

平成 29 年 6 月 21 日現在

機関番号：34315

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2015～2016

課題番号：15H06737

研究課題名(和文) アニオン応答性環状 電子系の開拓と機能性マテリアルの創製

研究課題名(英文) Dimension-Controlled Assemblies Based On Anion-Responsive pi-Electronic Molecules

研究代表者

羽毛田 洋平 (Haketa, Yohei)

立命館大学・総合科学技術研究機構・研究員

研究者番号：70757195

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)：独自に設計・合成した 電子系イオンペアを用い、適切な条件における集合化を行うことで、電子系イオンの規則的な配列構造を基盤とした次元制御型集合体(結晶、ゲル、液晶など)の創製を展開した。電子系イオンペアの形成方法として、デザインしたアニオン応答性 電子系のアニオン会合体とその対カチオンを利用する方法(会合型イオンペア)、および「真」の 電子系イオンを用いる方法(非会合型イオンペア)を開拓した。適切なイオン交換条件を確立したことによって、多様なイオンペアの形成が可能となった。電子系イオンペア集合体は半導体特性をはじめとした機能性の発現が可能であることが分かった。

研究成果の概要(英文)：Precise design of π -electronic ion pairs enabled the fabrication of highly organized dimension-controlled ion-pairing assemblies, including nanoscale specific morphologies, supramolecular gels, liquid crystals, etc. The π -electronic ion pairs were prepared by utilization of the receptor-anion complexes based on anion-responsive π -electronic molecules, and modified “genuine” π -electronic ions. Such π -electronic ion pairs afforded fine-tuned geometries and electronic states, which are suitable for ion-pairing assemblies. Appropriately designed ion-exchange conditions for such π -electronic ion pairs also enabled the fabrication of various π -electronic ion pairs. The π -electronic ion pairs afforded dimension-controlled assemblies as charge-by-charge and charge-segregated modes, exhibiting promising electronic properties such as charge-carrier transport behaviors.

研究分野：有機化学、超分子化学

キーワード：イオンペア集合体 アニオンレセプター 電子系 液晶

1. 研究開始当初の背景

持続可能社会の実現には、既存システムを越える高機能・低コスト、かつ環境負荷の少ない材料の開発が不可欠である。とくに、原子・分子レベルでの構造(形状)と電子状態を制御する方法を確立し、集合体形態を理解することで、効率的な材料設計が可能となる。近年さまざまな機能を有する π 電子系からなる材料の開発がさかに行われている。なかでも、有機分子特有の分子間相互作用に駆動された π 電子系集合体は、多様な電子・光物性および容易な成型加工性のため、太陽電池や EL 材料などをはじめ、有機エレクトロニクスを担う素材として実用化段階に入りつつある。しかし、性能は依然発展途上であり、革新的な π 電子系の合成(形成)とその集合化形態の制御方法の確立が強く求められていた。

申請者はこれまでアニオン応答性 π 電子系の合成および集合化に関する研究を進めてきた。適切な置換基を導入した π 電子系レセプターは、アニオンと会合体を形成し、対カチオンを組み込んだイオンペア集合体(次元制御型集合体)の形成を明らかにしている。しかし、集合体形成能を有するアニオン応答性 π 電子系の報告例は限られており、集合体と機能性との関連も未解明であった。さらに、非会合型の π 電子系イオンを基盤とした集合体(結晶、ゲル、液晶など)の形成は未開拓な状況であった。

2. 研究の目的

アニオンと効果的な相互作用が可能な π 電子系レセプターを新規に設計・合成し、多様なアニオンを π 電子系の一部に組み込むことによる分子構造・電子状態などの物性変調、さらに形成した平面状アニオンと対カチオンの規則配列からなるバルク状態材料の形成方法(会合型イオンペア集合体)を確立し、機能発現に挑戦する。さらに、レセプターからの脱アニオン化の懸念がない、非会合型の「真」の π 電子系イオンを基盤とした次元制御型集合体を展開する。 π 電子系が静電相互作用により規則配列した次元制御型集合体(結晶、ゲル、液晶)では、半導体特性や強誘電性などをはじめとした物性の発現を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

