

平成22年 3月 19日現在

研究種目：若手研究（B）  
 研究期間：2008～2009  
 課題番号：20750038  
 研究課題名（和文） 集積化様式を制御できるイミド基盤オリゴマーの合成，構造  
 および光機能  
 研究課題名（英文） Synthesis and structures, photo function of imide-based oligomers  
 which make an integrated form regulatable.  
 研究代表者  
 岩永 哲夫（IWANAGA TETSUO）  
 岡山理科大学・理学部・助教  
 研究者番号：40454805

研究成果の概要（和文）：本研究の目的では，巨大な $\pi$ 電子系を持つ芳香族ジイミド基盤大環状および鎖状オリゴマーの合成とそれらの自己集積化を制御することによって，機能発現を目指して研究を進めた．ナフタレンジイミドとキシリレンユニットから構成される[3+3]環状オリゴマーは，電荷移動(Charge-Transfer: CT)相互作用によって自己集積化することを $^1\text{H NMR}$ および吸収スペクトルにより明らかにした．ペリレンビスイミドをコアに持つドナー/アクセプター型鎖状オリゴマーは，ペリレン骨格のねじれ構造にも関わらず特徴的な光特性を示し，ドナー部位からアクセプター部位への光誘起電子移動を確認することができた．

研究成果の概要（英文）：In this study, we planned to synthesize the cyclic and chain oligomers with aromatic diimide units, and to develop their photo function by controlling their integrated form. The [3+3] cyclic oligomer constructed with naphthalene diimide and xylylene units was revealed a self-association due to a charge-transfer interaction by  $^1\text{H NMR}$  and absorption spectra. The donor-acceptor chain oligomers with the perylene bisimide core unit exhibit some specific photoproperties unexpectedly from their twisted structure of perylene unit. Furthermore, photoinduced inter- or intramolecular electron transfer from donor unit to acceptor unit was observed in these oligomers.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,700,000	810,000	3,510,000

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： $\pi$ 電子系，自己集積化，芳香族ビスイミド，電荷移動相互作用，光誘起電子移動，光機能

## 1. 研究開始当初の背景

ナノスケールの分子集合体は，基礎化学ば

かりではなく，分子デバイスなどの応用的側面からも非常に注目されている．これら分子

集合体は、構成単位の特性や構造を反映したユニークな機能を発現することが期待されている。超分子化学はこれらナノ構造体構築へのアプローチとして有力な手法であり、高次構造を持つ分子集合体を構築する研究が盛んに行われている。

ナノスケールの分子集合体構築へのアプローチとしては、ボトムアップ型の手法が注目されている。これは、例えば溶液中において、会合性を有する分子の自発的かつ階層的な集積化を利用してナノ構造体を構築する手法である。この手法では、成熟した有機合成化学の知見に基づき、構成単位を自由に設計・合成し、簡便な溶液プロセスでナノ構造体を構築できる利点がある。

そのようなナノ構造体を構築する研究において、東京大学の相田、福島らによって開発された光電変換機能を有するコアキシャルチューブの報告はひととき目を引く (*Science*, 2006, 314, 1761)。得られたコアキシャルチューブの内部にはドナーとアクセプターユニットが精密に集積化されており、光照射により光誘起電子移動をおこし、光伝導性を示すことが報告されている。これらの現象は両親媒性置換基のファスナー効果と $\pi$ スタックの相互作用が協同的に働くことにより集積化様式を制御し、機能を発現させた例である。しかしこのような機能を有した分子集合体の例はごくわずかであり、現在までにドナーとアクセプターの配置を分離積層型とするための効率的な手法は確立されていない。

このような背景の中、本研究では電子ドナーとアクセプターユニットを精密に配置した大環状および鎖状オリゴマーを合成し、自己集積化するための化学プログラムを駆使し、それぞれのユニットが分離積層する分子集合体の構築を目指す。すなわち、ドナーとアクセプターユニットを交互に配置したオリゴマーに、異なる性質の親媒基、すなわち疎水性（アルキル鎖）と親水基（エチレンジリコール鎖）を導入し、親和性の高い置換基とユニット同士が集積することによって、ドナーとアクセプターユニットが分離積層した構造を構築できると考えられる。

## 2. 研究の目的

申請者はこれまでにピロメリットジイミド骨格を有した様々な誘導体の研究を行っ

てきており、新しい展開として巨大な $\pi$ 平面を持つアクセプターと $\pi$ ドナーユニットを有し、両親媒性ユニットの親和性を利用して、種々のオリゴマーを分離積層させた分子集合体の構築を目指し、その光機能について検討する。

