

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：32612

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2013～2014

課題番号：25886012

研究課題名(和文)新規芳香族イミド体の合成・物性評価およびD-A隣接積層型分子集合体の創製

研究課題名(英文) Synthesis and photophysical properties of new supramolecular nanoassemblies constructed by donor and acceptor columns for light energy conversion

研究代表者

酒井 隼人 (Sakai, Hayato)

慶應義塾大学・理工学部・助教

研究者番号：60708486

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：多環芳香族イミド体は優れた電子還元特性と積層型集合体特性を有するため、電子デバイス等への応用展開が期待できる。またイミド基の窒素原子上に水素原子を配置すると、トリアジンとの強固な水素結合を形成し、簡便にゲスト分子を導入できる。しかしながら、多環芳香族イミド体の基礎的な物性に関する知見は十分ではない。今回、コロネンやベンゾペリレンにイミド基の数を系統的に変化させた一連の誘導体を用いて、電子物性および励起ダイナミクス評価を行った。次に、ゲスト分子として電子ドナー性の有機色素であるポルフィリン誘導体を用いて、水素結合を介した光エネルギー変換特性を有する新規集積体の構築および電子移動特性評価を行った。

研究成果の概要(英文)：A series of benzo[ghi]perylene and coronene derivatives substituted by electron-withdrawing groups were systematically synthesized considering number of imide groups and the peripheral positions. The photophysical and electrochemical properties of these compounds were investigated by steady-state spectroscopy, cyclic voltammetry. The synthetic introduction of proper substituents on the poly aromatic hydrocarbon therefore enables us to control the electrochemical and photophysical behaviors. The steady-state absorption spectra become red-shifted as compared to unsubstituted benzo[ghi]perylene. Regarding the electrochemistry, with an increase in the number of imide groups, the reduction potentials are shifted to the positive direction. Next, the supramolecular complex between zinc porphyrin and benzo[ghi]perylene triimide derivatives through hydrogen bond was confirmed by <sup>1</sup>H NMR. Finally, femtosecond transient absorption measurements indicated that efficient photoinduced electron transfer.

研究分野：有機合成化学

キーワード：超分子集合体 ポルフィリン 多環芳香族イミド体 水素結合 光誘起電子移動 電子物性 励起ダイナミクス

1. 研究開始当初の背景

近年の環境・エネルギー問題に対する議論の高まりに関連し、光エネルギーを電気や化学エネルギーに変換するシステムは極めて重要かつ関心が高い。これは有機合成手法や有機半導体分野の急速な発展と連動し、有機色素を用いた光エネルギー変換技術の開発へと繋がっている。しかしながら、同分野では、真空蒸着やスピコートによる有機薄膜形成あるいは基板加熱による薄膜内の微小構造（グレイン）の制御と極めて恣意的な手法が主流である。したがって、特性向上は作製現場における独自のテクニカルな要素が色濃く、一般性の高い新たな戦略に基づく分子集積技術の開発は極めて重要な課題である。

2. 研究の目的

芳香族イミド体は優れた電子受容特性や電子移動特性、積層特性を示すことから有機半導体に利用可能な新規化合物として注目されている。一方、イミド基の窒素原子上に水素原子を配置すると、トリアジニル基との三重水素結合形成が可能となる。したがって、ゲスト分子を外部から簡便に導入することができる。本研究では、平面型多環芳香族炭化水素に水素結合形成可能な N-H 型イミド基を導入した多環芳香族イミド体を合成し、水素結合形成可能なトリアジニル基を有する電子供与性有機色素ポルフィリンをゲスト分子に用いて、光エネルギー変換特性を有する新規分子集合体を構築することを目的とする。

3. 研究の方法

芳香族イミド体の基本骨格としてコロネンからベンゼン環が一つ欠損したベンゾペリレンに着目し、イミド基の数の変化に伴う物性の違いを考慮して一連の誘導体合成を行う。合成した分子を用いて、分光特性および電気化学特性を評価し、電子アクセプター性を議論する。次に、ドナー分子としてポルフィリンを用いて、多環芳香族イミド体から成る超分子集合体を構築する。最後に、光誘起電子移動特性に関して過渡吸収測定を用いて評価する。

