peri*-位に導入された置換基間には、近接した置換基間の非共有結合性相互作用に基づく特異な物性・結合性が発現されることが明らかにされている。本研究ではこれに着目し、ドナー・アクセプター官能基の近接位に非共有結合性相互作用を与える置換基を導入することにより、本研究の目的を達成しようと計画した。実証化合物・比較化合物を設計し、有機合成によりそれらの化合物を合成した。その基礎物性をUV-Vis スペクトル、蛍光スペクトル、サイクリックボルタンメトリー(CV)によって調査した。合成した化合物の分子構造・分子集合構造を単結晶 X 線構造解析により明らかにし、溶媒吸着特性を熱重量分析、吸着等温線測定により調査した。DFT 計算を行い、分子構造と電子物性について考察を行った。

4. 研究成果

(1) 分子内水素結合による電子状態調性の実現

非共有結合性相互作用による有機電子アクセプターの電子状態調性実現のため、1-, 4-, 5-, 8-位にアリールスルホンアミド基を複数導入したアントラキノン類に着目した。この化合物ではアントラキノンのカルボニル基とスルホンアミドのアミノ基が近接し、強い分子内水素結合が形成され、それがアントラキノンユニットの電子受容性に影響を与えると考えた。図 1a に合成した化合物(1-4)の分子構造を、図 1b にそれぞれのサイクリックボルタモグラムを示す。

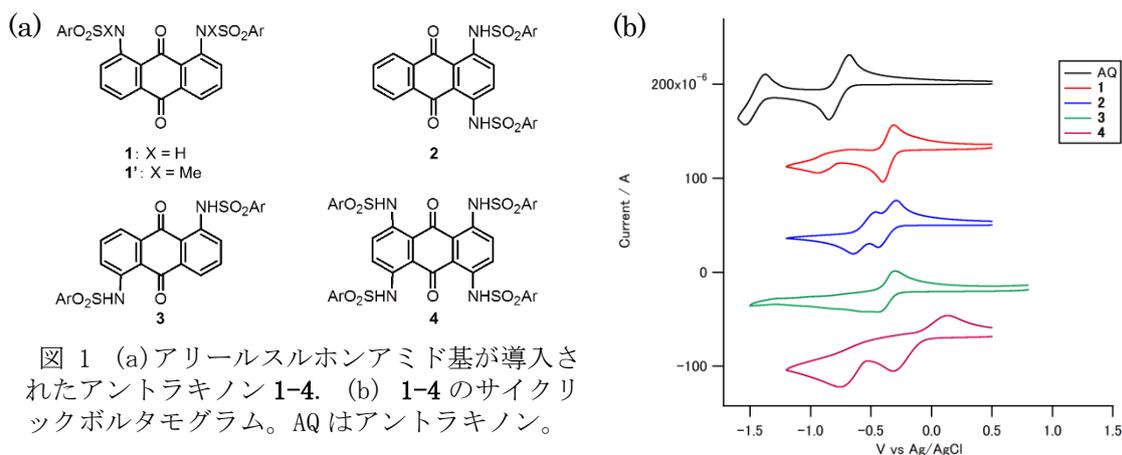


図 1 (a)アリールスルホンアミド基が導入されたアントラキノン 1-4. (b) 1-4 のサイクリックボルタモグラム。AQ はアントラキノン。

それぞれの第一還元波 ($E_{pa1} = -0.29 - -0.44$ V vs Ag/AgCl)は無置換のアントラキノン ($E_{pa1} = -0.85$ V)と比較して還元波がおよそ 0.4-0.5 V 程度正にシフトし、電子受容性が向上することが確かめられた。一般に有機ドナー・アクセプターへの置換基の導入は誘起効果による影響が発現する。上記の結果は化合物 1-4 において、電子供与性のアミノ基を導入したにも関わらず電子受容性が向上したことを意味する。この特異な現象の由来を明らかにするため、種々の検討を行い、以下の結果を得た。(1) 単結晶 X 線構造解析および固体・溶液状態の IR 測定より、化合物 1-4 は強い分子内 N-H \cdots O=C 水素結合を形成している。(2) アリールスルホンユニット

