

イオンペアリング π 電子系集合体の化学

立命館大学生命科学部

前田 大光

1. はじめに

相反する要素には相補性がある。

化学の世界において、構成ユニット間の非共有結合相互作用によって形成される次元制御型集合体（低次元結晶や、ゲル、液晶など）は、 π 電子系を自発的に規則配列させ、かつ π 電子系間の距離や配向などに適度な自由度を付与していることが大きな特徴である。このとき、 π 電子系には π - π 相互作用を基盤とし、非共有結合相互作用として、周辺に導入された置換基による水素結合やファンデルワールス相互作用が利用されている。さらに、相補的な相互作用を利用することで、複数種類の構成ユニットを規則的に配置することが可能である。

究極の相補性を利用するという観点から、われわれは電荷を付与した π 電子系の集合化に着目した。相反する電荷種からなるイオンペアを集合体の構成ユニットとすることで、限定されたイオン種からも、それらの組み合わせによって多様な物質の創製が可能となる（たとえば、10 種のカチオンと 10 種のアニオンから 100 種のイオンペアが理論上は形成されうる）。さらに、イオンペアからなる集合体（バルク材料や薄膜など）において、相反する（または同種の）イオンの相対配置を制御することができれば、ひとつの組み合わせからも多様な集合体・材料の創製が可能となる。すなわち、正電荷種と負電荷種は対（イオンペア）として存在する必要がある、集合体に複数種類の π 電子系を共存させるための最適の戦略の一つと見なすことができる。一方、 π 電子系イオンの規則配列による次元制御型集合体は、適切な構成ユニットのデザイン・合成が容易ではないことから、その形成手法がこれまで確立されていないのが現状である。

本講演では、合成化学を基盤とした π 電子系イオンペア集合体の形成およびその配列制御に関して、最近の展開を紹介したい。^[1] 適切な π 電子系イオンの選択によって、相反する電荷種が交互に積層して形成される電荷積層型集合体や、同一の電荷種で積層し、相反する電荷種が分離して配置する電荷種分離配置型集合体、さら

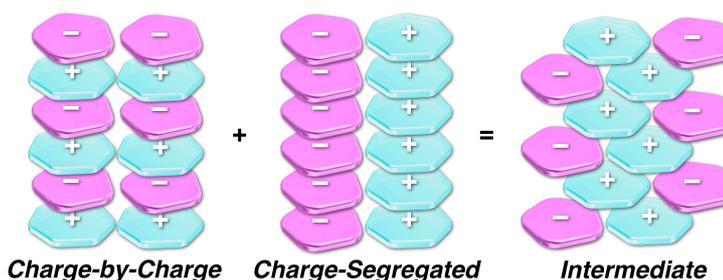


図 1 π 電子系イオンからなる電荷積層型および電荷種分離配置型集合体

さらにこれらの部分的な寄与を有する集合体など、多様な次元制御型集合体の構築が可能となる（図 1）。電荷積層型ではイオンペアを構成するイオン間の配置に起因する超分子型強誘電性、電荷種分離配置型では高効率の半導体特性の発現など、既存システムにはない原理に基づく物性発現が期待でき、その実現に向けた集合化に関する基礎事項の検証を行った。

2. イオン応答性 π 電子系の空間制御

構成ユニットである π 電子系イオンは、電荷的に中性な π 電子系分子とゲストとなるイオンから構成される会合体として疑似的に得ることができる。 π 電子系集合体の構成ユニットとして、可視光領域に吸収および蛍光を示し、アニオンに対して高い会合能を発現する π 電子系 **1** を独自に合成することに成功した (図 2a)。^[2] 2 個のピロール環をホウ素架橋 1,3-プロパンジオン基で連結した **1** は、ピロールとマロニルクロリドを混在させることによって合成したジケトンに対し、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ を作用させることで容易に得ることができる。形成される平面状会合体では水素結合によってアニオンと相互作用し、また負電荷の π 電子系への非局在化により安定化することができる。これまでに合成されたピロール誘導体の利用、新たなピロール誘導体の開発、さらにアニオン応答性 π 電子系の周辺修飾によって、これまで多様な誘導体 (たとえば **2-6**, 図 2b) を合成してきた。^[1,3,4]

