

平成21年 5月26日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19550031

研究課題名（和文） 折れ曲がった π 系の重なりを利用した機能性化合物の創製研究課題名（英文） Fabrication of functional materials based on the folding conformation of stacked π -system

研究代表者

氏名（ローマ字）：幸本 重男（KOHMOTO SHIGEO）

所属機関・部局・職：千葉大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：90195686

研究成果の概要：芳香環がつづら状に折れ曲がってジグザグに重なりあう芳香族フォルダマーの基本単位となる芳香環が3つS字型に連結されたイミド系分子についてその立体配座を明らかにした。またヘリカルな構造に由来する誘起CDを見出した。また、非連結系の芳香環 π 系の積層化制御を、結晶中、溶液中、液晶中において行った。結晶、溶液中の制御ではアントラセン環をクロモフォアとして用い、前者ではCF- π_F 相互作用の利用により、後者ではイミダゾリウム基を用いたイオン間相互作用の利用により行った。液晶場での制御では、トリフェニレン環をコアとし、PEO鎖を側鎖として有するディスコチックネマチック液晶を創製し、積層化による高秩序化をリチウムイオンの取り込みにより行った。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

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：有機光化学

1. 研究開始当初の背景

つづら折り状に折れ曲がった構造を持つ分子（フォルダマー）はポリペプチドに代表されるように自然界に多く見出され、生体を構成する重要な構造単位である。分子が折れ曲がって重なり合うため、上下の構成ユニット同士の相互作用が期待される。このような観点から芳香環ユニットを導入した芳香族フォルダマーが注目され、近年、活発に研究が行われている。芳香族フォルダマーは大きくふたつのタイプに大別される。Mooreらの系に

代表されるラセン型 (*J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5934.) とジグザグ型 (A. Tanatani et al, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6433. ; W. Zhang et al, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4870.) がある。ラセン型ではさらにLehnら (*Nature*, **2000**, *407*, 720.) の例にあるようなダブルヘリックス型もある。

最近では、電荷移動型フォルダマー (G. J. Gabriel et al, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2637.) 等、超分子化学の関連からも芳香族

フォルダマーは注目を浴びている。また、アゾベンゼンの光異性化を利用したラセン型光応答性フォルダマーの例 (Hecht et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1878.) が報告されるなどその動的挙動にも興味を持たれている。

2. 研究の目的

複数の芳香族 π 系が連結されてつづら折り状に連なった芳香族フォルダマーは π 系が折り重なるように接する特異な構造を有する。 π 平面の垂直方向を軸とするカラムナー構造が形成され、またジグザグ構造をとりながらラセン構造が構築される。

本研究では芳香族フォルダマーの立体配座の解析を目的とする。またイオン間相互作用を利用した超分子的な π 系の積層化も試みる。溶媒の極性等により自己集成的に π 系が積層化しそれにより発光等の光学特性の変化が期待できる。以上のように本研究では芳香族 π 系の積層化を連結系のフォルダマー型、非連結系の超分子型により試みようとするものである。

3. 研究の方法

次の4項目について研究を行った。以下にそれぞれの研究項目についての研究方法を記す。

(1) S字型芳香族イミドフォルダマーの立体配座と誘起CDスペクトル

芳香環フォルダマー分子を我々の開発したイミノジカルボニル基をリンカーとして合成した。フォルダマー分子の立体配座は単結晶X線構造解析により行い、溶液中の立体配座はプロトンNMR測定や、NOE測定により行った。

(2) 非連結系での芳香族クロモフォアの積層化 (結晶多形)

アントラセン環の結晶中での配列制御をCF- π_F 相互作用により行った。単結晶X線構造解析によりアントラセン環の π 系の重なりを見積もった。蛍光スペクトル測定による評価も行った。

(3) 非連結系での芳香族クロモフォアの積層化 (イオン間相互作用を利用した溶液中での集合)