を持たない1-アミノアントラキノンでは誘起効果により電子受容性が低下した ($E_{\text{pa1}} = -1.00$ V vs Ag/AgCl)。(3) **1-4** の分子内水素結合を形成する N-H 部位をメチル化した化合物 (**1'**) ではアントラキノンと同じ還元電位を与えた。これらの結果より化合物の **1-4** の特異な電子受容性の向上は分子内水素結合形成による分極効果に基づくものと結論することができる (図 2a)。末端のアリールスルホンユニットは置換基の固定子としての機能を果たし、溶液中でも有効な水素結合の形成に寄与している (図 2b)。アミノアントラキノンにおいて電子受容性の向上が認められなかったのはアミノ基の回転自由度が大きく、溶液中では有効な水素結合の形成が抑制されたためと考えられる。水素結合を介した電子受容性の大きな変調は DFT 計算からも支持された。

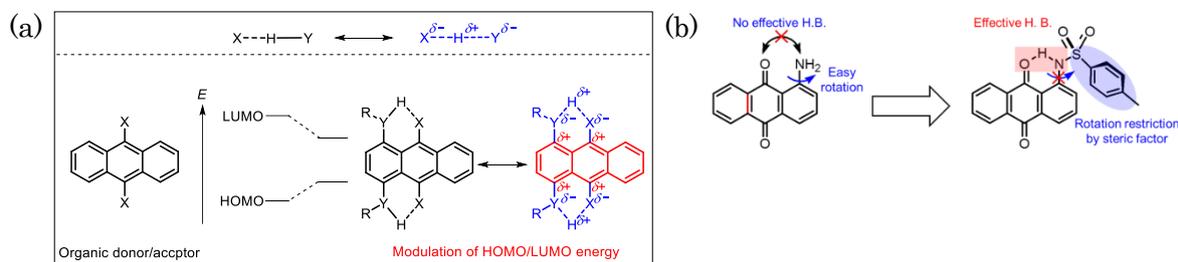


図 2 (a) アリールスルホンアミド基が導入されたアントラキノン **1-4** で認められる分極効果による電子状態調性。(b) アリールスルホンユニットの立体効果。アミノ基の運動が置換基によって抑制されることで溶液中においても水素結合が形成され、電子状態制御に寄与する。

(2) アリールスルホンアミド置換アントラキノン類が形成する多様な分子集合体と選択的溶媒吸着・包摂

上記研究の過程で、アリールスルホンアミド基を有するアントラキノン **1-4** は良く定義されたユニークな分子構造を有することが明らかとなった。分子 **1-4** は分子内 N-H \cdots O=C 水素結合によりアントラキノンとアミン N-H 部位が共平面に配置され、スルホンアミド基がアントラキノン部位とはほぼ直交した配座を取ることが確かめられた。これらの分子が、弱い分子間相互作用と最密充填則によって集合化することで、結晶 **1-4** は大きく異なる分子集合構造を形成することが単結晶 X 線構造解析により明らかとなった。結晶中で二置換体分子 **1-3** はアントラキノンの π スタックを機動力とするダイマーが形成し、そのダイマーが異なる数の分子間相互作用によって集合することで、多様な分子集合体を形成することが確かめられた。中でも分子 **1**, 分子 **4** からなる結晶はユニークなゲスト選択性や集合様式を有することを明らかにした。