4. 研究成果

本研究で用いたベンゾ[ghi]ペリレンならびにコロネンイミド誘導体および超分子集合体への応用展開可能な水素結合部位を有する N-H 型ベンゾ[ghi]ペリレントリイミド (BpTIm-NH) およびドナー分子として用いたポルフィリン誘導体 (C<sub>12</sub>-ZnP) の構造をそれぞれ Fig. 1 に示す。

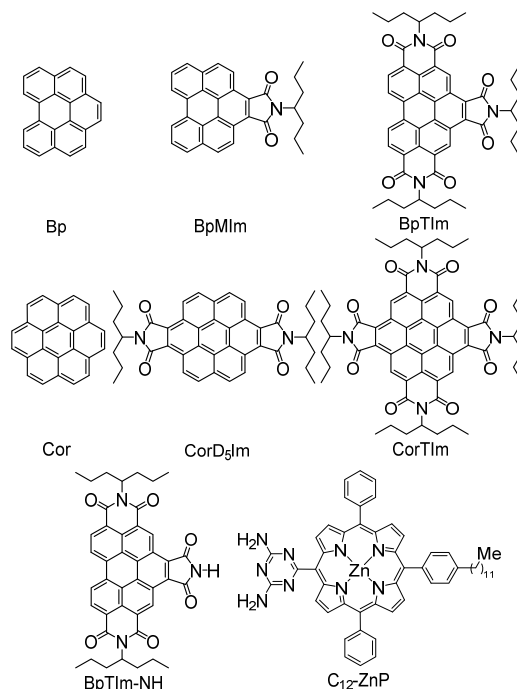
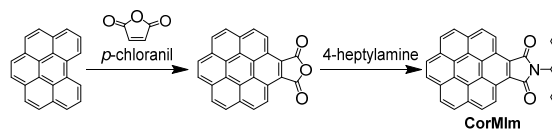


Fig. 1 コロネンイミドとポルフィリン誘導体の構造

各化合物の合成は、既報<sup>1</sup>を参考に多環芳香族炭化水素と無水マレイン酸を用いた Diels-Alder 反応を行い、その後アルキルアミンを用いてマレイミド化することで合成した。その一例を Scheme 1 に示す。



Scheme 1. CorMIm の合成経路

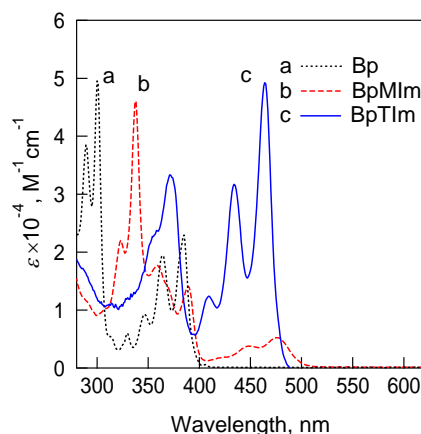


Fig. 2 ベンゾペリレンイミド体の吸収スペクトル

各化合物の電子状態を評価するために紫外可視吸収スペクトルを測定した。合成した各化合物は、無置換のベンゾ[ghi]ペリレン (Bp) と比較すると、吸収波長の長波長化および 0-0 遷移に対応するピークの増大が観測された (Fig. 2)。また