## 3. 研究の方法

研究全体の概略を、以下に示す。

- (1) 自己組織化によりドナーとアクセプターユニットが相分離してスタックできるように、スパーサーに側鎖として長いアルキル鎖などファスナー効果を期待できる置換基を導入する。
- (2) 種々のオリゴマーの物性評価と固体・溶液中での構造を明らかにし、構成単位のスクリーニングを行う。
- (3) 作成したナノ構造体をコンポーネントとして、光電変換デバイスなど分子素子への応用を展開し、ユニバーサルなデザインや手法を検討する。

以上の点をふまえ、年度別に具体的な手順を示す。

### (1) 2008 年度

ナフトレンジイミド(NDI)骨格を有する大環状オリゴマーの合成を行う。大環状オリゴマーは、1,4,5,8-ナフトレンテトラカルボン酸二無水物とキシリレンジアミン誘導体から合成し、一般的に低収率とされる環状オリゴマーの合成条件の最適化を行う。また、溶解度と自己会合の挙動に与える置換基の効果を調べるために、吸収および蛍光スペクトルを測定し、分光学的性質を明らかにする。またサイクリックボルタンメトリーにて電気化学的特性を明らかにする。自己集積化の会合の強さを $^1\text{H NMR}$  スペクトルおよび VPO などを用いて明らかにする。

### (2) 2009 年度

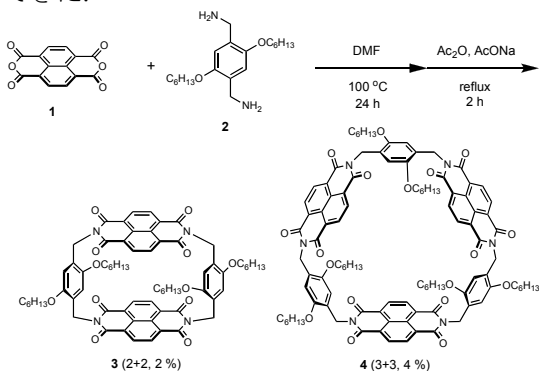
ペリレンビスイミド(PBI)骨格を基盤とした鎖状オリゴマーの合成を行う。1,7-および1,6-位を臭素化した 3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物に種々のアミン誘導体を作用させてイミド体に変換する。用いるアミン誘導体により溶解度と集積化様式をコントロールすることができる。その後、菌頭カップリングや鈴木-宮浦カップリングを利用して、種々のドナーユニットを導入し、

ドナー／アクセプター型鎖状オリゴマーの合成を行う．それらの蛍光特性や電気化学特性を明らかにし，光機能について詳細に検討する．また置換基による会合様式の違いについても固体X線回折や<sup>1</sup>H NMR スペクトルを利用して明らかにする．

#### 4. 研究成果

##### (1) 2008 年度

目的とする大環状オリゴマーは，対応するナフタレン酸無水物 **1** とキシリレンジアミン誘導体 **2** の各 DMF 溶液を 100°C の DMF へ同時に滴下することによって合成した．収率は [2+2] **3** (2%), [3+3] **4** (4%), [4+4]環状オリゴマー (0.3%)と低収率であった(Scheme 1)．しかし，60°C の DMF を用いることによってほぼ選択的に[3+3]環状オリゴマー**4** を収率 10% で得ることができた．反応条件を最適化し，大環状オリゴマーの収率を向上することができた．



Scheme 1

各種オリゴマーの吸収スペクトルを CHCl<sub>3</sub> 中にて測定したところ，すべての環状オリゴマーにおいて可視部まで吸収が到達しており，特に[2+2]環状オリゴマー**3** では 390-450 nm 付近に CT バンドと帰属できる吸収が強く見られた．このことは環骨格の歪みのため，NDI 骨格とキシリレン部位が接近して分子内で CT 相互作用していることを示唆している．

電気化学的性質を明らかにするためにサイクリックボルタメトリーを *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 塩存在下 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中で測定したところ，2つの擬可逆的な酸化還元波が確認できた．特に **3** においては，向かい合った NDI 骨格同士の電子的反発のため，1電子ずつ段階的に還元されていることが明らかになった．

[3+3]環状オリゴマー**4** の濃度可変 <sup>1</sup>H NMR を CDCl<sub>3</sub> 中で測定したところ，芳香族シグナルの高磁場シフトが観察された．これは分子

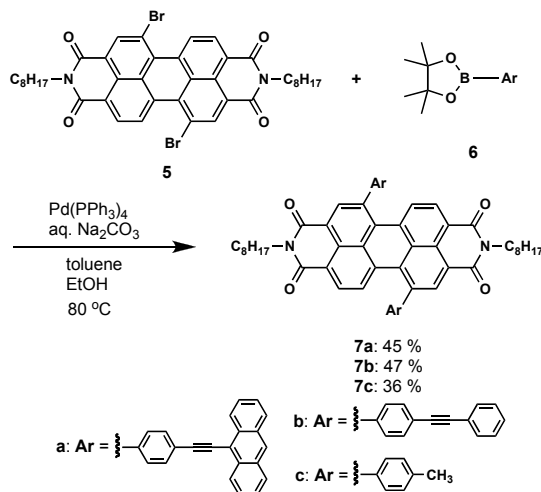
間でビスイミドとキシリレンユニットが接近し，CT 相互作用していると考えられる．**4** 以外の環状オリゴマーにおいては同様の現象は確認することができなかった．