分子 **1** からなる結晶は、アセトニトリルおよびプロピオニトリルを選択体に吸着することが確かめられた。図 3a に **1**・(アセトニトリル)結晶の a 軸投影図を示す。分子 **1** がカラムを形成し、そのカラム間に形成されたチャンネルにアセトニトリルが包摂されることが明らかとなった。ゲストのアセトニトリル分子はホスト分子 **1** のスルホンアミド部位の双極子を打ち消すように配置されており (図 3b)、分子 **1** が形成する空孔サイズとホスト-ゲスト間双極子相互作用がアセトニトリルの選択的包摂に重要な役割を果たしていることが示唆された。この溶媒と結晶はアセトニトリル/プロピオニトリルを選択的に定量的にかつ可逆に吸脱着できることが確かめられた (図 3c)。

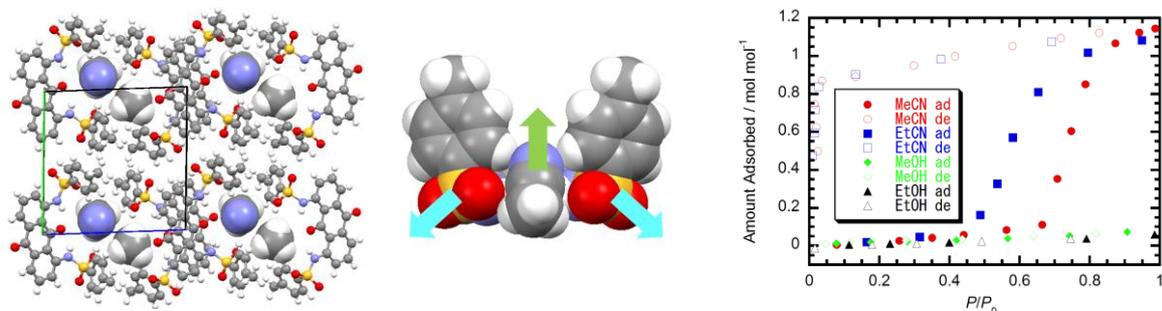


図 3 **1**・(アセトニトリル)結晶の構造とその吸着挙動。(a) 結晶の a 軸投影図 (b) ホスト分子 **1** とアセトニトリルの配置。双極子が打ち消させるようにアセトニトリルが配置されている。(c) 結晶 **1** の各種溶媒に対する吸着等温線。アセトニトリル、プロピオニトリルが選択的に吸着されることが確かめられる。

四置換体 **4** は二置換体 **1-3** とは異なり、ダイマーを形成せず、置換ベンゼン類と包摂構造を形成した。2 分子のホスト分子 **4** はそのアントラキノン間に 2 分子の置換ベンゼン類を包摂した。置換ベンゼン二量体はホストのアントラキノンの π 平面とスルホンアミドピラーによって囲まれており、ユニークな籠型ホスト-ゲスト集合構造を形成することを明らかとした。この籠型構造への置換ベンゼン類の取り込みはゲストの分子サイズや双極子相互作用により選択性が発現することが確かめられた(図 4)。

