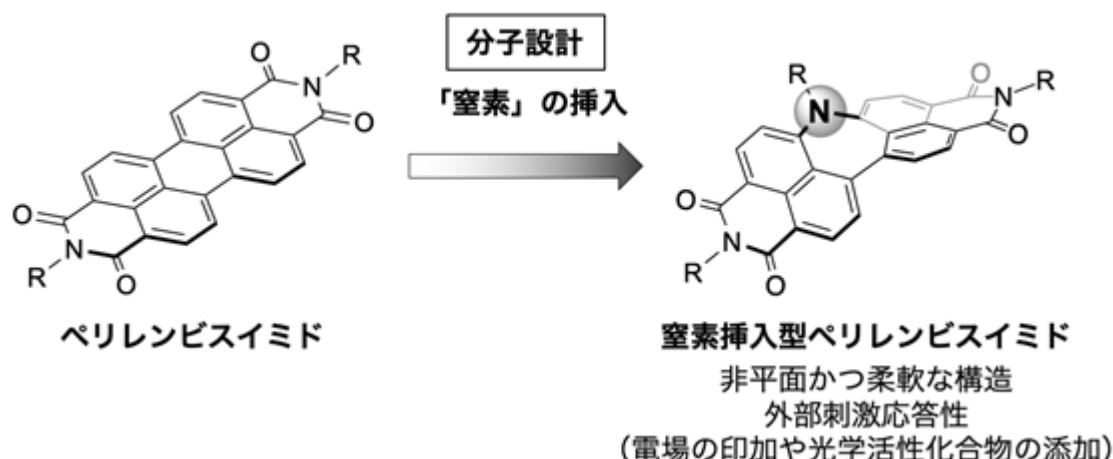


窒素挿入型ペリレンビスイミド



平面分子を窒素で曲げる

～曲面 π 共役分子の新設計指針の確立を目指して～

名古屋大学大学院工学研究科の 早川 咲穂 博士前期課程大学院生、福井 識人 助教、忍久保 洋 教授らの研究グループは、同研究科の 浦口 大輔 准教授、大井 貴史 教授、東北大学の 芥川 智行 教授および韓国の延世大学の Dongho Kim 教授らとの共同で、ヘテロ元素^{注1)}の挿入という独自の分子設計指針に基づき、外部からの刺激に鋭敏に応答する新規曲面 π 共役分子の合成に成功しました。

ベンゼンやナフタレンに代表される π 共役分子^{注2)} はプラスチックや有機発光ダイオード^{注3)} など身の回りで役立つ物質の基本骨格です。これらの分子は平面で強固な構造をもつため、これらの分子を構成単位とする材料も優れた堅牢性を示します。一方、曲面構造を有する π 共役分子が高い柔軟性や外部刺激応答性といったような平面分子とは異なる興味深い性質を示すことが近年明らかになりつつあります。しかし、従来の多くの曲面 π 共役分子は、フラーレンやカーボンナノチューブなどの曲面構造をもつ炭素材料の部分構造を切り出すという考えのもとで合成されたものであるため、さらなる多様性の拡張には新指針の確立が必要です。

今回、ペリレンビスイミド^{注4)} という平面 π 共役分子に対して窒素原子を挿入した曲面 π 共役分子を設計・合成しました。さらに、この新物質が外部から電場をかけたり、光学活性^{注5)} な化合物を添加したりすると鋭敏に応答することを明らかにしました。本成果は、「ヘテロ元素の挿入」が曲面 π 共役分子の設計に効果的であること実証するものです。また、この分子設計指針は多くの平面 π 共役分子に適用できることから、多様な新物質群の創出に繋がると期待されます。この研究成果は、令和元年 12 月 6 日付け米国化学会誌オンライン版に掲載されました。なお、この研究は、日本学術振興会科学研究費補助金基盤研究(A) (2017 年度～2021 年度) の支援のもとでおこなわれたものです。

