

研究業績の要約

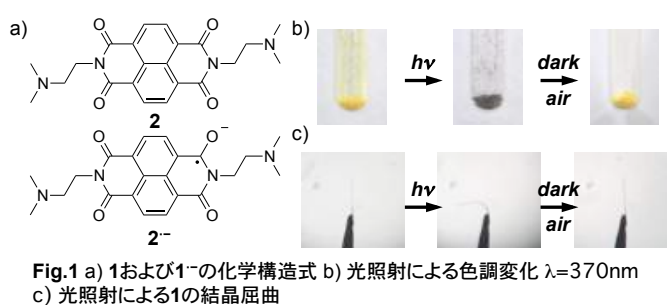
九州大学 先導物質化学研究所 分子集積化学部門 五島健太

有機 π 電子系化合物は、柔らかく軽い素材であり環境材料への応用が期待される化合物群である。芳香環・複素環の修飾や拡張により、電子的性質や光物理的性質を必要に応じて変化させる事ができる。一方で、化合物の機能を極限まで引き出すには、分子配列も重要な課題である。本研究では、芳香族及び複素環、並びにこれらを構成単位とする大環状化合物に分子間相互作用を巧みに取り入れ新奇な電子的・光物理的性質を見いだした。

1) 芳香族酸ジイミドを基盤とした化合物の光学特性および大環状化合物の合成・超分子構造体の構築と機能

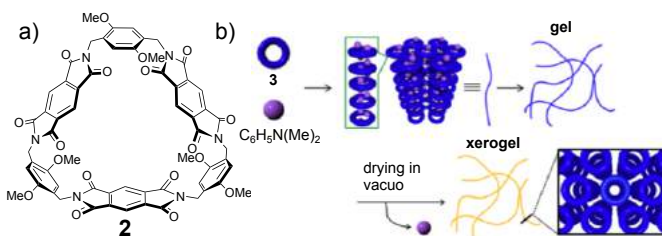
A) ラジカルを発生する光応答分子の創成とフォトメカニカル効果

光により安定なラジカル種を生成する分子は、不対電子に由来する特徴的な光学的・電氣的・磁氣的特性が期待されるため、光電子材料などへの応用の観点から興味深い。我々は、側鎖にアルキルアミン部位を有するナフタレンジイミド **1** が、固体状態で光照射によりラジカル種の生成に伴う色調変化を示すことを見出した(Fig.1a, b)。これらの化合物の結晶は光による形状変化(フォトメカニカル効果)を示すことが明らかとなった(Fig.2c)。1の粉末に光($\lambda_{\max} = 370 \text{ nm}$)を照射すると、黄色から黒色へと色調が変化する。これを大気下、暗所に戻すと、粉末の色は再び黄色へと変化した(Fig. 1)。1の光照射前後のX線構造解析および磁化率の測定から1のラジカルアニオン種間の静電反発、ラジカルアニオンおよび混合原子価積層体の形成に伴う結晶中での分子配列の変化が屈曲に関係していると考えられる。ラジカルを発生するフォトメカニカル効果を示す系は極めて珍しく今後は環境機能性材料、具体的には光で応答する圧電材料、として大きな期待が寄せられる。



B) 芳香族酸ジイミドを基盤とした大環状化合物の合成・超分子構造体の構築と機能

ピロメリット酸ジイミドは、電子受容体として振る舞う。我々は、ピロメリット酸ジイミドを基盤とした大環状化合物を種々合成した。これらの大環状化合物は電子不足の空孔をもつ宿主分子として振る舞い、電子の豊富なゲスト分子を電荷移動相互作用により包接する。2はジメチルアニリンに対して特異的にゲル化し、そのキセロゲルは多孔質ナノファイバー構造を取っている事が分かった。芳香族ドナー分子の蒸気をこの多孔質ナノファイバーに再び作用させると電荷移動相互作用により着色し、ドナー性の増大とともにその電荷移動吸収帯は長波長にシフトする事が分かり、化学センサーとしての機能がある事を示した(Fig.2)。