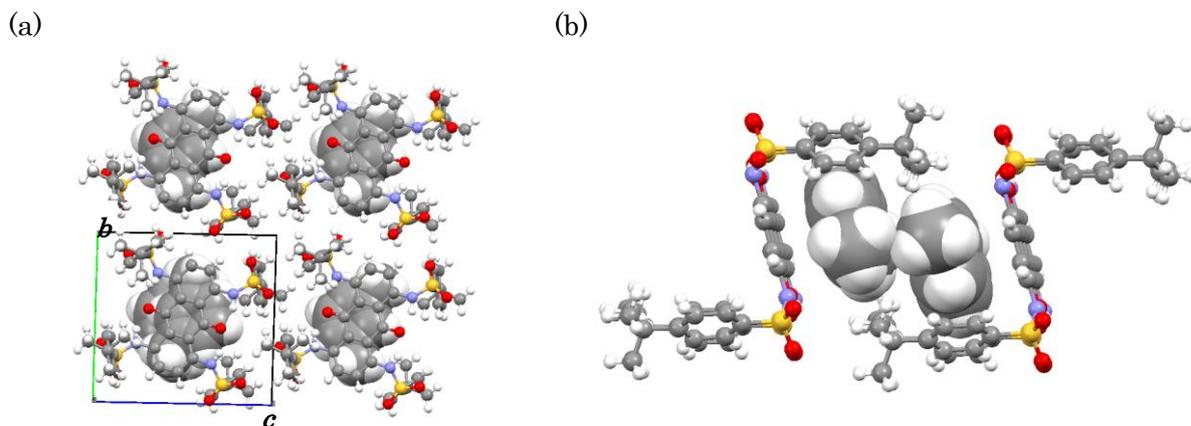


図 4 4 置換体 **4** が形成するホスト-ゲスト錯体。(a) **4** · (トルエン) の *a* 軸投影図 (b) ホスト **4** 二分子が形成する籠型構造。籠型構造にトルエン 2 分子が包摂されている。

(3) アミノアントラキノン類の系統的合成と光学特性

上記のアリールスルホンアミド基置換アントラキノン類がユニークな電子物性、分子集合体構造を与えたことから、アミノアントラキノン類を系統的合成し、その電子、光学特性を調査した。調査した化合物を図 5 に示す。これらの光学特性、酸化還元特性を調査したところ、それらの物性は置換基の種類、置換位置によって大きく変化することが確かめられた。現在その詳細を調査している。今後単結晶 X 線構造解析を行い、分子集合体構造の解明を行っていく予定である。