π 電子系アニオンの形成方法として、適切な相互作用部位を空間的に最適に配置させた非環状・環状 π 電子系レセプターを新規に合成した。アニオンと π 電子系レセプターの特異な会合体形成による、 π 電子系の構造(平面性、ねじれ)や電子状態(電子・電荷の偏りや移動)の変化を誘起させることで、 π 電子系の変調を行い、物性発現を試みた。また、 π 電子系アニオンの対カチオンを適切に選択することで、 π 電子系イオンペアを基盤とした特異な電子・光物性の発現を行った。

さらに、アニオンにより構造(形状)・電子状態が変調された π 電子系アニオンと対カチオン間の静電相互作用を基軸とした分子間相互作用により、 π 電子系イオンが規則配列した結晶・ゲル・液晶状イオン材料の創製と機能発現(半導体特性や強誘電性など)を試みた。

4. 研究成果

(1) アニオン応答性 π 電子系の開発は多様な会合型 π 電子系アニオンの形成においてきわめて重要である。そこで、水素結合ドナー性の NH を有するピロールに着目し、強い電子求引性のパーフルオロヘキシル基を β 位に導入したピロール **1** (図 1a) を合成した。**1** はピロール NH 1 点の水素結合によるアニオン会合形態であるにも関わらず、既報のピロール誘導体と比較して高いアニオン会合能を示すことが分かった。電子求引性基の導入によりピロール環が大きく分極していることが DFT 計算から示唆された(図 1b)。また、**1** の α 位プロモ化やニトロ化に成功し、会合型 π 電子系アニオンの構成ユニットとして利用できる可能性を見出した(*Chem. Commun.* **2016**, *52*, 7364–7367)。

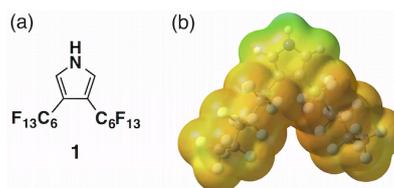


図 1 (a) パーフルオロヘキシル置換ピロール; (b) **1** の静電ポテンシャル図 (B3LYP/6-31+G(d,p))

(2) π 電子系ユニットの集合化には、コア π 電子系ユニットの積層と側鎖(たとえば、アルキル鎖)のパッキングが重要である。 π 電子系ユニットにアルコキシ鎖を導入した例は多くあるのに対し、アルキル鎖を導入した π 電子系からなる集合体の形成例は少ない。そこで、直接アルキル置換ジピロリルジケトン BF₂ 錯体 **2** (図 2a) (π 電子系アニオンレセプター) を合成し、集合化挙動を評価した。**2** は π - π スタッキングを基軸とした超分子ゲルやヘキサゴナルカラムナー構造(Col_h)からなる液晶中間相を発現することを見出した(図 2b)。また、適切な π 電子系カチオンをとまなうアニオンとの会合により、レセプター-アニオン会合体とカチオンからなる電荷積層型集合体を基盤としたファイバー状集合体や Col_h を基盤とした液晶

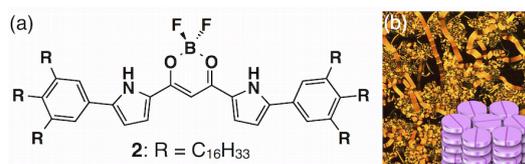


図 2 (a) 直接アルキル置換ジピロリルジケトン BF₂ 錯体; (b) **2** の POM および Col_h モデル

相の発現を明らかにした (*Chem. Asian J.* **2016**, *11*, 2025–2029)。

(3) ジピロリルジケトンホウ素錯体の周辺に適切な芳香環を導入したファン状構造を有するレセプターは、ピロール環の反転(アニオン会合)によってロッド状構造への変換が可能であることが理論計算から予想された。実際にピロールβ位にフェニル基を導入したレセプター**3** (図 3a) を合成し、単結晶 X 線構造解析によってファン状とロッド状構造の形成を明らかにした (図 3b)。側鎖芳香環に長鎖アルコキシ基を導入した誘導体 **4** は Col_h 構造を基盤とした液晶中間相を形成することを見出した。一方、アニオンの対カチオンを精査することで、レクタングュラカラムナー構造 (Col_r) を形成することを見出した (*Chem. Commun.* **2016**, *53*, 3834–3837)。