イミダゾリウム塩をイオン部位、アントラセン環を蛍光部位として採用しイオン間相互作用による集合性を蛍光スペクトル測定により見積もった。

(4) 非連結系での芳香族クロモフォアの積層化 (液晶を利用した π 系積層化制御)

PEO (ポリエチレンオキシド) 鎖がリチウムイオン等を取り込んでコイル状から直進構造へと変化することを利用してディスコチック液晶のネマチック相からカラムナー相への相転移を検討しトリフェニレン環の

積層制御を行った。XRD、POM、DSC 測定により液晶相の同定を行った。

4. 研究成果

(1) S字型芳香族イミドフォルダマーの立体配座と誘起CDスペクトル

3つの芳香環をアントラセン環、フェニレン、アントラセン環の順にイミノジカルボニル基で連結した折れ曲がり分子を合成し、その立体配座を単結晶X線回折により構造解析した。またキラルアミンを用いてイミド窒素原子上にキラル置換基を導入した系についてCDスペクトルを測定し、X線構造より得られたヘリカルカイラリティーと誘起CDにおけるコットン効果とが一致するかどうかを検討した。

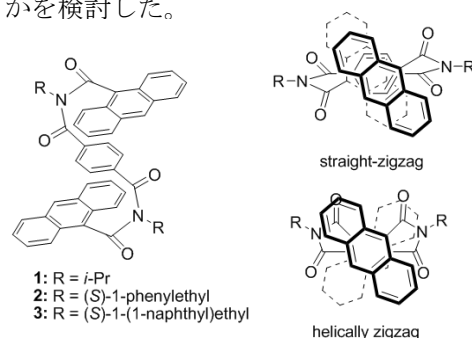


図1. 2種類の折れ曲がり構造

化合物1は今までにない straight-zigzag 構造であった。ヘリシティは存在せず、またアントラセン環同士による励起子相互作用はない。これとは異なり窒素状にキラル置

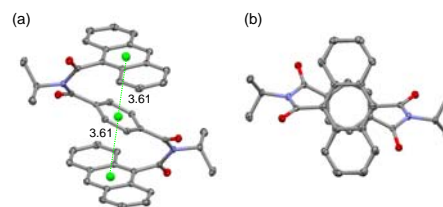


図2. 化合物1の単結晶X線構造

換基を有する化合物2と3では helically zigzag タイプの構造を有することが判明した。図3に化合物3の単結晶X線構造を例に示す。比較的強いアントラセン同士の短軸方向での励起子相互作用による誘起CDが化合物3の溶液中で観測され、化合物がP-ヘリシティを持つことが判明した。これは単結

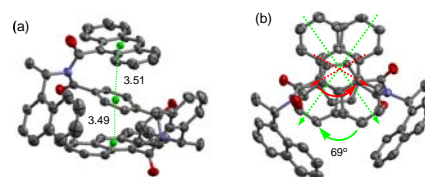


図3. 化合物3の単結晶X線構造解析

晶X線構造解析から得られた結果と一致する。プロトンNMRスペクトルでは中央部のフェニレン環のプロトンが大きく遮蔽されており、溶液中でも折れ曲がったフォルダマー構造を取っていることが判明した。

以上のようにイミノジカルボニル基は折れ曲がり構造を構築するのに有用なリンカーである。これによりヘリカルキラリティーを発生させ、誘起CDを発現することが可能となった。

(2) 非連結系での芳香族クロモフォアの積層化 (結晶多形)

芳香族クロモフォアを積層化することにより、蛍光発光を長波長化することを目的にアントラセン環の積層化をCF- π_F 相互作用を利用して行った。化合物1については結晶