2) 4,6-置換ピリミジン類の超分子構造体の構築と光物理的性質

シアニン等に代表される色素類は光捕集機能や励起状態での電荷源となり得てその光物性は多くの研究者を魅了している。なかでも分子の両末端に電子供与基・吸引基を有する化合物群はメロシアニンと呼ばれ多くの光物性を提供する。我々は 4-アミノ-6-オキソピリミジン類がメロシアニン様の構造を有し、加えて水素結合供与、受容部位を含む事から、超分子構造体の構築とそれに伴う機能の発現を期待して研究を行った。

3a ($R^1=H$)および **3b** ($R^2=Me$)は、結晶中で自己相補的な水素結合により一次元のテープ状の構造をしていることが分かった。これら超分子構造体の最も顕著な性質は、EtOH および結晶中で、360 nm に J 型の励起子帯を生じる事である。**3a** は、単分子では無蛍光性であるが、励起子帯に光照射すると 400 nm で発光する。これは従来の色素分子が、反平行に $\pi-\pi$ スタックし H 型の励起子相互作用をすることとは対照的であった。一次元テープ状の集合体構造は、疎水性相互作用を巧く取り入れることで劇的に変える事ができる。イソブチル基を側鎖に持つ **3c** ($R^3=iBu$)は一次元のテープ状構造と環状六量体構造の結晶多系として得られる。溶解度曲線から環状六量体構造が安定な系であることを明らかにし、イソブチル基のような小さな疎水性官能基であっても集合体様式の変換に有効であることを示した (Fig. 3).

これらの化合物群のクラスター構造の計算化学や結晶中での赤外スペクトルの検証により集合体としての性質が明らかになりつつある。本系は二重水素結合一次元鎖モデルの数少ない例であり今後は、色素としての基本性能をもつピリミジン類縁体のさらなる機能を追求している。

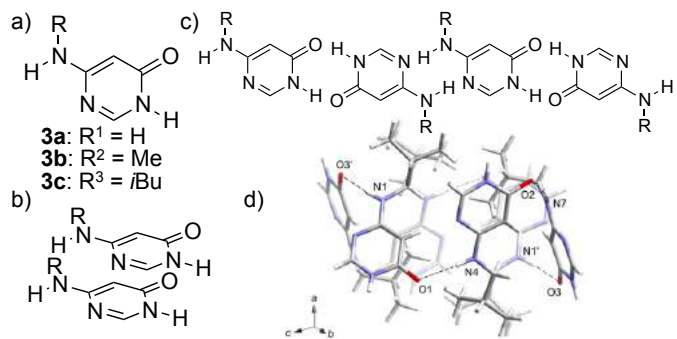


Fig.3 ピリミジンの化学構造式(a)とそれらの集合体構造; b) 一次元テープ状 c) $\pi-\pi$ スタック d) 環状六量体 (**3c**)

3) 自己組織化による簡便な大環状化合物の合成と性質

アルデヒドと環状尿素誘導体あるいはアミン類との脱水縮合反応は、適切な酸性条件の選択や、方向性や剛直さをもつ基質を選択する事で、自発的に安定な化合物を与える。エチレン尿素とホルマリンとの反応では、酸性度を設定する事で環サイズの異なる化合物を選択的に合成できる事を見いだした。

一方、剛直なジアルデヒドと柔軟なトリアミンとの反応では一辺が 23 Å もある巨大な四面体型の大環状化合物 **4** が生成し、このカプセル型巨大分子の有機溶媒中の体積は用いる溶媒の体積に依存して変化する事を明らかにした。この化合物は結晶中で疎水性のメソ孔をもち選択的に 1-ブタノールを吸着する (Fig.4).

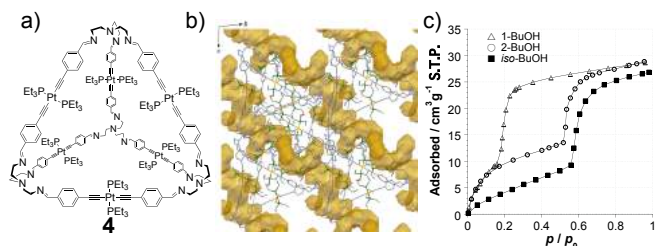


Fig.4 a) 巨大大環状化合物 **4** b) 規則配列した **4** による疎水性メソ孔 c) BuOH類の等温吸着曲線; 1-BuOHの選択性は4.3倍 ($p/p_0=0.3$)