π 電子系イオン、とくに π 電子系アニオン (電子過剰系) の反応性は高く、集合体の構成ユニットとしての利用は容易ではない。そのため、アニオンと相互作用 (会合) 能を有する π 電子系を基盤とし、そのアニオン会合体を疑似的な π 電子系アニオンとして利用することを検討した。溶液中でのアニオン会合挙動を基礎とし、たとえば [1+1] 型会合体である **2a**·Cl⁻ や **5b**·Cl⁻ は π 電子系カチオンであるトリアザトリアンギユレニウムカチオン (TATA⁺) と電荷積層型集合体を形成することを、単結晶 X 線構造解析によって明らかにした (図 3)。^[3b,c] 一方、芳香族エチニル置換体 **4** は溶液中でインターロック状の [2+1] 型会合体 **4**₂·Cl⁻ を形成し、結晶状態において脂溶性対カチオンであるテトラブチルアンモニウム (TBA⁺) カチオンとそれぞれの電荷種からなるレイヤー構造を基盤とした完全電荷分離配置型集合体を形成することを見出した (図 4)。^[3d,f]

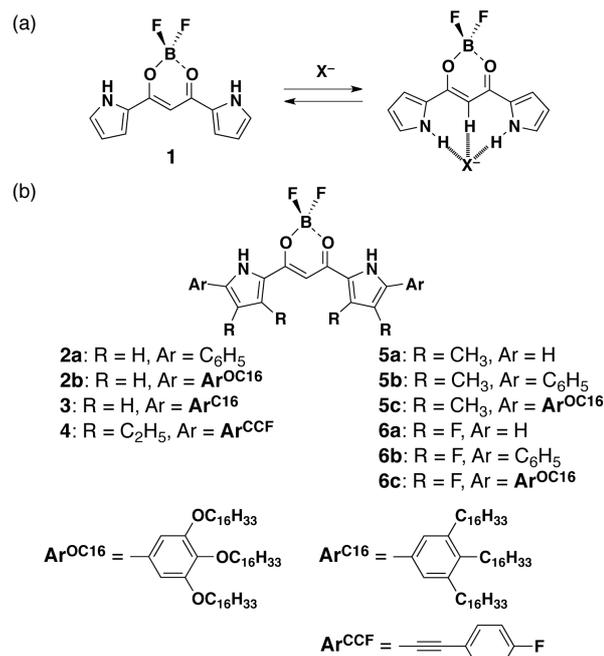


図 2 (a) アニオン応答性 π 電子系 **1** とアニオン会合体モード (π 電子系アニオンの形成) ; (b) 誘導体 **2-6**

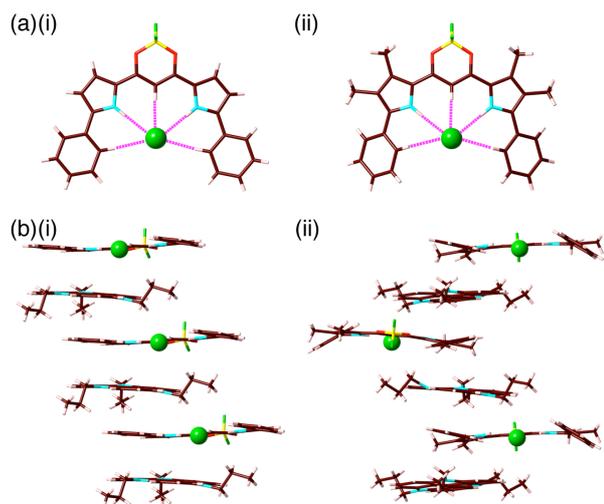


図 3 (a) (i) **2a**·Cl⁻ および (ii) **5b**·Cl⁻ の [1+1] 型会合体および (b) TATA⁺ との電荷積層型集合体 (単結晶 X 線構造)