置換基導入により HOMO-LUMO ギャップが減少することは、DFT 計算の結果とよい一致を示す。

次に、各化合物の電子アクセプター性を評価するため、サイクリックボルタノメトリーを行った。電子求引性のイミド基の数に応じた可逆な酸化還元波が観測され、第一還元電位は段階的に正の方向にシフトした。特に CorTIm は第一還元電位が  $-0.65$  V vs. SCE と優れた電子アクセプター性を示した。この値は無置換のコロネン ( $-2.08$  V vs. SCE) と比較すると、約  $1.4$  V も正側へ大きくシフトしている。また、4 電子にもおよぶ多電子還元波が観測されたことも興味深い (Fig. 3)。これは、イミド基でのラジカルアニオンの安定化と LUMO の縮重によると考えられる。ベンゾペリレンイミド体も可逆な酸化還元波が観測され、BpTIm においては、 $-0.66$  V vs. SCE と優れた還元特性を示した。

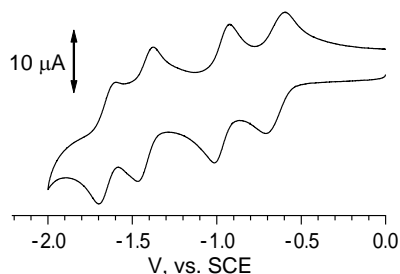


Fig. 3 CorTIm のサイクリックボルタノグラム

これらの結果を基に、次に、良好なアクセプター性を有する BpTIm-NH を電子アクセプターとして、電子ドナーとしてポルフィリン誘導体  $C_{12}$ -ZnP を用いて光誘起電子移動特性を有する水素結合を介した新規超分子集合体の構築を検討した。

まず、BpTIm-NH と  $C_{12}$ -ZnP の間での水素結合形成能を評価するため、 $^1\text{H}$  NMR を利用した titration 実験を行った (Fig. 4)。 $60$   $\mu\text{M}$  BpTIm-NH の  $\text{CDCl}_3$  溶液を調整し、その溶液に  $C_{12}$ -ZnP を添加しながら逐次  $^1\text{H}$  NMR 測定を行った。BpTIm-NH のマレイミド基のプロトンに対応するシグナルに注目したところ、 $C_{12}$ -ZnP を添加するにつれて低磁場方向にシフトしていく様子が観測された。したがって、BpTIm-NH のイミド基と  $C_{12}$ -ZnP のトリアジニル基の間で、三重水素結合を形成することが明らかとなった。プロトンの化学シフト値と溶液内の  $C_{12}$ -ZnP の濃度を利用して錯形成定数を算出した。その結果、錯形成定数は  $K_a = 8,200 \text{ M}^{-1}$  と決定した。

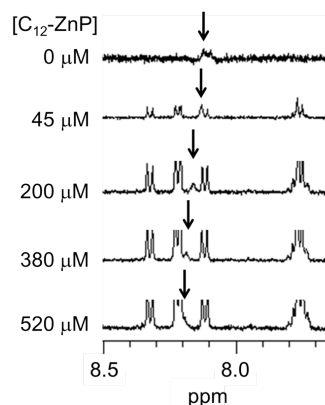


Fig. 4  $^1\text{H}$  NMR を用いた BpTIm-NH と  $C_{12}$ -ZnP の titration 実験

次に、BpTIm-NH と  $C_{12}$ -ZnP 間における光ダイナミクス評価を行うため、フェムト秒レーザー過渡吸収測定を行った。 $20$   $\mu\text{M}$  BpTIm-NH と  $C_{12}$ -ZnP を 1 対 1 で混合した PhCN とメチルシクロヘキサン ( $1/199 = \text{V/V}$ ) 溶液を調整した。得られた懸濁液を遠心分離させ、集合体を採取した。得られた集合体を用いて KBr ディスクを作製し、励起光として  $393$  nm の波長の光を利用して過渡吸収測定を行った (Fig. 5)。 $1.0$  ピコ秒の過渡吸収スペクトルにおいて  $500$ - $550$  nm に  $C_{12}$ -ZnP のラジカルカチオン、 $650$ - $800$  nm に BpTIm-NH のラジカルアニオンに対応する吸収体が観測された。そして時間経過とともに減衰して行く様子が観測された。この結果から、BpTIm-NH と  $C_{12}$ -ZnP 間で光誘起電子移動が生じることが明らかとなった。次に、 $C_{12}$ -ZnP の一重項励起状態と BpTIm-NH 間における電荷分離速度定数を決定するため、 $530$  nm の時間分解スペクトルの測定を行った。その減衰曲線から、速度乗数は  $k = 1.3 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$  と決定され、本集合体内部で超高速の光誘起電子移動が生じていることが示唆された。

