

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 30 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655031

研究課題名(和文) ディスク・ボウルを可逆変換できる共役系の構築と階層的集積による機能開拓

研究課題名(英文) Construction of Supramolecular Architectures Composed of pi-Molecules Conducting Reversible Disc-bowl transformation

研究代表者

久木 一郎 (Hisaki, Ichiro)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：90419466

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：平面/曲面を可逆変換できる電子系は、その面内の電子の性質を劇的に変化させ、電子的・力学的に新しい機能を発現できる可能性がある。さらに、そのような系をビルディングブロックとして超分子構造体を構築できれば、新しい機能材料へと展開できる。ベンゼン環とアセチレンより構成されるディスク状共役分子デヒドロベンゾアヌレン(DBA)は、コバルトなどの金属と配位結合することによって、湾曲した錯体を与えることが知られており、平面/湾曲可変系を構築する有力なビルディングブロックの一つである。本研究では、上記の目的のために、まず種々の官能基を有するDBA誘導体を合成し、それらの分子集合の詳細を明らかとした。

研究成果の概要(英文)：Pi-conjugated systems which are capable of undergoing reversible disc-to-bowl structural changes are expected to change a nature of pi-electrons delocalized on the molecular plane. Supramolecular architecture build from such systems must allow to develop new functional materials. A cyclic pi-conjugated system composed of benzene rings and acetylene units, so called dehydrobenzoannulene (DBA) is one of candidates for the above mentioned system because DBA is known to undergo disc-to-bowl structural changes upon coordination of metals such as Co. In this work, we synthesized DBA derivatives with various substituent groups and revealed their assembly structures by X-ray crystallography.

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：超分子化学 結晶工学 パイ共役環状化合物 アヌレン

1. 研究開始当初の背景

湾曲電子系化合物は、通常の平面系に比べて特異な光電気特性および反応性を示すことが知られており、コラヌレン、スマネン、シクロパラフェニレンなど精力的に研究されている。しかし共役分子の可逆的な構造変換は、その面内に非局在化した電子の性質を劇的に変化させ、電子的・力学的に新しい機能を発現できる可能性があるにも関わらず、その例は極めて限られている。すなわち、大須賀らによる拡張ポルフィリンの電子雲のトポロジー変換や、西長、小松らによるシクロオクタテトラエンのジアニオン化に伴う平面化などである。また、最近、齊藤、山口らがシクロオクタテトラエンを基盤とした系を構築している。一方で、曲面共役ポウル分子の構造変換に関しては、共役電子系化合物の平面/非平面状態間を可逆的に変化させ、バルク相において力学的・電子的アウトプットを示した例はない。上記の背景の下、申請者は平面/曲面を可逆変換できる電子系の構築と、得られた曲面分子の階層的な自己組織化による新しい機能材料の開拓を目的として、ベンゼン環とアセチレンより構成されるディスク状共役分子デヒドロベンゾアヌレン (DBA) に着目した。DBA は、コバルトや銅などの金属と配位結合することによって、湾曲した錯体を与えることが Youngs らによって報告されており、平面/湾曲可変系を構築する有力なビルディングブロックの一つである (図1)。

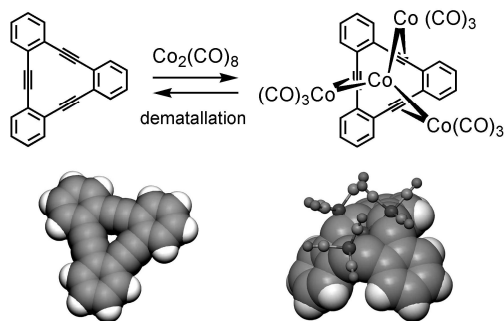


図1. DBA 平面へのコバルトの配位とそれに伴う分子平面の湾曲化.