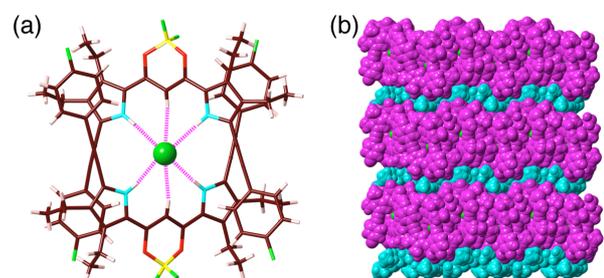


図 4 (a) [2+1] 型会合体 **4**₂·Cl⁻ および (b) TBA⁺ との完全電荷分離配置型集合体 (単結晶 X 線構造)

(TBA⁺) カチオンとそれぞれの電荷種からなるレイヤー構造を基盤とした完全電荷分離配置型集合体を形成することを見出した (図 4)。^[3d,f]

3. π 電子系-イオン会合体からなる組織構造の創製

イオン応答性を有する π 電子系は、イオン会合によって形成される電荷を有する会合体が、共存する対アニオンと相互作用することによって、イオンペアからなる集合体の形成が可能である (図 5)。

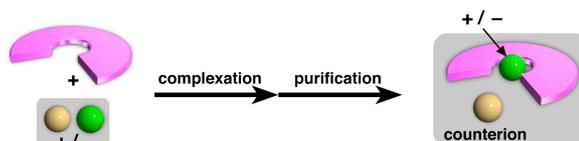


図 5 π 電子系のイオン会合によるイオンペア形成過程

実際に、長鎖置換基を有する π 電子系-アニオン会合体が π 電子系カチオン (TATA^+) と 1:1 からなるイオンペアをつくり、超分子ゲルやサーモトロピック液晶を形成することを見出した。長鎖置換体 **2b** はそれ自身でオクタンから超分子ゲルを形成するが、^[3a] $\text{TATA}\cdot\text{Cl}^-$ 共存下において、イオンペア $\mathbf{2b}\cdot\text{Cl}^- \cdot \text{TATA}^+$ (図 6a) の形成にともない、新たなゲル状マテリアルを与えた (図 6b)。キセロゲルの放射光 XRD (SPRing-8) から、会合体 ($\mathbf{2b}\cdot\text{Cl}^-$) と対カチオン (TATA^+) が交互に配置した電荷積層型集合体 (図 1 左) (ヘキサゴナルカラムナー (Col_h) 相) の構築が示唆された (図 6c)。これは平面状の電荷種間での相互作用によるものであり、関連分子の単結晶構造解析 (図 3a) との相関が示された。^[3b]

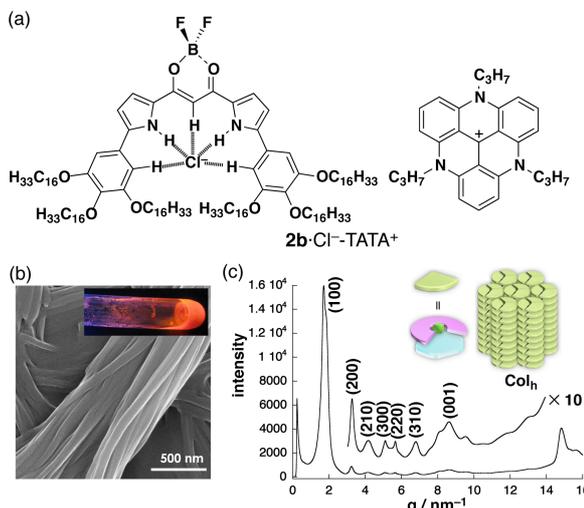


図 6 (a) イオンペア $\mathbf{2b}\cdot\text{Cl}^- \cdot \text{TATA}^+$ の構造と (b) オクタンからの超分子ゲルおよびキセロゲルの走査型電子顕微鏡 (SEM) 像、(c) 放射光 XRD 回折による電荷積層型集合体