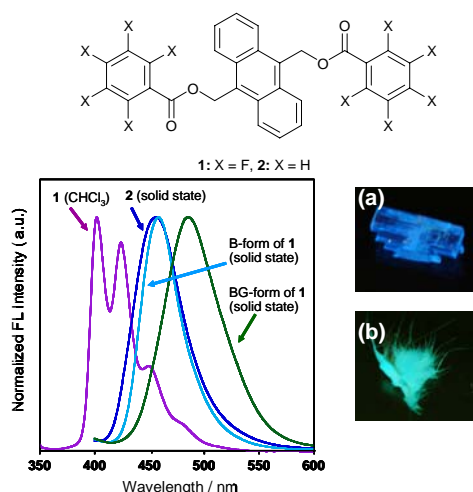


図4. 化合物1 (B-form & BG-form) と2の固体蛍光スペクトルおよび1のクロロホルム中の蛍光スペクトル。UV (366nm) 照射時の1の単結晶の写真、B-form (a)、BG-form (b)

多形が存在し二通りの結晶を与えた。ひとつは青色の蛍光を発生し、もう一方は緑がかった蛍光を発生した。化合物1はクロロホルム中ではアントラセン特有の紫色のモノマー発光を示した。したがって同一化合物が3種類の波長の蛍光発光を示したことになる。これに対し2は結晶多形を示さず、化合物1のB-formと同様の蛍光発光が観測された。

アントラセン環の重なりがBG-formでは大きく、それに対してBG-formでは小さいことが単結晶X線構造解析よりわかり、この重なり程度により、蛍光発光の波長が左右されている (図5)。BG-formのパーフロロフェニル環に着目してみると、フッ素原子は隣のパーフロロベンゼン環の真上に位置していることがわかる。フッ素の強い電子吸引性のためにパーフルオロベンゼン環の中央部はプラスに分極しており、これにマイナスに分極したフッ素原子が相互作用をするかたちとなっている。一般にCH- π 相互作用がT-タ

イプの相互作用であるのに対して、このCF- π_F 系では平行になるように配列し特徴的である。

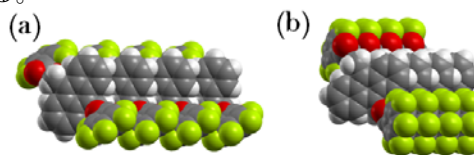


図5. B-form (a) およびBG-form (b) におけるアントラセン環が重なりあった結晶配列 (単結晶X線構造解析)

以上のように本研究では弱い相互作用であるCF- π_F 相互作用を利用することにより、アントラセン環の配列制御を行い、同一化合物より3種類の蛍光発光波長へと導くことが可能であることを明らかにした。

(3) 非連結系での芳香族クロモフォアの積層化 (イオン間相互作用を利用した溶液中での集合)

アントラセン環を溶媒の極性に依じて集合、解離を制御させることを考え、モノマー発光からエキシマー発光への変化を制御することを試みた。

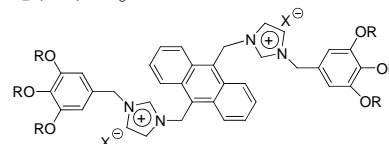


図6. 両親媒性アントラセン誘導体

測定に用いた化合物を図6に示す。この化合物は中央部にアントラセンを蛍光部位として持ち、その両末端にイオン部位としてイミダゾリウム基を配し、さらにその外側に長鎖アルキル基を疎水性部位として持つ両親媒性の分子である。非極性の有機溶媒中ではイオン間相互作用が集合力として働き、アントラセン環同士が向き合うようになる。これによりアントラセンのエキシマー発光が観測される。アルコール等の極性有機溶媒中ではイオン部位が溶媒和され、会合体が解離しモノマー発光に切り替わる。極性有機溶媒系からさらに極性の高い水溶液系に変えると、疎水相互作用が集合力として働き再び会合し、エキシマー発光へと戻る。現在までのところ本化合物は非極性のヘキサンから極精の90% H_2O -10%EtOH系まで可溶であり、ほとんどすべての溶媒に可溶な分子である。下図にヘキサン中およびエタノール中の蛍光スペクトルを示す。ヘキサン中では濃度によらず、緑色がかったエキシマー発光が、エタノール中では青紫色のモノマー発光が観測された。中間の極性であるクロロホルム中では、エキシマー発光とモノマー発光の両方の混ざったスペクトルが観測され、青系と緑系