2. 研究の目的

本課題では、DBA への金属の配位によるディスク・ポウルの可逆変換によって超分子構造体の動的な構造・機能の変調を最終目標として、まず DBA の種々の誘導体を合成しそれらを用いた超分子構造体の構築について研究を行った。

3. 研究の方法

(1) DBA を単位ユニットにもつ共役分子の合成を行った。分子は、周囲に3つの *p*-トルイル基や *p*-トリフルオロメチルフェニル基、6つの *tert*-ブトキシカルボニルアミノ基を導

入した3回対称性の DBA や、2つのメチルエステル基を非中心対称的に導入したブーメラン状の2回対称性の DBA、および DBA 環をスペーサーで連結した連結 DBA について検討した。

(2) 特に後者の連結 DBA については、カテコール部位を導入した DBA と、ボロン酸を複数もつ芳香環スペーサーとの脱水縮合反応により、多様な幾何構造をもつ拡張分子の合成を試みた。

(3) 溶液中での DBA の集合挙動は、温度可変の紫外可視吸収スペクトルや蛍光発光スペクトルによって追跡した。

(4) DBA を種々の有機溶媒を用いて溶解、自己組織化させ、単結晶や結晶性のファイバーの作成を行った。

(5) DBA と金属源とを溶解させた溶液から、DBA 金属錯体の自己組織化を行い、単結晶やファイバーの作成を行った。

(6) 集合体の構造決定は、単結晶を用いた X 線構造解析や、結晶性粉末を用いた X 線回折によって行った。

4. 研究成果

(1) まずカテコールとボロン酸の縮合により生成する連結 DBA の分子軌道計算を行い、完全縮環型の連結 DBA と比較を行った。その結果、LUMO の準位が完全共役型よりも高いことが明らかになった。これより、連結 DBA 分子の個々の DBA 部位は、その親化合物の性質を維持していることがわかった。

次に、カテコール誘導体の合成を以下の2ルートについて検討した。すなわち、(i) *o*-ジヨードランと 1,2-ビス(*tert*-ブチルジメチルシリルオキシ)-4,5-ジエチルベンゼンとのクロスカップリングによる環化とそれに続く脱シリル化、(ii) 1,2-ビス(*tert*-ブチルジメチルシリルオキシ)-4,5-ビス(2-ヨードフェニルエチニル)ベンゼンへのアセチレン挿入による環化とそれに続く脱シリル化である。(i)の反応の結果、目的とするカテコール誘導体を得られたが、環化における収率はわずか2%にとどまった。そこで最近報告された(ii)の反応による DBA の環化を行ったところ、7%にわずかに改善された。いずれの場合においても、DBA 環を構築する段階で脱シリル化が同時に進行してしまうことが、低い収率の原因である。

(2) 一方、周囲に3つの *p*-トルイル基および *p*-トリフルオロメチルフェニル基を導入した3回対称性の DBA (1および2) は、我々が既に報告している従来法によって合成した。これらをクロロホルム溶液から結晶化し、得られた単結晶の構造を X 線構造解析により明らかにしたところ、両者は共にクロロホルムの分子を包接した擬3回対称性をもった共平面構造をモチーフにもつことがわかった (図2)。この共平面構造は、 C_3 対称性のクロロホルム分子が鑄型となって形成し、DBA の

置換基の先端部位の違い、すなわちメチル基であるかトリフルオロメチル基であるか、はそれほど大きな影響を与えないことがわかった。一方、平面間に働く CH/F 相互作用のために、平面モチーフの積層様式は両者で異なる。

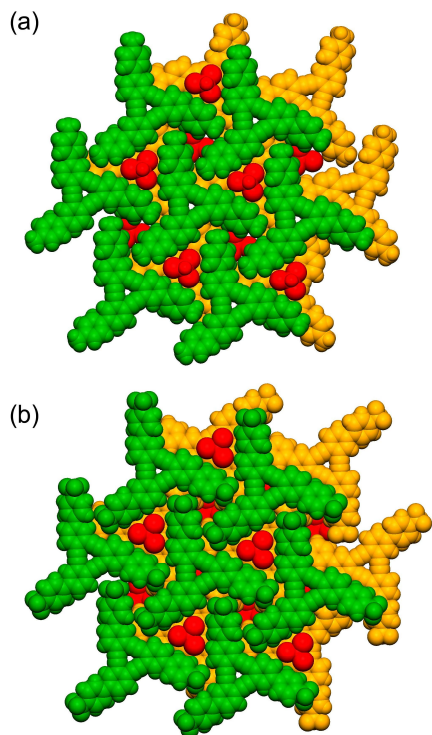


図2 .(a) *p*-トルイル基および *p*-トリフルオロメチルフェニル基をもつ3回対称性の DBA (1 および 2) の結晶構造 . 緑とオレンジは各層の DBA 分子を示し、赤は包接されたクロロホルム分子を示す .