$\mathbf{2b}\cdot\text{Cl}^- \cdot \text{TATA}^+$ のキセロゲルは熱転移挙動を示し、サーモトロピック液晶相を形成し、放射光 XRD によって、電荷積層型集合体を基盤とした Col_h 相の構築が観測された (図 7a)。^[3b] 長鎖アルキル置換芳香環を導入した $\mathbf{3}\cdot\text{Cl}^- \cdot \text{TATA}^+$ も液相中間相を発現し、放射光 XRD によって電荷種分離配置型集合体 (図 1 中央) の寄与を有するレクタングュラーカラムナー (Col_r) 相を与えた (図 7b)。^[3d] 一方、 β 位にメチル基を有する $\mathbf{5c}\cdot\text{Cl}^- \cdot \text{TATA}^+$ は、会合体とカチオンの積層が効果的に起こらず、電荷種分離配置型集合体の寄与を有する Col_h 相を形成した (図 7c)。 β 位にフルオロ基を有する $\mathbf{6c}\cdot\text{Cl}^- \cdot \text{TATA}^+$ も同様の電荷種分離配置型集合体を構築した。^[3c]

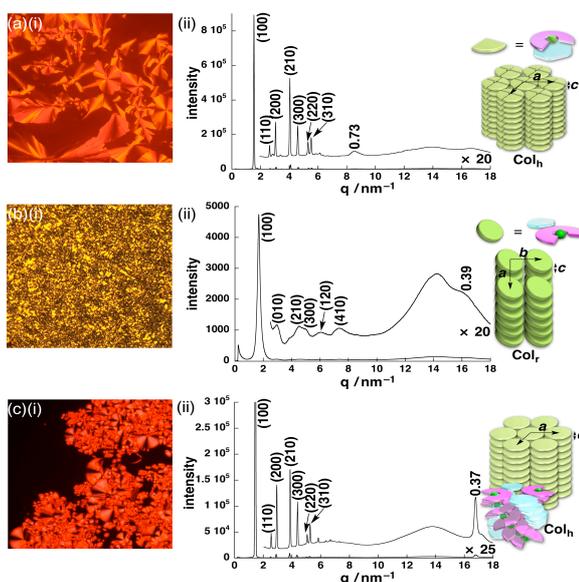


図 7 (a) $\mathbf{2b}\cdot\text{Cl}^- \cdot \text{TATA}^+$, (b) $\mathbf{3}\cdot\text{Cl}^- \cdot \text{TATA}^+$, (c) $\mathbf{5c}\cdot\text{Cl}^- \cdot \text{TATA}^+$ の中間相における (i) 偏光顕微鏡 (POM) 像および (ii) 放射光 XRD 回折パターン

TATA^+ との多様なイオンペア集合化をふまえ、立体型カチオンやカチオン性アニオン会合体とのイオンペアにおいても、積層型集合体からなる液晶中間相の形成が観測された。^[5] また、ソフトマテリアル形成能 (次元制御性) を有さない π 電子系と修飾アニオンの会合や、 π 電子系会合体と修飾カチオンの共存によっても、中間相を発現することを見出した。^[6] 一連のイオンペア集合体は、高効率の電荷 (電子・

ホール) 輸送能を示すことも明らかにした。

4. 真の π 電子系イオンからなる組織構造の創製

非会合型 π 電子系アニオンを適切に設計・合成できれば、集合体形成の初期過程においてアニオンの会合・解離を考慮する必要がないため、集合体の魅力的な構成ユニットとなる。このとき、適切な π 電子系アニオンの無機カチオン塩と、対カチオンの無機アニオン塩を共存させ、不要な無機イオンペアを除去することによって、所望の π 電子系イオンペアの形成が可能となる (図 8)。

集合体の構成ユニットとなる π 電子系イオンとして、電子求引性置換基を導入したペンタシアノ置換シクロペンタジエニルアニオン (PCCp^-) に注目した (図 9a)。種々のカチオンとのイオンペア (7a–e) の形成を試み、 π 電子系カチオンとのイオンペア 7a の単結晶 X 線構造解析により電荷積層型集合体の形成を明らかにし、また立体型カチオンとのイオンペア 7b,c では単結晶で電荷種分離配置型集合体を与えることを見出した (図 9b)。長鎖アルキル基を有するアルキルアンモニウムカチオンとの組み合わせによって、 PCCp^- からなるイオンペア 7d,e は液晶性中間相を発現し、 π 電子系アニオンおよび脂溶性カチオンそれぞれの積層に起因する回折ピークが観測され、電荷種分離配置型の寄与が示された (図 9c)。[7] さらに、金属イオンの電荷を完全には補償しない配位子 (π 電子系) との錯化を利用して π 電子系カチオンを創製し、 PCCp^- を含む適切な対アニオンとのイオンペア形成により、次元制御型集合体 (液晶中間相) の形成も実現している。[8]