[3+3]環状オリゴマー**4** と[2.2.2]パラシクロファン<sup>1</sup>の会合定数を NMR 滴定(CDCl<sub>3</sub> 中)により算出したところ 60±5 dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> となり，ピロメリットビスイミド骨格を有する同サイズの環状オリゴマー(40±5 dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>)よりも強く会合していることが明らかになった．

##### (2) 2009 年度

超分子化学の分野においては，広いπ電子系を利用したユニークな分子集合体が数多く報告されている．我々はペリレンビスイミド骨格をコアに持つドナー／アクセプター型鎖状オリゴマーを設計し，イミド部位に長鎖アルキルなどの置換基を導入し，置換基同士の親和力と広いπ平面同士のπスタックを利用してドナーとアクセプターユニットを分離積層させた集積体を構築することを計画した．

1,7-ジブromo-*N,N'*-ジオクチルペリレンビスイミド **5** を出発原料に用いて，対応するボロン酸エステル誘導体 **6** との鈴木-宮浦カップリングによりアリアル基を導入すると，目的物 **1** が中程度の収率で得られた(Scheme 2)．化合物は <sup>1</sup>H・<sup>13</sup>C NMR スペクトルおよび FAB マススペクトルにより同定した．



Scheme 2

得られた化合物の分光学的性質を明らかにするために，CHCl<sub>3</sub> 中において吸収スペクトルと蛍光スペクトルを測定した．吸収スペクトルにおいて，**7a** と **7b** は約 630-680 nm に分子内 CT 相互作用に伴う幅広い吸収が確認された．興味深いことに蛍光スペクトルにお

いて、ペリレンビスイミド部位を励起させた時、アントラセン骨格を有する **7a** はフェニルエチニル基を持つ **7b** に比べて大きく消光した。このことは、**7a** において分子内または分子間で光誘起電子移動が起こっていることを示唆している。また **7a** のサイクリックボルタモグラムではペリレンビスイミドのアクセプター性に基づく擬可逆的な酸化還元波 ( $E_{1/2} = -1.04, -1.20$  V) が観測されたが、**7b**, **7c** の電位とほとんど差がなかった。これはビスイミドに対して直結しているフェニレンスパーサーが直交しているため、アントラセン環との電子的な相互作用が小さいことを示唆している。ユニット間で電子的な相互作用が小さいにも関わらず、光誘起電子移動が観察されることは興味深い。イミド位に2,6-ジイソプロピルベンゼンを導入した系でも同様に消光現象が観察された。今後は、得られた知見をもとにして、新しい置換基を設計し、例えば親和性が向上すると考えられる dendron などを導入し、集積様式を制御して、特徴的な光機能を発現するユニットの開発を目指す。

#### 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)

[学会発表] (計4件)

①井田裕子, 岩永哲夫, 豊田真司, “アントラセンドナーを組み込んだペリレンビスイミド誘導体の合成と性質”, 日本化学会第90春季年会, 2010年3月27日, 近畿大学(大阪府東大阪市)

②T. Iwanaga, T. Kusumoto, T. Shinmyozu, S. Toyota, “Synthesis and Redox Properties of Naphthalene Diimide-based Cyclophanes”, 12th Kyushu International Symposium on Physical Organic Chemistry, 2009年12月16日, 九州大学医学部コラボレーション(福岡県福岡市)

③岩永哲夫, 楠本貴史, 新名主輝男, 豊田真司, “芳香族ジイミド大環状オリゴマーの合成と物性”, 第2回有機 $\pi$ 電子系シンポジウム, 2008年12月5日, 宮島グランドホテル有もと(広島県廿日市市)

④岩永哲夫, 楠本貴史, 新名主輝男, 豊田真司, “ナフタレンジイミド基盤大環状化合物の合成と物性”, 日本化学会西日本大会, 2008

年11月15日, 長崎大学(長崎県長崎市)

[図書] (計1件)

①S. Toyota, T. Iwanaga, Science of Synthesis: Houben-Weyl methods of molecular transformation, Vol 45b, (eds. J. S. Siegel, Y. Tobe), pp. 745-854, George Thieme Verlag KG, (2009).

#### 6. 研究組織

##### (1)研究代表者

岩永 哲夫 (IWANAGA TETSUO)

岡山理科大学・理学部・助教

研究者番号: 40454805

##### (2)研究分担者

( )

研究者番号:

##### (3)連携研究者

( )

研究者番号: