

研究助成報告書(中間・終了)

No.1

整理番号	H27-J-168	報告者氏名	羽毛田 洋平
------	-----------	-------	--------

研究課題名

アニオン応答性環状 π 電子系を基盤とした機能性マテリアルの創製

<代表研究者>

機関名：立命館大学総合科学技術研究機構 職名：専門研究員 氏名：羽毛田 洋平

<共同研究者>

機関名：立命館大学生命科学部応用化学科 職名：教授 氏名：前田 大光

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

適切な形状や電子状態からなる π 電子系イオンペアは静電的相互作用を基軸とした秩序的な分子配列からなる次元制御型集合体（電荷積層型集合体や電荷種分離配置型集合体など）を基盤とした機能性ソフトマテリアルを形成することが可能であることを報告者らのグループにおいて明らかにしている。 π 電子系イオンペアの形成方法として、適切な π 電子系レセプターのイオン会合体を疑似的な π 電子系イオン（会合型 π 電子系イオン）とした利用、および「真」の π 電子系イオンの合成があげられるが、それらの形成および集合化・機能化に関する研究は端緒についたばかりである。

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、基本ユニットとな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を合成した。 β -パーフルオロヘキシル置換ピロールはNH1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。また、 β -パーフルオロヘキシルピロールの 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。一方、直接アルキル置換ジピロリルジケトンBF₂錯体（ π 電子系アニオンレセプター）を合成した。直接アルキル置換BF₂錯体は $\pi-\pi$ スタッキングを基軸とした集合体（超分子ゲルや液晶相）を形成することを見出した。また、適切な π 電子系カチオンをとも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液晶相の発現を明らかにした。さらに、ジピロリルピリミジン π 電子系レセプターの合成に成功し、結晶における電荷積層型イオンペア集合体の形成を解明した。

さらに非会合型の「真」の π 電子系アニオンであるシクロペンタジエニルアニオンを基盤とし、適切な形状や電子状態からなる対カチオンを組み合わせることで、単結晶および液晶相において次元制御型集合体の形成を明らかにし、高いホール輸送性を見出した。また、+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集合体を開拓し、 π 電子系アニオンと組み合わせることで、広い温度領域で電荷積層型集合体からなる液晶相を発現した。以上のとおり、報告者は π 電子系イオンペアからなる次元制御型集合体の概念を一般化し、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明らかにした。

No. 2

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

書籍章分担

1. “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.
2. 「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.

原著論文

1. “Dipyrrolylpyrimidines as anion-responsive π -electronic systems” Haketa, Y.; Tamura, Y.; Yasuda, N.; Maeda, H. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, 14, 8035–8038.
2. “Ion-Free and Ion-Pairing Assemblies of Anion-Responsive π -Electronic Systems Possessing Directly Linked Alkyl Chains” Haketa, Y.; Katayama, D.; Fukunaga, S.; Bando, Y.; Sakurai, T.; Matsuda, W.; Seki, S.; Maeda, H. *Chem. Asian J.* **2016**, 11, 2025–2029.
3. “ β -Perfluoroalkyl-substituted pyrrole as an anion-responsive π -electronic system through a single NH moiety” Haketa, Y.; Takasago, R.; Maeda, H. *Chem. Commun.* **2016**, 52, 7364–7367.
4. “Ion-Pairing Assemblies Based on Pentacyano-Substituted Cyclopentadienide as a π -Electronic Anion” Bando, Y.; Haketa, Y.; Sakurai, T.; Matsuda, W.; Seki, S.; Takaya, H.; Maeda, H. *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 7843–7850.

招待講演

1. “Ion-Pairing Assemblies Based on “Genuine” π -Electronic Ions” Haketa, Y., Bando, Y., Maeda, H. International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programmed Pigments (SNCPP16), June 2016, Kusatsu

口頭発表

1. 「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」羽毛田 洋平・坂東 勇哉・前田 大光, 第 27 回 基礎有機化学討論会, 2016 年 9 月, 広島
2. 「 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」羽毛田 洋平・坂東 勇哉・前田 大光, 日本化学会第 96 春季年会, 2016 年 3 月, 京田辺

ポスター発表

1. “Ion-Pairing Assemblies Based on “Genuine” π -Electronic Ions” Haketa, Y., Bando, Y., Maeda, H. 8th Japanese-Italian Liquid Crystal Workshop (JILCW2016), July 2016, Kyoto
2. “Ion-Pairing Assemblies Based on π -Electronic Anions” Haketa, Y., Bando, Y., Maeda, H. Japan-China Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures, February 2016, Okazaki
3. “Ion-Pairing Assemblies Based on π -Electronic Anions” Haketa, Y., Bando, Y., Maeda, H. CEMS International Symposium on Supramolecular Chemistry & Functional Materials (CEMSupra 2016), January 2016, Tokyo

No. 3

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

研究の目的

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マテリアル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、効率的なマテリアル設計が可能となる。近年さまざまな機能を有する π 電子系からなるマテリアルの開発がさかんに行われている。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求められている。とくに、効果的な分子間相互作用により π 電子系を空間的に規則配置することで、高度機能を有する電子機能マテリアルが形成される。このとき、集合体の構成ユニットに π 電子系イオンを用いることで、静電相互作用（引力・斥力）を基軸とし、弱い分子間相互作用によって変調された集合体の構築が可能となりうる。すなわち、 π 電子系の高度規則配列からなるマテリアルの創製とその集合化構造に依存した特異的な機能発現が期待される。

本研究課題では、電荷的に中性の非環状および環状 π 電子系の構造（形状）・電子状態をアニオンにより制御することによる、新規アニオン性 π 電子系（会合型 π 電子系イオン）の形成を行い、さらに、対カチオンとの次元制御型集合体を基盤とした電子機能マテリアルを展開した。また、「真」の π 電子系イオン（非会合型 π 電子系イオン）を基盤とした集合体の形成を試みた。適切な π 電子系イオンを集合体の構成ユニットとすることで、電荷積層型集合体や電荷種分離配置型集合体の形成を試み、 π 電子系イオンの秩序的な配列構造からなる集合体の機能性の発現に挑戦した。

研究の経過

アニオン応答性 π 電子系（ π 電子系レセプター）を基盤とした会合型イオンペア集合体では、レセプターの基本ユニットとして、アニオンと効果的な水素結合の形成が可能な π 電子系であるピロールに着目し研究を進めた。当初予定していた環状 π 電子系レセプターの合成には至らなかったものの、ピロールを基盤とした非環状型 π 電子系レセプターを新たに合成し、それらのイオンペア集合体の形成および機能発現を明らかにした。一方、非会合型 π 電子系アニオンとして、シクロペンタジエニルアニオンを基盤とした研究を展開した。研究はおおむね順調に進展しており、No.2 研究発表に記載したとおり、原著論文4報、招待講演1件、学会発表5件（うち口頭発表2件）を研究期間内に発表した。

研究の結果および考察

① β -パーフルオロヘキシリルピロールの合成と機能探索

会合型 π 電子系アニオンを形成する π 電子系レセプターの基本ユニットとして、ピロールを基盤とした非環状レセプターを検討した。電子求引性の置換基をピロールに導入することで、アニオン会合能の向上が期待される。そこで、ピロール β 位に強力な電子求引性置換基であるパーフルオロヘキシリル基を導入したピロール1（図1a）の合成を行った。1は白色固体として得られ、大気条件下において安定に取り扱うことができ、長期間の保存が可能であることが分かった。溶液中におけるアニオン添加時の ^1H NMRスペクトル変化から、たとえば Cl^- , Br^- , CH_3CO_2^- に対する会合定数（ K_a ）はそれぞれ $K_a = 21,000, 1,700, >10^5 \text{ M}^{-1}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2, -50^\circ\text{C}$)と見積もられ、ピロールNH1点の水素結合であるにもかかわらず、他のピロール誘導体と比較しても異常に高いアニオン会合能を示すことが明らかとなった（図1b）。さらに、1の α 位プロモ化やニトロ化も可能であることから、さらなる周辺修飾を行うことで1をレセプターの部分骨格として応用可能であることが示唆された（*Chem. Commun.* 2016, 52, 7364）。

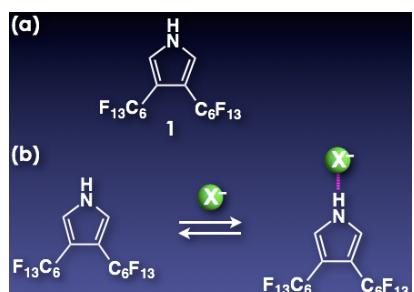


図1 (a) パーフルオロヘキシリル置換ピロール1; (b) 1のアニオン会合挙動

② π 電子系レセプターを基盤としたイオンペア集合体の創製

π 電子系アニオンレセプターの周辺置換基の適切な修飾や電子状態の制御を施すことで、レセプタ

一およびレセプター-アニオン会合体からなるイオンペア集合体の創製が期待される。これまで報告者は、 π 電子系アニオンレセプターであるジピロリルジケトンホウ素錯体に脂溶性のアルコキシ基を導入することで、アニオン応答性超分子ゲルや液晶中間相の形成を明らかにしている。一方、アルキル基を直接 π 電子系レセプターに導入した誘導体を新たに合成し、レセプターあるいはレセプター-アニオン会合体・カチオンからなる集合体へと展開した。計7段階で合成したアルキル置換ジピロリルジケトンホウ素錯体2(図2a)はオクタン中において超分子ゲルの形成を見出し、このときゲルの溶解温度(43°C)はアルコキシ置換体(27.5°C)と比較し高いことが分かった。これは剛直な π 電子系ユニットに導入されたアルキル側鎖が効果的にパッキングしたためと考えられた。さらに、2は液晶中間相を発現することが示差走査熱量測定(DSC)および偏光顕微鏡(POM)測定から示唆され、SPring-8における放射光X線散乱(XRD)測定からヘキサゴナルカラムナー(Col_h)構造を形成していることが分かった。一方、平面状カチオンであるトリアザトリアンギュレニウムカチオン(TATA⁺)のCl⁻塩共存下オクタン中において組織化することで、2·Cl⁻-TATA⁺からなるサブマイクロメートルスケールのファイバー状の集合体の形成を見出した。2·Cl⁻-TATA⁺はDSC、POM測定により液晶中間相の発現が示唆され、XRD測定からレクタンギュラーカラムナー(Col_r)構造が示唆された(図2b,c)。また、XRD測定において、0.39 nmにブロードなピークが観測されたことから、部分的に同種 π 電子系イオンが積層した電荷種分離配置型の寄与を有する集合体を形成していることが考えられる。さらに、光励起時間分解マイクロ波伝導度法(FP-TRMC)により半導体特性を評価した結果、2および2·Cl⁻-TATA⁺はそれぞれ 3×10^{-6} および $2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。 π 電子系アニオンレセプターの周辺修飾を適切に行うことによって、会合型 π 電子系イオンペアの集合化形態のチューニングが可能であることが示唆された(Chem. Asian J. 2016, 11, 2025)。

上記のジピロリルジケトンBF₂錯体に関する研究を基盤とし、2つのピロールを平面性の高い π 電子系ユニットで連結したアニオン応答性 π 電子系を展開した。カップリング反応を駆使することで、ジピロリルピリミジン誘導体の合成に成功した(図3a)。3a-cは高い平面性を有しており、ピロールNHはピリミジンNと同じ方向を向いていることが単結晶X線構造解析から明らかとなった。これはピロール環とピリミジン環の双極子間相互作用により最安定な構造であることが考えられる。実際にピロール環反転構造は不安定であることがDFT計算からも明らかとなった。溶液中におけるアニオン会合挙動を評価するため、CD₂Cl₂溶液に対してテトラブチルアンモニウムクロリド(TBACl)滴定における¹H NMRを評価したところ、ピロールNHおよびピリミジンCHの低磁場シフトが見られた。すなわち、ピロールNHによる水素結合を利用した[1+1]型会合体の形成を示唆する結果であり、ジピロリルジケトンBF₂錯体と同様なアニオン会合挙動であることが明らかとなった。アニオン添加における紫外可視(UV/vis)吸収スペクトル変化から[1+1]型会合曲線へのフィッティングによりアニオン会合能を見積もった結果、たとえば3aではCl⁻、Br⁻、CH₃CO₂⁻に対しそれぞれ $K_a = 160, 34, 10,000 \text{ M}^{-1}$ であることが分かった。また、ピロール α 位にフェニル基を導入した3cは3aと比べて高い会合定数を与え、フェニル基のオルト位CHがアニオン会合に寄与していることが¹H NMR測定から示唆された。単結晶X線構造解析から固体状態におけるイオンペア集合体のパッキング構造を検討した。3a·Cl⁻-TBA⁺の結晶構造において、3aの2つのピロール環は反転し[1+1]型の3a·Cl⁻会合体を形成し、対のTBA⁺と交互に積層した電荷積層型集合体であることが明らかとなった(図3b(i))。

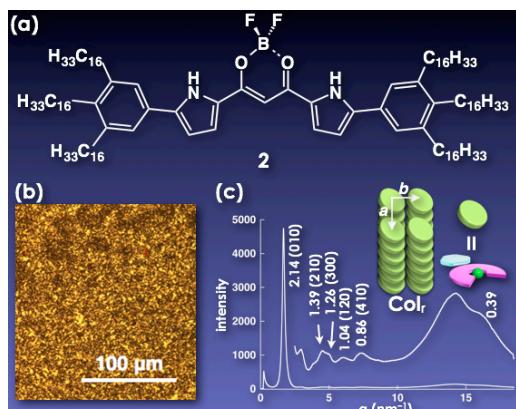


図2 (a) 直接アルキル置換ジピロリルジケトンBF₂錯体2; (b) 2·Cl⁻-TATA⁺の中間相(50°C, 1st cooling)におけるPOMおよび(c)XRDパターン

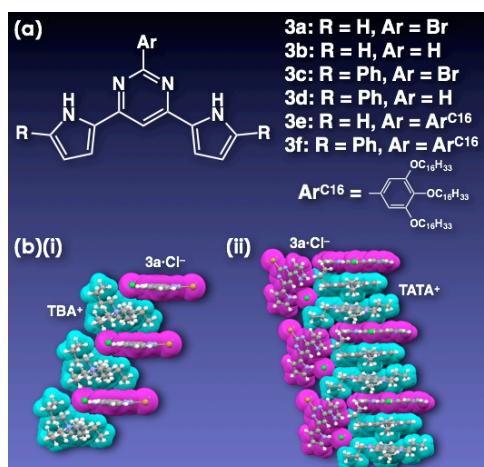


図3 (a) ジピロリルピリミジン誘導体3a-f; (b) (i) 3a·Cl⁻-TBA⁺および(ii) 3a·Cl⁻-TATA⁺の単結晶X線構造解析

一方、 $3\text{a}\cdot\text{Cl}^-$ の対カチオンとして平面状 TATA^+ を導入した場合では2つの会合モードからなる集合体が存在することが分かった(図3b(ii))。また、 $3\text{a}\cdot\text{Cl}^-$ と TATA^+ の積層距離は 3.39 \AA であったことから、 $\pi-\pi$ スタッキングの形成が示唆された。ピリミジン環2位の修飾によってさまざまな機能性置換基の導入が可能であり、実際に中間相への展開を目的とし長鎖アルキル基を導入した誘導体 3e,f を合成した。しかし、いずれも液晶中間相を発現せず、結晶相から等方相へと直接転移した。さらに、オクタン溶液から $3\text{f}\cdot\text{Cl}^-$ -TBA $^+$ からなるイオンペア集合体の形成に成功したものの、高い結晶性集合体であることがXRDから明らかとなった。以上の結果から、ジピロリルピリミジンはアニオン応答性 π 電子系としてはたらき、また会合型イオンペア集合体の構成ユニットとして機能することを結晶において見出すことができた(*Org. Biomol. Chem.* 2016, 14, 8035)。