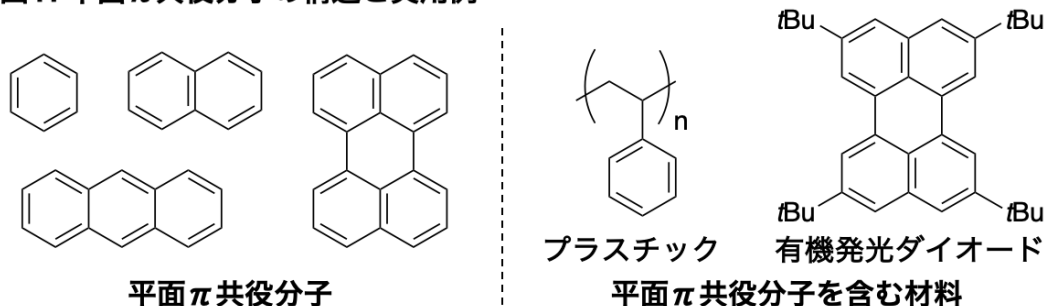
【ポイント】

- ・「ヘテロ元素の挿入」という独自の設計により、ペリレンビスイミドという平面 π 共役分子に対して窒素原子を挿入した曲面 π 共役分子を新たに創り出した。
- ・得られた物質に外部から電場をかけたり、光学活性な化合物を添加したりすると鋭敏に応答することを明らかにした。
- ・今後は、この設計指針に基づく多彩な曲面 π 共役分子の創出が期待される。

【研究背景と内容】

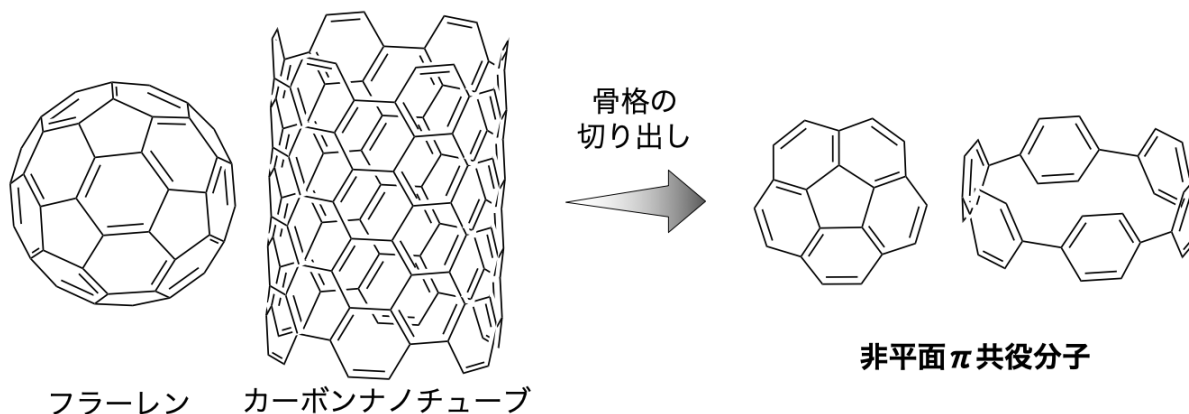
ベンゼンやナフタレンに代表される平面 π 共役分子は、プラスチックや医薬品、液晶、有機発光ダイオードなどの私達の身の回りの様々な有用物質として広く社会で利用されています（図1）。これらは蜂の巣を切り出したような平面構造を有し、高い剛直性を示します。結果として、これらの分子を構成単位とする材料もまた高い堅牢性を示します。