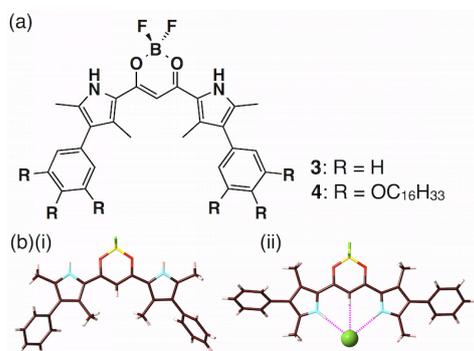


図 3 (a) β 芳香環置換ジピロリルジケトン BF₂ 錯体; (b) **3** の単結晶 X 線構造: (i) **3**, (ii) **3**-Cl⁻

(4) 分子集合化が可能なアニオン応答性 π 電子系として、2 つのピロールを鈴木カップリング反応によりピリミジン 4,6 位に導入したジピロリルピリミジン π 電子系アニオンレセプター**5,6** (図 4a) の合成を行った。ジピロリルピリミジンはピロール環反転をとまうアニオン会合挙動を示すことを見出した。さらに、単結晶 X 線構造解析によって固体状態における電荷積層型のイオンペア集合体の形成を明らかにした (図 4b) (*Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 8035–8038)。

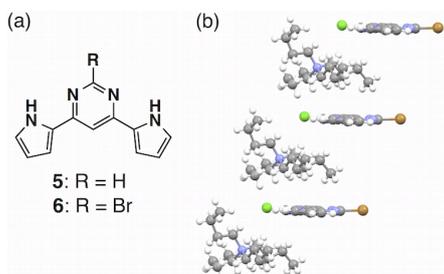


図 4 (a) ジピロリルピリミジン誘導体; (b) **6**·Cl⁻·TBA⁺ の単結晶 X 線構造 (電荷積層型集合体)

(5) 非会合型の「真」の π 電子系アニオンであるペンタシアノシクロペンタジエニルアニオン (PCCp⁻) を基盤とし、イオン交換

によって、適切な形状や電子状態からなる対カチオンを導入する方法を確立した。たとえば、対カチオンとして π 電子系のシクロヘキサトリエニルカチオン (Ch⁺) を導入した PCCp⁻·Ch⁺**7** (図 5a) は、結晶中において PCCp⁻ と Ch⁺ が交互に配列し、互いに π - π スタッキングにより積層した電荷積層型集合体を形成した (図 5b(i))。一方、立体型のカチオンを導入した PCCp⁻·(CH₃)₃(C₄H₉)N⁺**8** (図 5a) は電荷種分離配置型集合体を形成することを見出した (図 5b(ii))。さらに、対カチオンとして長鎖アルキル鎖を有するアンモニウムカチオンを導入することで、中間相の発現を DSC、POM から明らかにした (図 5c)。たとえば、(C₁₂H₂₅)₃(CH₃)N⁺ は Col_h 構造を基盤とした中間相であることが放射光 XRD 測定 (SPring-8: BL40B2) によって分かった。このような、 π 電子系イオンの規則配列構造からなる集合体の機能性として、時間分解マイクロ波過渡伝導度測定 (FP-TRMC) によって電荷種分離配置型集合体の高いホール輸送性を見出した。 π 電子系アニオンに導入する対カチオンの形状や電子状態に依存し、結晶や液晶において次元制御型集合体の形成を明らかにした (*Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 7843–7850)。

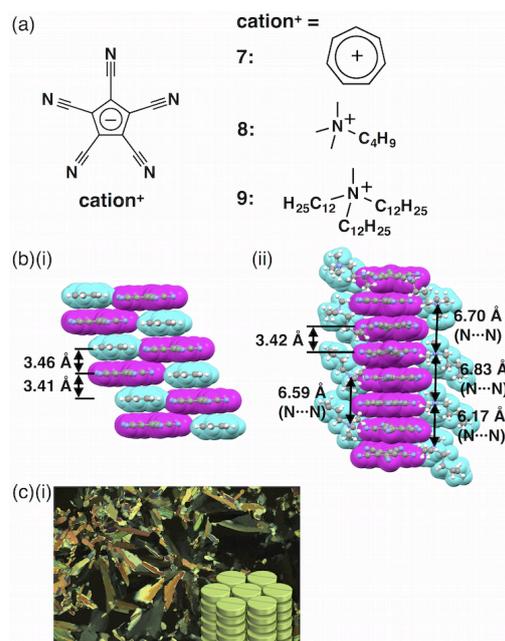


図 5 (a) PCCp⁻ を基盤とした π 電子系イオンペア; (b) (i) **7**, (ii) **8** の単結晶 X 線構造解析; (c) **9** の (i) POM (70 °C, 1st cooling) および (ii) XRD