電子系に導入した酸ユニットの脱プロトン化による π 電子系アニオンの形成も可能である。[9] 実際に、ニトロ置換したジピロリルフェノール 8 (図 10a) を合成し、その隣接置換基 (ピロール NH 部位) との水素結合によって駆動された脱プロ

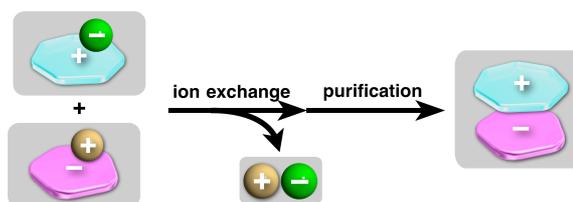


図 8 π 電子系イオンペアの形成手法

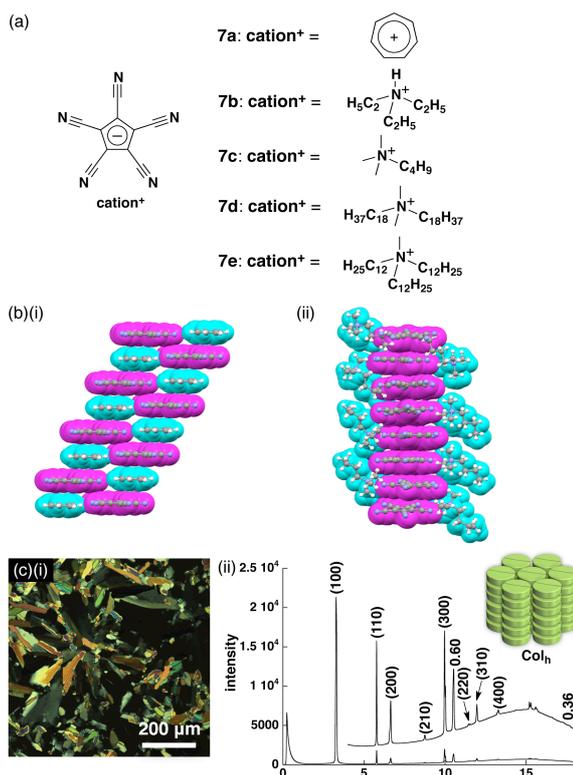


図 9 (a) PCCp^- アニオンからなるイオンペア 7a–e; (b) (i) 7a と (ii) 7c の結晶構造; (c) 7e の (i) POM および (ii) 放射光 XRD パターン

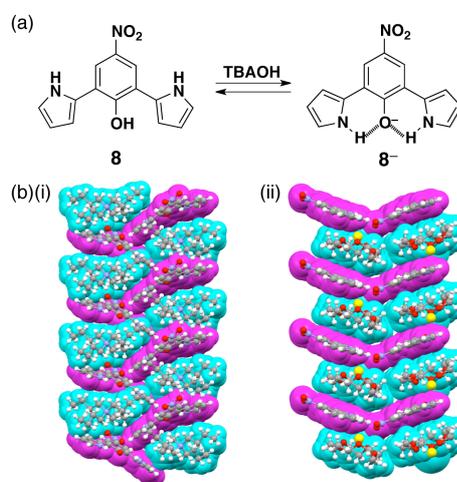


図 10 (a) ジピロリルニトロフェノール 8 の脱プロトン化挙動; (b) (i) 8⁻·TBA⁺ および (ii) 8⁻·15-crown-5·Na⁺ の電荷積層型集合体

トン化挙動を検証し、 π 電子系アニオンからなる多様な電荷積層型集合体の形成 (図 10b) を明らかにした。^[9a] この結果に基づき、**8** に対する π 共役系の拡張 (次元制御性の付与) や、アニオン応答性 π 電子系 (**1** や **2a** など) に対する酸ユニットの導入、さらにポルフィリンを基盤としたイオンペア集合化を実現した。^[9b-d]