図1. 平面 π 共役分子の構造と実用例



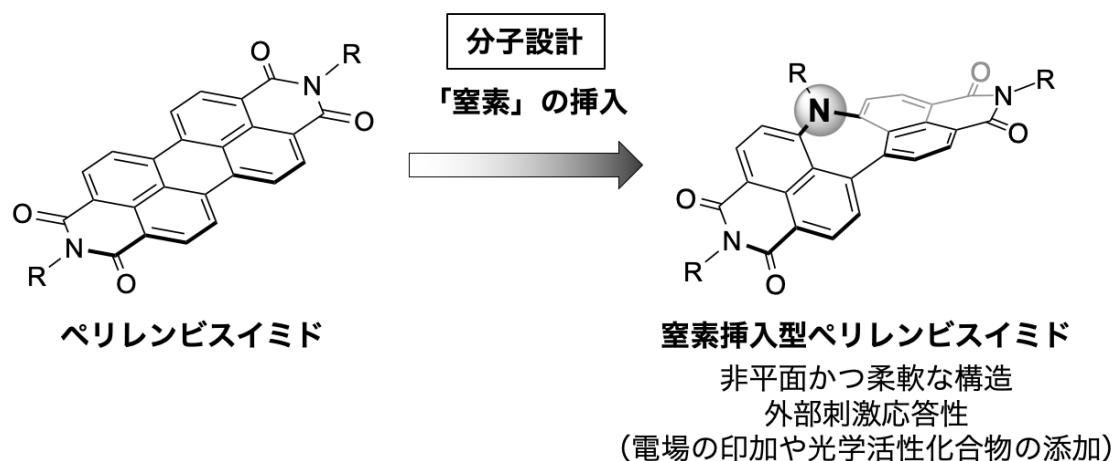
一方、近年では曲面構造を有する π 共役分子が高い柔軟性といった特異な機能を示すことが明らかとなり、機能性液晶や環境応答性材料といった次世代型スマートマテリアルの構成素子として期待されています。しかし現行の曲面 π 共役分子の設計指針はフラーレンやカーボンナノチューブなどの曲面構造をもつ炭素材料の部分構造を切り出すという考えのもとで合成されたものであるため、多様性の拡張には新指針の確立が求められます（図2）。

図2. 一般的な非平面 π 共役分子の設計指針



今回、研究グループは、平面 π 共役分子の1つであるペリレンビスイミドに着目し、「ヘテロ元素の挿入」という独自の設計戦略を適用させることで、窒素挿入型ペリレンビスイミドを新たに設計・合成しました。得られた分子は電場の印加や光学活性化合物の添加などの外部刺激に対して鋭敏に応答し、その構造を変化させることがわかりました。

図3. 窒素挿入型ペリレンビスイミド



【成果の意義】

これまで、曲面 π 共役分子はその特異な性質から、次世代型スマートマテリアルの構成要素として期待されてきました。しかし、現行の分子設計指針のみでは設計の幅に限りがあり、より一般性の高い指針の確立が求められていました。

今回の成果は、「ヘテロ元素の挿入」という視点が新規曲面 π 共役分子の設計に効果的であることを示唆しています。また、この指針は本質的にほぼ全ての π 共役分子に適用できることから、多彩な物質群の創出に繋がると期待されます。

【用語説明】

注1) ヘテロ元素：炭素、水素以外の元素のこと。

注2) π 共役分子：多くの二重結合がつながった環状構造をもつ有機化合物。光を吸収したり発光したり電気を流したりする性質をもつ。有機トランジスタ、有機太陽電池、有機発光ダイオードにおいて本質的に重要な有機材料。

注3) 有機発光ダイオード：有機物から構成され、電圧を加えた際に発光する半導体素子。ディスプレイの薄型化に貢献すると期待されており、一部では既に実用化されている。

注4) ペリレンビスイミド：5つの六員環から構成される主骨格に2つのイミド基が置換した化合物。高い電子不足性を示し、n型有機半導体としての利用が期待されている。

注5) 光学活性：右手と左手のように鏡写しの関係にある有機化合物のどちらか一方が過剰に存在する状態。

【論文情報】

雑誌名 : Journal of the American Chemical Society

論文タイトル : Inserting Nitrogen: An Effective Concept To Create Nonplanar and Stimuli-Responsive Perylene Bisimide Analogues.

(窒素の挿入 : 非平面かつ刺激応答性ペリレンビスイミド類縁体の創出のための有効な指針)

著者 : S. Hayakawa (名大院生), A. Kawasaki, Y. Hong, D. Uruguchi (名大准教授), T. Ooi (名大教授), D. Kim, T. Akutagawa, N. Fukui (名大助教) and H. Shinokubo (名大教授)

DOI : 10.1021/jacs.9b09556