(6) アニオン、カチオンのいずれかが π 電子系のイオンペア集合体はこれまでも報告例がいくつかあるが、アニオンとカチオンの両者がともに π 電子系イオンからなるイオンペア集合体は集合化形態や物性をはじめ未解明な部分が多い。そこで、+1 価の π 電子系カチオンであるポルフィリン-Au^{III} 錯体を基盤としたイオンペアの合成および対アニオン交換方法を確立し、多様なイオンペア集

合体の調製を開拓した。たとえば、ポルフィリン-Au^{III} 錯体 π 電子系カチオンに π 電子系アニオンを導入した **10** (図 6a) は結晶中において π - π スタッキング構造を基軸とした電荷積層型集合体を形成することを明らかにした (図 6b)。さらに、長鎖アルキル鎖を導入したポルフィリン-Au^{III} 錯体 π 電子系カチオンに適切なアニオンを組み合わせることで、サブマイクロメートルサイズのファイバーからなる超分子ゲルの形成や、広い温度領域において電荷積層型集合体からなるコラムナー液晶中間相 (図 6c) を発現した。

π 電子系イオンペアの形成方法と集合化に関する研究を展開したことで、 π 電子系イオンペアを基盤とした多様な次元制御性ソフトマテリアルの創製が可能となった (総説: *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 2894–2909)。以上のとおり、これまでソフトマテリアルの構成ユニットとして活用がほとんどなかった π 電子系イオンに着目し、それらの配列制御によって特異な機能性の発現を展開した。

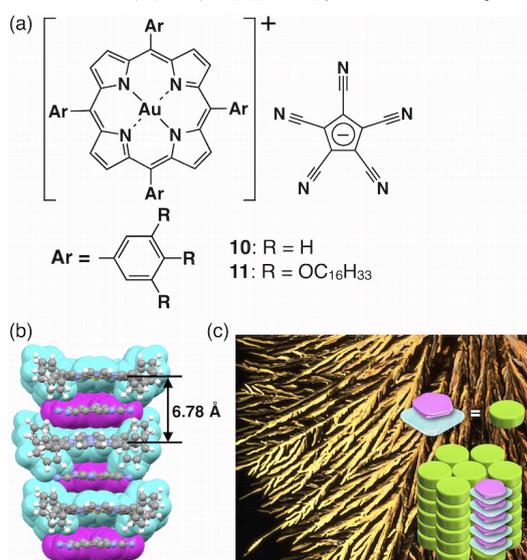


図 6 (a) ポルフィリン Au(III)カチオンを基盤とした π 電子系イオンペア; (b) (i) **10** の単結晶 X 線構造; (c) **11** の中間相における POM (280 °C, 1st cooling) およびモデル構造

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 7 件、全て査読有り)

1. Lakshmi, V.; Haketa, Y.; Yamakado, R.; Yasuda, N.; Maeda, H. "Dimension-controlled assemblies of anion-responsive π -electronic systems bearing aryl substituents with fan-shaped geometries" *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 3834–3837. DOI: 10.1039/c7cc01551h
2. Haketa, Y.; Maeda, H. "Dimension-controlled ion-pairing assemblies based on π -electronic charged species" *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 2894–2909. DOI: 10.1039/c6cc10255g
3. Haketa, Y.; Tamura, Y.; Yasuda, N.; Maeda,

H. "Dipyrrolylpyrimidines as anion-responsive π -electronic systems" *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 8035–8038. DOI: 10.1039/c6ob01466f