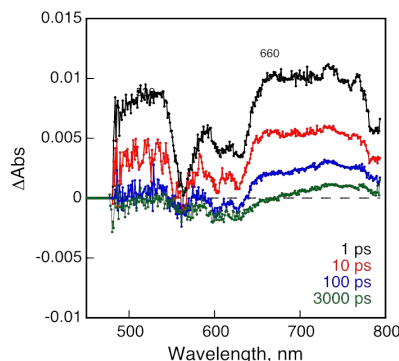


Fig. 5 BpTIm-NH と  $C_{12}$ -ZnP 集合体のフェムト秒レーザー過渡吸収測定

以上、コロネンにイミド基を系統的に配置した一連のコロネンイミド誘導体を合成し、イミド基の数と環構造変化に伴う電子物性について詳細に検討し、芳香族イミド体の基礎物性の確立と新規な平面型電子受容体創製に成功した。さらに、トリアジニル基を有する電子供与性有機色素ポルフィリンをゲスト分子に用い、光エネルギー変換機能を有する平面状電子アクセプター性分子を用いた新規超分子集合体を構築することにも成功した。今後は、本超分子集合体を用いて、光電変換系に展開していきたいと考えている。

#### <引用文献>

1. Alibert-Fouet, S.; Seguy, I.; Bobo, J.-F.; Destruel, P.; Bock, H. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1746-1753.

#### 5. 主な発表論文等

##### [雑誌論文](計2件)

1. Hirayama, S.; Sakai, H.; Araki, Y.; Tanaka, M.; Imakawa, M.; Wada, T.; Takenobu, T.; Hasobe, T., Systematic Control of the Excited-State Dynamics and Carrier-Transport Properties of Functionalized Benzo[ghi]perylene and Coronene Derivatives, 査読有, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9081-9093.

DOI: 10.1002/chem.201304679

2. Ida, K.; Sakai, H.; Ohkubo, K.; Araki, Y.; Wada, T.; Sakanoue, T.; Takenobu, T.; Fukuzumi, S.; Hasobe, T., Electron-Transfer Reduction Properties and Excited-State Dynamics of Benzo[ghi]peryleneimide and Coroneneimide Derivatives, 査読有, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 7710-7720.

DOI: 10.1021/jp500761f

##### [学会発表](計5件)

1. 酒井隼人、荒木保幸、和田健彦、羽曾部卓:日本化学会第95春季年会 2015年3月28日: 日本大学理工学部船橋キャンパス(千葉県・船橋市)

2. 酒井隼人、井田宏一、大久保敬、福住俊一、羽曾部卓: 第25回基礎有機化学討論会 2014年9月7日: 東北大学川内北キャンパス(宮城県・仙台市)

3. 井田宏一、酒井隼人、大久保敬、福住俊一、羽曾部卓: 第94回日本化学会春季年会 2014年3月27日: 名古屋大学東山キャンパス(愛知県・名古屋市)

4. 酒井隼人、大久保敬、福住俊一、羽曾部卓: 第24回基礎有機化学討論会 2013年9月7日: 学習院大学目白キ

ャンパス(東京都・豊島区)

5. 井田宏一、酒井隼人、大久保敬、須崎基子、竹延大志、福住俊一、羽曾部卓: 第24回基礎有機化学討論会 2013年9月5日: 学習院大学目白キャンパス(東京都・豊島区)

##### [その他]

ホームページ等

<http://www.chem.keio.ac.jp/~hasobe/>

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

酒井 隼人 (SAKAI Hayato)

慶應義塾大学・理工学部化学科・助教

研究者番号: 60708486