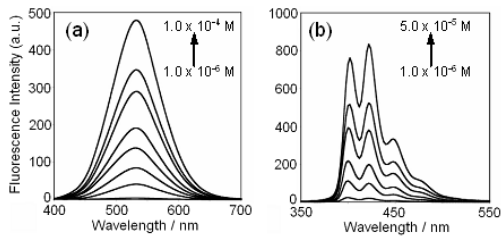


図7. 両親媒性アントラセン誘導体の蛍光スペクトル。ヘキサン中 (a) およびエタノール中 (b)

の光の混合により疑似白色発光が観測された。このことは非極性と極性の混合溶媒を用いれば、任意の比でエキシマー発光とモノマー発光を混合することが可能であることを示唆している。溶媒として水溶液系を用いた場合は、対アニオンの種類がエキシマー発光へのスイッチへのカギとなる。アニオン性の強い対イオンの場合は溶媒和が強く、解離してモノマー発光が強いが、PF₆⁻イオン等のアニオン性の弱い対イオンを用いると側鎖アルキル基の疎水相互作用が対イオンの溶媒和に打ち勝ち、会合するようになり、エキシマー発光を発するようになる。

以上のようにほとんどすべての極性領域の溶媒に可溶性蛍光性両親媒分子を開発し、蛍光発光の制御を可能とした。

(4) 非連結系での芳香族クロモフォアの積層化 (液晶を利用したπ系積層化制御)

ベンゼン環が4つ縮環した芳香族系であるトリフェニレン環の積層化制御を液晶場において試みた。

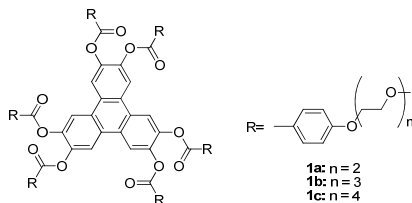


図8. PEO側鎖を有するトリフェニレン誘導体

PEO (ポリエチレンオキシド) 鎖はランダムコイル性がありアルキル鎖に比べてその

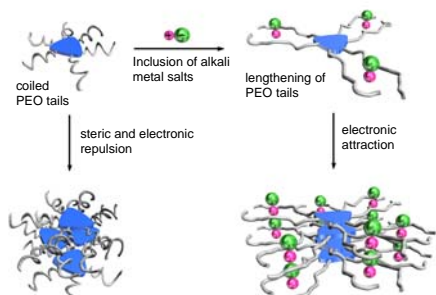


図13. リチウムイオンの取り込みによるN_D相からCol_h相への遷移の模式図

鎖直径は大きく、トリフェニレン環の積層化を阻害する。1はディスコチックネマチック(N_D)液晶となった。特に1cは例を見ない室温でのN_D相を示した。リチウムイオンの取り込みによりPEO鎖は伸長し、直径が小さくなるためにトリフェニレン環同士のπ-π相互作用が可能となる。XRD測定によってもディスク径が大きくなることが確認されている。外部刺激によるN_D相からCol_h相への高秩序化の例はいままでにない。

以上のように本研究はπ系の高秩序積層化の制御に役立つ。

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 13 件)