③ 「真」の π 電子系イオンペアを基盤とした集合体の創製

π 電子系アニオンと π 電子系カチオンから構成される「真」の π 電子系イオンペアは、会合型イオンペアと比べて脱イオン化がなく、実用的な素材としての利点をもつ。そこで、 π 電子系アニオンとしてシクロペンタジエニルアニオンに着目し、その対カチオンの形状・電子状態をチューニングすることで π 電子系イオンペアからなる結晶・液晶性バルク材料への展開を行った。ペンタシアノシクロペンタジエニルアニオン(PCCp^-)の Na^+ 塩を原料とし、目的とするカチオンの Cl^- (あるいは、 BF_4^-)塩とのイオン交換および精製(シリカゲルクロマトグラフィーや再沈澱など)によって π 電子系イオンペアを得た。対カチオンとして π 電子系カチオンであるシクロヘプタトリエニルカチオン(Ch^+)、さらに脂溶性カチオンとしてアルキル基の長さや本数を変えたアルキルアンモニウムカチオン($\text{C}_4\text{H}_9\text{Me}_3\text{N}^+$ や $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3\text{MeN}^+$ など)の導入を行った(図4a)。単結晶X線構造解析の結果、4aは電荷積層型集合体を形成していることが明らかとなった(図4b(i))。4aの結晶構造において π 電子系イオン間距離は 3.46 および 3.41 \AA であることから $\pi-\pi$ 相互作用がはたらいていると考えられる。一方、4bはアニオンとカチオンが分離集合化した電荷種分離配置型集合体であることが分かった。4bの結晶構造において、 PCCp^- は 3.42 \AA の距離でスタッキングし、対の $\text{C}_4\text{H}_9\text{Me}_3\text{N}^+$ が近傍に配置することで電荷を補償していることが分かった。さらに、対カチオンとして脂溶性のアルキル鎖を導入した4cは液晶中間相を発現することがPOMおよびDSCから示唆された。中間相におけるXRD解析の結果、4cはCol_h相であることが明らかとなった。興味深いことに、XRDパターンにおいて単結晶中で確認された同電荷イオン間の距離に相当するピークが確認されたことから、単結晶構造においてみられた電荷種分離配置型集合体を中間相においても形成していることが示唆された。このような π 電子系イオンが分離集合化した構造は高い半導体特性が期待された。実際に4cのクロロホルム溶液から作成した薄膜では $0.4\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ という比較的高いホール輸送性を発現することが電場誘起時間分解マイクロ波伝導度法(FI-TRMC)によって明らかとなった。 π 電子系イオンペア集合体が電荷輸送材料に適応可能な素材となりうることが示唆された(*Chem. Eur. J.* 2016, 22, 7843)。ごく最近では、 π 電子系アニオンと+1価の π 電子系カチオンであるポルフィリンAu^{III}錯体を組み合わせることで、電荷積層型集合体からなる液晶中間相を広い温度範囲で発現することも明らかにしている(論文投稿準備中)。

以上の研究結果で示したとおり、報告者は本研究課題において、新たな π 電子系イオンペアを基盤とし、 π 電子系イオンペアからなる特異な機能性集合体の創製を実現した。イオンペア形成におけるイオンの組み合わせは無限であり、適切な形状や電子状態のイオンを組み合わせることで、多様な機能発現が可能となると考えられる。

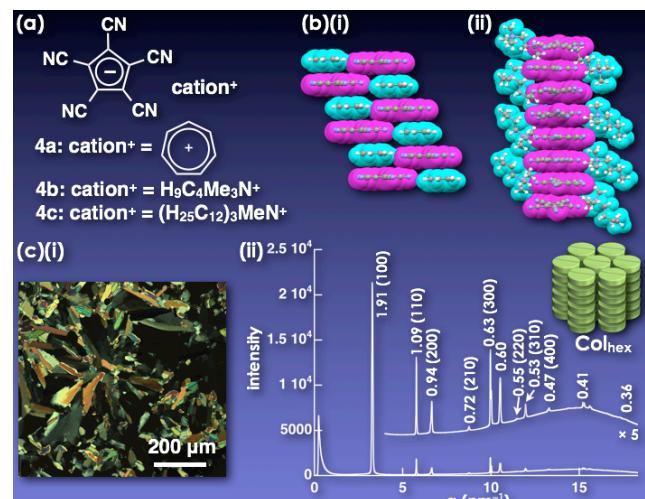


図4 (a) PCCp^- を基盤としたイオンペア 4a-c; (b) (i) 4a および(ii) 4b の単結晶 X 線構造解析; (c) 4c の中間相 (70°C , 1st cooling) における(i) POM および(ii) XRD パターン