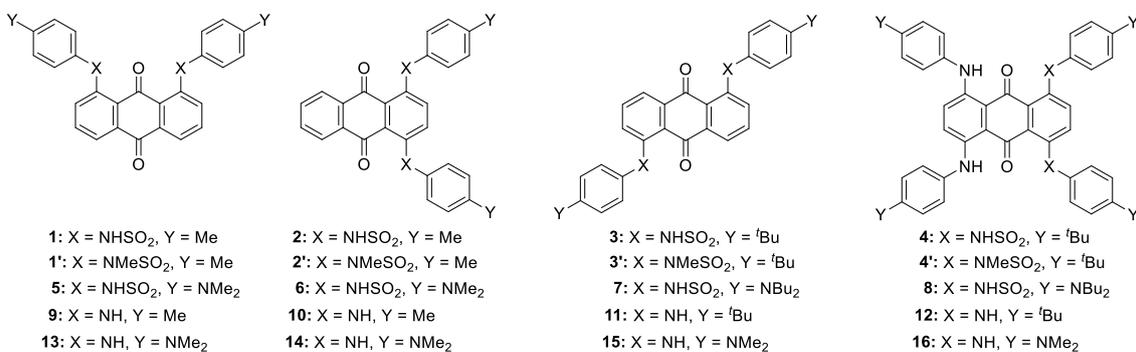


図 5 検証を行ったアミノアントラキノン類。置換基、置換位置によって大きく光学・電子特性が変調することが確かめられた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計11件（うち査読付論文 11件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Takashi Takeda, Shunsuke Yamamoto, Masaya Mitsuishi, Tomoyuki Akutagawa	4. 巻 122
2. 論文標題 Thermoresponsive Amphipathic Fluorescent Organic Liquid	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 9593-9598
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.8b01131	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takashi Takeda, Jianyun Wu, Nobuaki Ikenaka, Norihisa Hoshino, Ichiro Hisaki, Tomoyuki Akutagawa	4. 巻 3
2. 論文標題 C3 Symmetric Hexaphenyltriphenylenehexamide: Molecular Design of Fluorescent Ferroelectrics	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ChemistrySelect	6. 最初と最後の頁 10608-10614
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/slct.201802317	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takashi Takeda, Tomohiro Ikemoto, Shunsuke Yamamoto, Wakana Matsuda, Shu Seki, Masaya Mitsuishi, Tomoyuki Akutagawa	4. 巻 3
2. 論文標題 Preparation, Electronic and Liquid Crystalline Properties of Electron-Accepting Azaacene Derivatives	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 13697-13703
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.8b01943	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Takashi Takeda, Yasutaka Suzuki, Jun Kawamata, Shin-ichiro Noro, Takayoshi Nakamura, Tomoyuki Akutagawa	4. 巻 19
2. 論文標題 The emergent intramolecular hydrogen bonding effect on the electronic structures of organic electron acceptors	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 23905-23909
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c7cp04402j	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takashi Takeda, Shin-ichiro Noro, Takayoshi Nakamura, Yasutaka Suzuki, Jun Kawamata, Tomoyuki Akutagawa	4. 巻 20
2. 論文標題 Selective MeCN/EtCN sorption and preferential inclusion of substituted benzenes in a cage structure with arylsulfonamide-armed anthraquinones	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 17-24
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c7ce01752a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hiroshi Nishiyama, Takashi Takeda, Norihisa Hoshino, Kiyonori Takahashi, Shin-ichiro Noro, Takayoshi Nakamura, Tomoyuki Akutagawa	4. 巻 18
2. 論文標題 Host-guest molecular crystals of diamino-4,4-bithiazole and dynamic molecular motions via guest sorption	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 286-296
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.7b01236	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hayato Anetai, Takashi Takeda, Norihisa Hoshino, Yasuyuki Araki, Takehiko Wada, Shunsuke Yamamoto, Masaya Mitsuishi, Hiromu Tsuchida, Tomoki Ogoshi, Tomoyuki Akutagawa	4. 巻 122
2. 論文標題 Circular polarized luminescence of hydrogen-bonded molecular assemblies of chiral pyrene derivatives	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 6323-6331
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.7b12747	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takashi Takeda, Masataka Ozawa, Tomoyuki Akutagawa	4. 巻 123
2. 論文標題 Dynamic Motion of Twisted System-Induced Temperature-Dependent Dielectric Response in the Neat Liquid State	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 20152 ~ 20159
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b06071	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takashi Takeda, Masataka Ozawa, Tomoyuki Akutagawa	4. 巻 58
2. 論文標題 Jumping Crystal of a Hydrogen Bonded Organic Framework Induced by the Collective Molecular Motion of a Twisted System	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 10345 ~ 10352
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201905075	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takashi Takeda, Masataka Ozawa, Tomoyuki Akutagawa	4. 巻 19
2. 論文標題 Versatile Hydrogen-Bonded Assemblies of Twisted Tetra[3,4]thienylene Tetracarboxylic Acid with Selective Solvent Sorption	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 4784 ~ 4792
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.9b00664	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takashi Takeda	4. 巻 13
2. 論文標題 有機化合物の分子運動に立脚した機能性材料開発	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Molecular Science	6. 最初と最後の頁 A0102 ~ A0102
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3175/molsci.13.A0102	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計19件 (うち招待講演 6件 / うち国際学会 8件)