- ① 榎飛雄真、幸本重男、イミノジカルボニル骨格を用いた芳香族フォルダマーの合成と機能発現、有機合成協会誌、65、139-15 (2007)、査読有
- ② S. Kohmoto, E. Mori, and K. Kishikawa, Room-Temperature Discotic Nematic Liquid Crystals in a Wide Range of Temperature: Lithium-Ion-Induced Phase Transition to a Columnar Phase J. Am. Chem. Soc., 129 13364-13365 (2007). 査読有
- ③ K. Kishikawa, K. Oda, S. Aikyo, and S. Kohmoto, Columnar Superstructures of Non-Disk-Shaped Molecules Generated by Arene-Perfluoroarene Face-to-Face Interactions, Angew. Chem. Int. Ed., 46, 764-768 (2007), 査読有
- ④ M. Katoh, S. Kohmoto and K. Kishikawa, Micro-segregated layer structures generated by liquid crystalline dimers possessing an oligo(ethylene glycol) spacer and two terminal alkyl chains, Mater. Lett., 61, 2915-2918 (2007), 査読有
- ⑤ S. Kohmoto, R. Tsuyuki, H. Masu, I. Azumaya, and K. Kishikawa, Polymorphism-Dependent Fluorescence of 9,10-bis(pentafluorobenzoyloxy)-Anthracene, Tetrahedron Lett., 49, 39-43 (2008), 査読有
- ⑥ S. Kohmoto, H. Takeichi, K. Kishikawa, H. Masu, and I. Azumaya, Conformation of S-Shaped Aromatic Imide Foldamers and Their Induced Circular Dichroism, Tetrahedron Lett., 49, 1223-1227 (2008), 査読有
- ⑦ T. Noguchi, K. Kishikawa, and S. Kohmoto, Volume Effect of Alkyl Chains on the Formation of Supramolecular