(3) DBAの周囲6か所を *tert*-ブトキシカルボニルアミノ基で修飾した誘導体 3 を合成し、そのX線構造解析を行ったところ、アミド間での分子内および分子間水素結合 (N-H...O=C)をそれぞれ6カ所で形成した完全同軸型の スタック二量体を形成していることが明らかとなった (図3)。興味深いことに、二量体において2分子の 共役平面間の距離 (3.25 Å) は、これまでに報告されている DBA 誘導体の同軸型 スタック構造の中では最も短い。またこの二量体は、結晶中において隣り合った二量体とは 共役平面の重なりが全く無い孤立した状態にある。したがって、この誘導体に金属種を配位させ、さらに二量体を形成させることによって、結晶状態で隣接する2つの金属核同士の電子的コミュニケーションを精密に評価できると期待している。

(4) 2つのカルボン酸メチルエステルを非中心対称に導入した DBA 誘導体は、分子に誘起される双極子と分子の低対称性のため

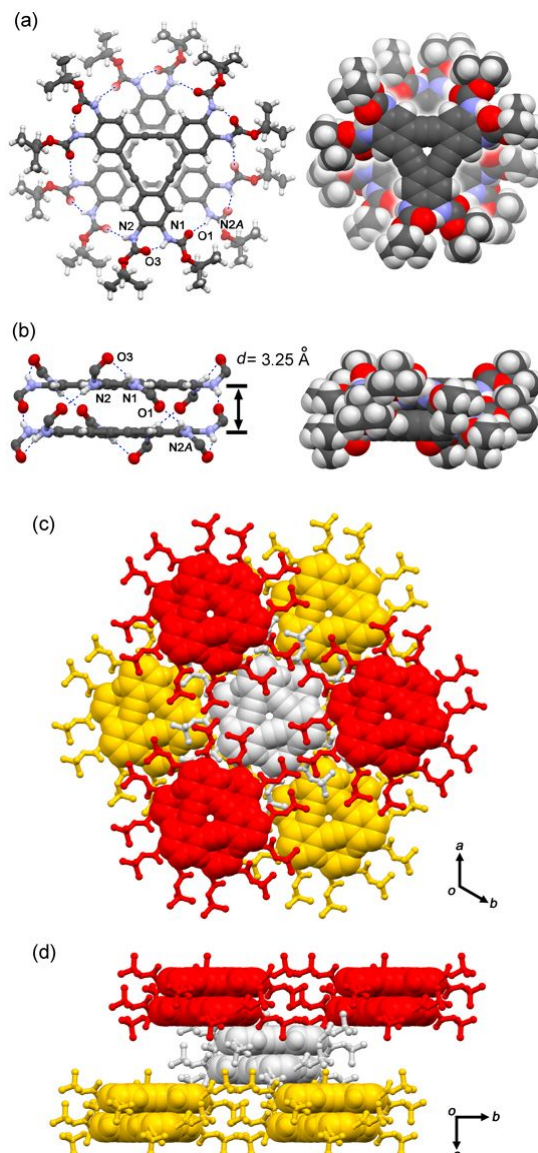


図3 .DBA 3の結晶構造 .(a,b) 完全同軸積層二量体 . (c,d) C_3 対称的に充填された二量体 .

に極めて異方的に結晶化が進行し、数百ナノメートルの幅をもつアスペクト比の高い繊維状の構造体を与えた。この構造体をX線回折により分析したところ、幅広い角度で明確なピークを観測できたことより、非常に結晶性が高い繊維構造体であることがわかった。Ni(0)の存在下で、同様に結晶化を行ったところ、青緑色の繊維状の構造体を与えた。

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 7 件)

Ichiro Hisaki,* Keisuke Osaka, Hajime Shigemitsu, Norimitsu Tohnai, and Mikiji Miyata,* "Formation of Hydrogen-Bond Assisted Coaxially pi-Stacked Dimer of Hexadehydrotribenzo[12]annulene ([12]DBA) Derivative" *Chem. Lett.* 査読有

2014, in press.)