1. 発表者名 武田 貴志
2. 発表標題 有機化合物の分子運動に立脚した新奇機能性材料開発
3. 学会等名 日本化学会低次元光機能材料研究会第7回研究講演会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takashi Takeda, Tomoyuki Akutagawa
2. 発表標題 Arylsulfonamide-armed anthraquinone: The emergent hydrogen bonding effect on the organic electronic structure and selective MeCN/EtCN sorption in the crystal
3. 学会等名 7th EuCheMS Chemistry Congress (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 武田 貴志、姉帯 勇人、星野 哲久、芥川 智行
2. 発表標題 キラルアルキル鎖を導入したピレンテトラアミドの分子集合と光学特性・強誘電性
3. 学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 武田 貴志、小澤 優喬、星野 哲久、芥川 智行
2. 発表標題 折れ曲がり構造を有するテトラ[3,4]チエニレンテトラカルボン酸が形成する水素結合ネットワークと選択的な溶媒吸着
3. 学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 武田 貴志、芥川 智行
2. 発表標題 水素結合性および電子受容性部位を有するピラジノキノキサリン誘導体の合成と物性
3. 学会等名 第12回分子科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 武田 貴志、小澤 優喬、芥川 智行
2. 発表標題 テトラチエニレンテトラカルボン酸が形成する多様な結晶構造と溶媒吸着・サーモサリエント効果
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 武田 貴志
2. 発表標題 有機化合物の集積構造の熱運動性に立脚した新奇バルク機能性材料創製
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takashi Takeda, Tomoyuki Akutagawa
2. 発表標題 Crystal jumping of alkyl acridone and its dicyanomethylenated derivatives
3. 学会等名 24th Congress & General Assembly of the International Union of Crystallography 2017（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Takashi Takeda, Tomoyuki Akutagawa
2. 発表標題 Arylsulfonamide substituted anthraquinones: unique electronic structures and selective molecular sorption behavior
3. 学会等名 17th International Symposium on Novel Aromatic Compounds（国際学会）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Takashi Takeda, Tomohiro Ikemoto, Tomoyuki Akutagawa
2. 発表標題 Electron-deficient acene-based liquid crystals
3. 学会等名 13th International Symposium on Functional pi-Electron Systems (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 武田 貴志、山本 俊介、三ツ石 方也、芥川 智行
2. 発表標題 PEGエステル基を有するテトラフェニルエチレン：凝集特性を示すAIE液体
3. 学会等名 第28回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 武田 貴志、山本 俊介、三ツ石 方也、芥川 智行
2. 発表標題 PEGエステル基を有するテトラフェニルエチレン：凝集特性を示すAIE液体
3. 学会等名 第11回分子科学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Takashi Takeda, Tomoyuki Akutagawa
2. 発表標題 Jumping crystal of hydrogen-bonded organic framework
3. 学会等名 The 13th Japan-China joint symposium on conduction and photoconduction in organic solids and related phenomena (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takashi Takeda, Masataka Ozawa, Tomoyuki Akutagawa
2. 発表標題 Jumping crystal of hydrogen-bonded organic framework induced by collective molecular motion of twisted system
3. 学会等名 5th Japan-Taiwan-Singapore-Hong Kong quadrilateral symposium on coordination chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 武田 貴志
2. 発表標題 有機化合物の分子運動に立脚した機能性材料開発
3. 学会等名 第13回分子科学討論会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 武田 貴志、芥川 智行
2. 発表標題 アリアルアミノ基を複数有するアントラキノン類の光学・電子物性
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 武田 貴志、小澤 優喬、芥川 智行
2. 発表標題 テトラ[2,3]チエニレンテトラカルボン酸が形成するHOFとその結晶ジャンプ
3. 学会等名 第28回有機結晶シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takashi Takeda, Masataka Ozawa, Tomoyuki Akutagawa
2. 発表標題 Hydrogen bonded molecular crystals of tetrathienylene tetracarboxylic acids with selective solvent sorption and thermosolient behavior
3. 学会等名 18th International symposium on novel aromatic compounds (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takashi Takeda, Masataka Ozawa, Tomoyuki Akutagawa
2. 発表標題 Hydrogen bonded molecular crystals of tetrathienylene tetracarboxylic acids with selective solvent sorption and thermosolient behavior
3. 学会等名 14th International symposium on functional π -electron systems (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	芥川 智行 (AKUTAGAWA Tomoyuki) (60271631)	東北大学・多元物質科学研究所・教授 (11301)	
連携研究者	川俣 純 (KAWAMATA Jun) (40214689)	山口大学・創成科学研究科・教授 (15501)	
連携研究者	鈴木 康孝 (SUZUKI Yasutaka) (30634753)	山口大学・創成科学研究科・准教授 (15501)	