- Columnar Mesophases, Chem. Lett., 37, 12-13 (2008), 査読有
- ⑧ Seiji Tanaka, Yukinari Oguma, Yusuke Tanaka, Hidenori Echizen, Hyuma Masu, Kentaro Yamaguchi, K. Kishikawa, S. Kohmoto, and Makoto Yamamoto, Double Nitro-Mannich Reaction Utilizing *insitu* Generated *N*-Trimethylsilylaldimines; Novel Four-component Coupling for One-pot Synthesis of Nitroimines, Tetrahedron, 64, 1388-1396 (2008), 査読有
- ⑨ K. Kishikawa, A. Hirai, and S. Kohmoto, Fixation of Multi-Layered Structures of Liquid Crystalline 2:1 Complexes of Benzoic Acid Derivatives and Bipyridyl Compounds and the Effect of Nano-Pillars in Removal of the Bipyridyl Molecules from the Polymers, Chem. Mater., 20, 1931-1935 (2008), 査読有
- ⑩ T. Noguchi, K. Kishikawa, and S. Kohmoto, Tailoring of Ionic Supramolecular Assemblies Based on Ammonium Carboxylates toward Liquid-Crystalline Micellar Cubic Mesophases, Liq. Cryst., 35, 1043-1050 (2008), 査読有
- ⑪ T. Noguchi, K. Kishikawa, and S. Kohmoto, Volume Effect of Alkyl Chains on Organization of Ionic Self-Assemblies toward Hexagonal Columnar Mesophases. Bull. Chem. Soc. Jpn, 81, 778-783 (2008), 査読有
- ⑫ K. Kishikawa, S. Nakahara, Y. Nishikawa, M. Natsukawa, S. Kohmoto, Ferroelectrically Switchable Columnar Liquid Crystalline Ureas, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 498, 11-18 (2009), 査読有
- ⑬ S. Tanaka, K. Kochi, H. Ito, J. Mukawa, K. Kishikawa, M. Yamamoto, S. Kohmoto, Transformation of β -Nitro Alcohols to the Corresponding Nitro Imines with Lithium Hexamethyldisilazide (LHMDS) via Sequential Retro Nitro-Aldol · Nitro-Mannich Reaction, Synth. Commun., 39, 868-874 (2009), 査読有
- [学会発表] (計 33 件)
- ① S. Kohmoto, H. Masu, I. Azumaya, and K. Kishikawa, Conformation and Photochemical Reaction of Anthracene-Based Aromatic Imide Foldamers, 2007 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, IL53, 2007年11月24日, 慶州 (韓国)
- ② 幸本重男, 染谷安信, 榊飛雄真, 東屋功, 岸川圭希, 分子短軸方向に水素結合ネットワークを有する液晶分子, 第16回有機結晶シンポジウム, P13, 2007年9月6日, 千葉
- ③ 幸本重男, 原裕二郎, 露木亮太, 榊飛雄真, 東屋功, 岸川圭希, イミダソリウム塩を含むアントラセン誘導体の結晶構造と液晶性第16回有機結晶シンポジウム, P12, 2007年9月6日, 千葉
- ④ 幸本重男, 武市浩, 榊飛雄真, 東屋功, 田中誠次, 岸川圭希, S字型芳香族フォルダマーの誘起CD特性, 2007光化学討論会, 3P81, 2007年9月28日, 松本
- ⑤ 幸本重男, 原裕二郎, 露木亮太, 榊飛雄真, 東屋功, 田中誠次, 岸川圭希, 2007光化学討論会, 3P82, 2007年9月28日, 松本
- ⑥ 幸本重男, 原有紀子, 田中誠次, 岸川圭希, 水素結合によるイオン性超分子液晶, 2007日本液晶学会討論会, PA24, 2007年9月12日, 東京
- ⑦ 幸本重男, 須賀勇介, 田中誠次, 岸川圭希, アルカリ金属塩添加によるトリフェニレンジスコティック液晶の相転移, 2007日本液晶学会討論会, PB14, 2007年9月12日, 東京
- ⑧ 野口誉夫, 田中誠次, 岸川圭希, 幸本重男, イオン性相互作用を利用した超分子液晶の構築, 2007日本液晶学会討論会, PA25, 2007年9月12日, 東京
- ⑨ 岸川圭希, 生田目慎吾, 田中誠次, 幸本重男, キュービック液晶相を利用したナノボール構造の構築, 2007日本液晶学会討論会, PA19, 2007年9月12日, 東京
- ⑩ 岸川圭希, 相京澄洋, 田中誠次, 幸本重男, ペンタフルオロフェニルフェニル相互作用を利用した液晶相の安定化, 2007日本液晶学会討論会, PA20, 2007年9月12日, 東京
- ⑪ 岸川圭希, 伊藤宏之, 田中誠次, 幸本重男, エステルのねじれを利用したブルー相の安定化, 2007日本液晶学会討論会, PA45, 2007年9月12日, 東京
- ⑫ 岸川圭希, 夏川昌典, 田中誠次, 幸本重男, 液晶性ウレアの分子構造とスイッチング挙動, 2007日本液晶学会討論会, PA53, 2007年9月12日, 東京
- ⑬ 岸川圭希, 原祐樹, 田中誠次, 幸本重男, ねじれ構造を持つ液晶分子の合成と性質, 2007日本液晶学会討論会, PB08, 2007年9月12日, 東京
- ⑭ 岸川圭希, 秋山誠二, 田中誠次, 幸本重男, 分子中央にビフェニルを有する新規二量体型液晶化合物の合成と性質, 2007日本液晶学会討論会, PB32, 2007年9月12日, 東京