Ichiro Hisaki,* Noriko Manabe, Keisuke Osaka, Akinori Saeki, Shu Seki, Norimitsu Tohnai, and Mikiji Miyata,* Effects of ortho-Phenyl Substitution on Molecular Arrangements of Octadehydrodibenzo[12]-annulene” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 査読有 2014, 87, 323-333. DOI: 10.1246/bcsj.20130279

Hajime Shigemitsu, Ichiro Hisaki, Eriko Kometani, Daisuke Yasumiya, Yuu Sakamoto, Keisuke Osaka, Tejender S. Thakur, Akinori Saeki, Shu Seki, Fumiko Kimura, Tsunehisa Kimura, Norimitsu Tohnai and Mikiji Miyata, "Crystalline Supramolecular Nanofibers Based on Dehydrobenzoannulene Derivatives" *Chem. Eur. J.* 査読有 2013, 19, 15366-15377. DOI: 10.1002/chem.201301967

Hajime Shigemitsu, Ichiro Hisaki, Hirofumi Senga, Daisuke Yasumiya, Tejender S. Thakur, Akinori Saeki, Shu Seki, Kazunori Nakano, Norimitsu Tohnai and Mikiji Miyata, "Ultrasound Triggered Structural Conversion of Supramolecular Nanofibers Associated with Drastic Change of Electric Property" *Chem. Asian J.* 査読有 2013, 8, 1372-1376. DOI: 10.1002/asia.201300258

Ichiro Hisaki,* Daisuke Yasumiya, Hajime Shigemitsu, Seiji Tsuzuki,* Norimitsu Tohnai and Mikiji Miyata* "Interactions Between Dehydrobenzo[12]-annulene (DBA) and Gas Molecules: Do the Preorganized Acetylenes Work Cooperatively?" *Phys. Chem. Chem. Phys.* 査読有 2012, 14, 13918-13921. DOI: 10.1039/c2cp43091f

Hajime Shigemitsu, Ichiro Hisaki,* Eriko Kometani, Norimitsu Tohnai, and Mikiji Miyata,* "Guest-Dependent Structural Transformation of Dehydrobenzoannulene Inclusion Crystals Composed of π -Stacked Parallelogram Columnar Motifs" *Chem. Lett.* 査読有 2012, 41, 1535-1537. DOI: 10.1246/cl.2012.1535

Ichiro Hisaki,* Eri Hiraishi, Toshiyuki Sasaki, Hideo Orita, Seiji Tsuzuki, Norimitsu Tohnai, and Mikiji Miyata,* "Crystal Structure of Quinine: Unignorable Affects of Vinyl and Methoxy Groups on Molecular Assemblies of Cinchona Alkaloids" *Chem. Asian J.* 査読有 2012, 7, 2607-2614. DOI: 10.1002/asia.201200566

〔学会発表〕(計 8件)

Ichiro Hisaki, Crystalline Supramolecular Nanofibers Based on Dehydrobenzoannulene Derivatives, 日本化学会第 94 春季年会 (Asian International Symposium on Organic Crystals) 2014 年 3 月 29 日、名

古屋 [invited]

Ichiro Hisaki, Solid-state Supramolecular Assemblies Based on Dehydrobenzoannulene, China-Japan Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures, 2013 年 10 月 27 日, 蘇州、中国[invited]
久木 一朗、アリール置換によるオクタデヒドロ[12]アヌレンの積層構造制御、日本化学会第 93 春季年会、2013 年 3 月 23、滋賀

小坂 圭亮、分子モジュール法を用いた連結デヒドロベンゾ[12]アヌレンの合成とその超分子集合、日本化学会第 93 春季年会、2013 年 3 月 23 日、滋賀

久木 一朗、メチルエステル置換した非中心対称性アヌレンによる結晶性ナノファイバーの構築、第 60 回応用物理学会春季学術講演会、2013 年 3 月 29 日、神奈川

久木 一朗、Construction of One-Dimensionally π -Stacked Assemblies with Inclusion Channels via Symmetry Decreasing Crystallization of C3 Discotic Molecules, 61st SPSJ Annual Meeting, 2012 年 5 月 31 日、神奈川

久木 一朗、アセチレンを明確な幾何配置に固定した環状共役分子の気体分子に対する親和性、第 23 回基礎有機化学討論会、2012 年 9 月 21 日、京都

久木 一朗、Porous Crystalline Architectures Based on Triangular Dehydrobenzoannulene Derivatives、Gordon Research Conference on Crystal Engineering、2012 年 6 月 11 日、ニューハンプシャー USA.

〔その他〕

ホームページ

http://www.mls.eng.osaka-u.ac.jp/~mol_rec/

6. 研究組織

(1)研究代表者

久木 一朗 (HISAKI Ichiro)

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：90419466

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

宮田 幹二 (MIYATA Mikiji)

大阪大学・産業技術研究所・招聘教授

研究者番号：90029322

藤内 謙光 (TOHNAI Norimitsu)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：30346184