4. Haketa, Y.; Katayama, D.; Fukunaga, S.; Bando, Y.; Sakurai, T.; Matsuda, W.; Seki, S.; Maeda, H. "Ion-Free and Ion-Pairing Assemblies of Anion-Responsive π -Electronic Systems Possessing Directly Linked Alkyl Chains" *Chem. Asian J.* **2016**, *11*, 2025–2029. DOI: 10.1002/asia.201600712
5. Haketa, Y.; Takasago, R.; Maeda, H. " β -Perfluoroalkyl-substituted pyrrole as an anion-responsive π -electronic system through a single NH moiety" *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 7364–7367. DOI: 10.1039/c6cc03619h
6. Bando, Y.; Haketa, Y.; Sakurai, T.; Matsuda, W.; Seki, S.; Takaya, H.; Maeda, H. "Ion-Pairing Assemblies Based on Pentacyano-Substituted Cyclopentadienide as a π -Electronic Anion" *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 7843–7850. DOI: 10.1002/chem.201600686
7. イオンペア集合体を形成するアニオン応答性 π 電子系の合成」羽毛田洋平・山門陵平・前田大光, *有機合成化学協会誌* **2016**, *74* (3), 243–253.

[図書] (計 2 件)

1. " π -Electronic Ion-Pairing Assemblies Providing Nanostructured Materials", Haketa, Y.; Maeda, H., In *Functional Organic and Hybrid Nanostructured Materials: Fabrication, Properties, and Applications*; Li, Q. Ed.; Wiley-VCH, **2017**, in press. ISBN: 9783527342549
2. "Supramolecular Assemblies of π -Electronic Charged Species", Haketa, Y.; Yamakado, R.; Maeda, H., In *Conjugated Objects: Developments, Synthesis, and Application*, Nagai, A.; Takagi, K. Eds., Pan Stanford, **2017**, in press. ISBN: 9789814774031

[学会発表] (計 9 件)

1. Yohei Haketa, Vellanki Lakshmi, Hiromitsu Maeda, 「アニオン応答性キラルオリゴピロールを基盤としたキラル光学特性の発現」, 日本化学会第 97 春季年会, 2017.3.17, 慶應義塾大学, 神奈川県
2. Yohei Haketa, Yuya Bando, Hiromitsu Maeda, "Dimension-Controlled Assemblies Based on Genuine π -Electronic Ions", 日本化学会第 97 春季年会, 2017.3.16, 慶應義塾大学, 神奈川県
3. 羽毛田洋平・坂東勇哉・前田大光, 「真の π 電子系イオンを基盤としたイオンペア集合体の創製」, 第 27 回 基礎有機化学討論会, 2016.9.2, 広島国際会議場, 広島

- 県
4. Yohei Haketa, Yuya Bando, Hiromitsu Maeda, "Ion-Pairing Assemblies Based on "Genuine" π -Electronic Ions", 8th Japanese-Italian Liquid Crystal Workshop (JILCW2016), 2016.7.6, 京都国際交流会館, 京都府
 5. Yohei Haketa, Yuya Bando, Hiromitsu Maeda, "Ion-Pairing Assemblies Based on "Genuine" π -Electronic Ions", International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programmed Pigments (SNCPP16), 2016.6.18, 立命館大学びわこくさつキャンパス, 滋賀県 (招待講演)
 6. 坂東勇哉・羽毛田洋平・前田大光, 「ポルフィリンを基盤としたイオンペア集合体の創製」, 日本化学会第 96 春季年会, 2016.3.24, 同志社大学, 京都府
 7. 羽毛田洋平・坂東勇哉・前田大光, 「 π 電子系アニオンを基盤としたイオンペア集合体の創製」, 日本化学会第 96 春季年会, 2016.3.24, 同志社大学, 京都府
 8. Yohei Haketa, Yuya Bando, Hiromitsu Maeda, "Ion-Pairing Assemblies Based on π -Electronic Anions", The 9th Japan-China Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures, 2016.2.24, Okazaki Conference Center, 愛知県
 9. Yohei Haketa, Yuya Bando, Hiromitsu Maeda, "Ion-Pairing Assemblies Based on π -Electronic Anions", CEMSupra2016, 2016.1.13, 東京大学, 東京都文京区

[その他]

研究室 HP:

<http://www.ritsumei.ac.jp/lifescience/achem/maeda/>

立命館大学研究者 DB:

<http://research-db.ritsumei.ac.jp/Profiles/120/0011986/profile.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

羽毛田 洋平 (HAKETA, Yohei)

立命館大学・総合科学技術研究機構・研究員

研究者番号 : 70757195