- ⑮ S. Kohmoto, Y. Suga, K. Kishikawa, Phase Transition of Triphenylene Discotic Liquid Crystals Triggered by Salt Additives, The 22nd International Liquid Crystal Conference, SA1-5, 2008年7月1日、韓国(济州島)
- ⑯ K. Kishikawa, M. Natsukawa, K. Kohmoto, Ferroelectrically Switchable Columnar Liquid-Crystalline Ureas, The 22nd International Liquid Crystal Conference, Poster 3-MA110, 2008年7月1日、韓国(济州島)
- ⑰ S. Kohmoto, R. Tsuyuki, Y. Hara, H. Masu, I. Azumaya, and K. Kishikawa, Dual Mode of Assembly of Anthracene Fluorophores in Crystalline State in Solution Emission Control (Monomer vs. Excimer emission) Depending on Morphology and Solvent Polarity, 2008, Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, IL05, 2008年9月26日、韓国(济州島)
- ⑱ 幸本重男, 原裕二郎, 榎飛雄真, 東屋功, 岸川圭希, 芳香族クロモフォアを有する両親媒性イミダゾリウム塩の自己集合性と蛍光特性, 2008 光化学討論会, 2P103, 2008年9月12日、大阪
- ⑲ 幸本重男, 久松秀悟, 三橋伯鋭, 榎飛雄真, 東屋功, 岸川圭希, フェナントレン誘導体の位置選択的分子内光[2+2]反応に及ぼす温度効果, 2008 光化学討論会, 2P124, 2008年9月12日 大阪
- ⑳ 岸川圭希, 環状超分子液晶を用いた中空構造の構築, 武川純, 幸本重男, 2008年日本液晶学会討論会, PB01, 2008年9月17日、京都
- ㉑ 岸川圭希, 河野和起, 幸本重男, ジカルボン酸誘導体を用いた超分子液晶性ポリマーの構築, 2008年日本液晶学会討論会, PB02, 2008年9月17日、京都
- ㉒ 岸川圭希, 鈴木敬一, 幸本重男, 強誘電的挙動を示す柱状液晶相の合成と特性, 2008年日本液晶学会討論会, PB03, 2008年9月17日、京都
- ㉓ 幸本重男, 奥山真平, 岸川圭希, 両性イオン液晶分子の創製, 2008年日本液晶学会討論会, PB09, 2008年9月17日、京都
- ㉔ 幸本重男, 林寛之, 岸川圭希, イオン性化合物の添加によるディスコティック液晶の構造制御, 2008年日本液晶学会討論会, PB10, 2008年9月17日、京都
- ㉕ 幸本重男, 原有紀子, 岸川圭希, 自己集合を利用したイオン性液晶, 2008年日本液晶学会討論会, PB11, 2008年9月17日、京都
- ㉖ 岸川圭希, 佐々木克幸, 幸本重男, 液晶状態における層構造を利用した分離用薄膜の作成, 2008年日本液晶学会討論会, PB28, 2008年9月17日、京都
- ㉗ 岸川圭希, 秋山誠二, 幸本重男, ねじれ構造を持つアキラル液晶分子の合成と性質, 2008年日本液晶学会討論会, PB30, 2008年9月17日、京都
- ㉘ 岸川圭希, 生田目慎吾, 幸本重男, キュービック液晶相を利用したナノポール構造の構築, 2008年日本液晶学会討論会, PB38, 2008年9月17日、京都
- ㉙ 幸本重男, 黒田侑, 染谷安信, 岸川圭希, 榎飛雄真, 東屋功, ビスヒドロキシメチル安息香酸誘導体による多様な水素結合ネットワークの構築, 第17回有機結晶シンポジウム, 012, 2008年11月13日、大阪
- ㉚ 岸川圭希, 吉原和也, 幸本重男, 大型置換基の導入による強誘電性柱状液晶の安定化, 日本化学会第89春季年会, 1PC-050, 2009年3月27日、船橋
- ㉛ 岸川圭希, 森保慎吾, 幸本重男, 反転閾値の増加による強誘電性柱状液晶の実現, 日本化学会第89春季年会, 1PC-053, 2009年3月27日、船橋
- ㉜ 幸本重男, 梶智晃, 岸川圭希, アントラセンを有するイミダゾリウム塩による液晶相の構築, 及びその発光特性, 日本化学会第89春季年会, 1PC-054, 2009年3月27日、船橋
- ㉝ 幸本重男, 黒田侑, 岸川圭希, 榎飛雄真, 東屋功, 末端ジカルボン酸誘導体による環状2量体型およびジグザグ型結晶配列, 日本化学会第89春季年会, 3PB200, 2009年3月29日、船橋

6. 研究組織

(1) 研究代表者

幸本 重男 (KOHMOTO SHUGEO)
千葉大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：90195686

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者

岸川 圭希 (KISHIKAWA KEIKI)
千葉大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：40241939