5. 光応答性イオンペア集合体

酸ユニットの脱プロトン化戦略を拡張し、光応答性アニオンとして、修飾 (アルキル置換) アゾベンゼンカルボキシレートのイオンペア (TBA 塩) を合成し、熱転移による中間相の発現を見出した。前駆体も含めた種々の化学種の薄膜状態における光応答性の発現を検証し、3本のヘキサデシル基を有するイオンペア **9**·TBA⁺ (図 11a) は結晶性中間相 (ラメラ A 相: 22–55 °C) を与え、52 °C 以下では紫外光 (365 nm) 照射により新たな結晶相 (ラメラ B 相) への転移を示した。この結晶相 (B 相) は可視光 (436 nm) 照射によって A 相に戻ることを POM や XRD から観察し、光照射による結晶-結晶間の可逆的なスイッチング挙動を明らかにした (図 11b)。この現象はイオンペアにおける嵩高い対カチオンの存在による、光応答性ユニット周辺の自由体積の増大が要因であると考えられた。^[10] イオン

ペア (カチオン・アニオン) の組み合わせの検証、適切な光応答性ユニットの導入、さらにアニオン応答性 π 電子系のアニオン会合 (π 電子系の拡張)^[11] によって、集合体の電子・光機能性の光応答制御も期待される。

6. おわりに

π 電子系イオンの規則配列は、複数の π 電子系からなる集合体を形成する戦略・手段として非常に有効であり、次元制御集合体を創製する方法論として確立されつつある。今回、合成化学を基盤とし、(同種・異種) π 電子系イオン間にはたらく相互作用を制御し、規則配列構造の形成を実現し、さらに光応答挙動も観測されることを見出したことは、きわめて重要な知見といえる。本研究における独創性は、独自に開発した π 電子系を基盤とし、未開拓であった π 電子系イオンの配列制御を行い、新たな分子集合体形態を実現したことにある。このとき、ゲストイオンとの会合体の利用^[12] を契機とすることにより既存にはない集合体形成手法を提案した点は、分子認識化学の材料科学に向けた新たな指針を提示するものとして、有機化学・超分子化学の分野に大きなインパクトを与えている。さらに、電荷積層型集合体の形成を端緒とし、静電反発により実現困難である電荷種分離配置型構造の寄与を明らかにした点から、分子集合体に対する新たな形成原理を与えるものである。今後とも構成ユニットである π 電子系のデザインおよび合成によって次元制御型集合体を

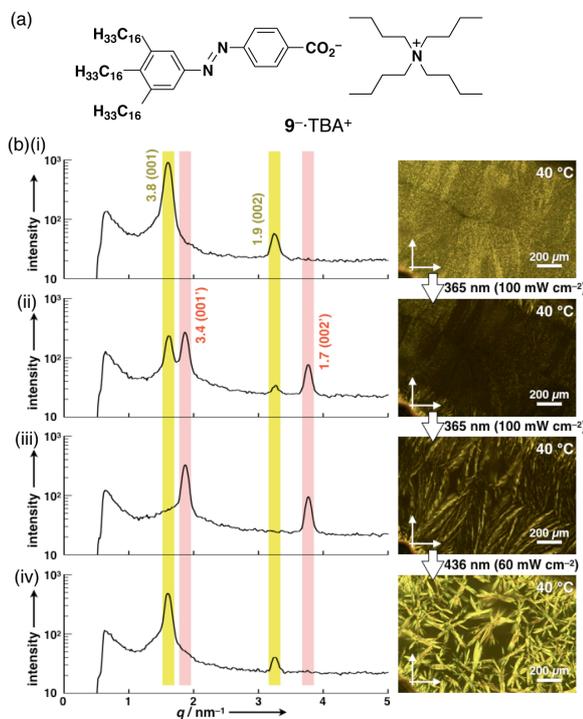


図 11 (a) アゾベンゼンカルボキシレートからなるイオンペア **9**·TBA⁺ および (b) 光照射による結晶-結晶転移挙動 (8 μm スペーサーを有するセルを用いた XRD パターン)

創製し、さらに魅力的な電子・光機能マテリアルへの展開を実施していきたい。

参考文献

1. 最近の総説 : (a) Haketa, Y.; Maeda, H. *Chem. Commun.* **2017**, 53, 2894. (b) Haketa, Y.; Maeda, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2018**, 91, 420.
2. Maeda, H.; Kusunose, Y. *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 5661.
3. (a) Maeda, H.; Haketa, Y.; Nakanishi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 13661. (b) Haketa, Y.; Sasaki, S.; Ohta, N.; Masunaga, H.; Ogawa, H.; Mizuno, N.; Araoka, F.; Takezoe, H.; Maeda, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 10079. (c) Haketa, Y.; Honsho, Y.; Seki, S.; Maeda, H. *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 7016. (d) Yamakado, R.; Sakurai, T.; Matsuda, W.; Seki, S.; Yasuda, N.; Akine, S.; Maeda, H. *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 626. (e) Haketa, Y.; Katayama, D.; Fukunaga, S.; Bando, Y.; Sakurai, T.; Matsuda, W.; Seki, S.; Maeda, H. *Chem. Asian J.* **2016**, 11, 2025. (f) Yamakado, R.; Ashida, Y.; Sato, R.; Shigeta, Y.; Yasuda, N.; Maeda, H. *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 4160.
4. (a) Maeda, H.; Ito, Y.; Haketa, Y.; Eifuku, N.; Lee, E.; Lee, M.; Hashishin, T.; Kaneko, K. *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 3706. (b) Maeda, H.; Bando, Y.; Haketa, Y.; Honsho, Y.; Seki, S.; Nakajima, H.; Tohnai, N. *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 10994. (c) Haketa, Y.; Maeda, H. *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 1485. (d) Maeda, H.; Bando, Y.; Shimomura, K.; Yamada, I.; Naito, M.; Nobusawa, K.; Tsumatori, H.; Kawai, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 9266. (e) Haketa, Y.; Bando, Y.; Takaishi, K.; Uchiyama, M.; Muranaka, A.; Naito, M.; Shibaguchi, H.; Kawai, T.; Maeda, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 7967. (f) Maeda, H.; Hane, W.; Bando, Y.; Terashima, Y.; Haketa, Y.; Shibaguchi, H.; Kawai, T.; Naito, M.; Takaishi, K.; Uchiyama, M.; Muranaka, A. *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 16263. (g) Kuno, A.; Tohnai, N.; Yasuda, N.; Maeda, H. *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 11357.
5. (a) Dong, B.; Terashima, Y.; Haketa, Y.; Maeda, H. *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 3460. (b) Dong, B.; Sakurai, T.; Bando, Y.; Seki, S.; Takaishi, K.; Uchiyama, M.; Muranaka, A.; Maeda, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 14794.
6. (a) Maeda, H.; Naritani, K.; Honsho, Y.; Seki, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 8896. (b) Dong, B.; Sakurai, T.; Honsho, Y.; Seki, S.; Maeda, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 1284.
7. Bando, Y.; Haketa, Y.; Sakurai, T.; Matsuda, W.; Seki, S.; Takaya, H.; Maeda, H. *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 7843.
8. Haketa, Y.; Bando, Y.; Yasuda, N.; Hisaki, I.; Maeda, H. to be submitted.
9. (a) Maeda, H.; Fukui, A.; Yamakado, R.; Yasuda, N. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 17572. (b) Sasano, Y.; Yasuda, N.; Maeda, H. *Chem. Asian J.* **2016**, 11, 3423. (c) Sasano, Y.; Yasuda, N.; Maeda, H. *Dalton Trans.* **2017**, 46, 8924. (d) Maeda, H.; Takeda, Y.; Haketa, Y.; Morimoto, Y.; Yasuda, N. submitted.
10. Yamakado, R.; Hara, M.; Nagano, S.; Seki, T.; Maeda, H. *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 9244.
11. (a) Yamakado, R.; Hara, M.; Nagano, S.; Seki, T.; Maeda, H. *Chem. Lett.* **2018**, 47, 404. (b) Yamakado, R.; Hara, M.; Nagano, S.; Seki, T.; Maeda, H. to be submitted.
12. 有機触媒への展開も検討している : Hirata, G.; Maeda, H. submitted.