

イミダゾリウム基を有する直交 π 共役分子の提案

(奈良先端大物質)○井内 俊文・鳥羽 正也・中嶋 琢也・河合 壯

【序】 近年、ナノオーダーで機能する分子デバイスに向けた研究が盛んとなっており、これに伴った各種ビルディングユニットの研究が行われている。これらの分子デバイスは、単独での機能に加え、他のデバイスと組み合わせることで、様々な電子・光機能が期待できる。しかしながら、単に機能性分子を連結しただけではエネルギー移動などの要因により、機能の多動化は実現できない。このため、これらを繋ぎ合わせるユニットとして、直線形に限らない屈曲性をもつ π 共役拡張ユニットが必要と考えられる。本研究では、分子デバイス複合化の新しい連結モジュールとして、直交型の π 共役分子を提案する。

本提案におけるビルディングユニット分子は、イミダゾリウム環の特異的な非局在正電荷(Fig.1)を利用し、直角に π 共役を連結するものである(Fig.2)。酸添加後、Ar(V)方向とAr(L), Ar(R)方向がイミダゾリウムの共鳴によって繋がり、これまでにない直交 π 共役を実現する。他方、このようなイミダゾリウム基の正電荷導入については、対イオンとの相互作用により共平面からのねじれを生じることが報告されている^[1]。このため、正電荷導入後もねじれないよう、ユニット間の連結にスペーサーを用いる必要がある。本発表では、スペーサーの異なる3分子を中心に、その光化学的性質の差異について、分光特性、電気化学特性、量子化学計算から検討し、T字 π 共役について議論する。

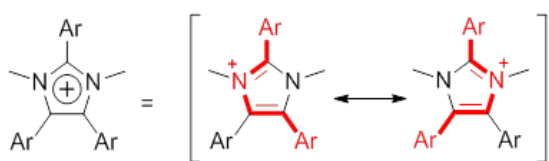


Figure 1. Resonance structures of imidazolium.

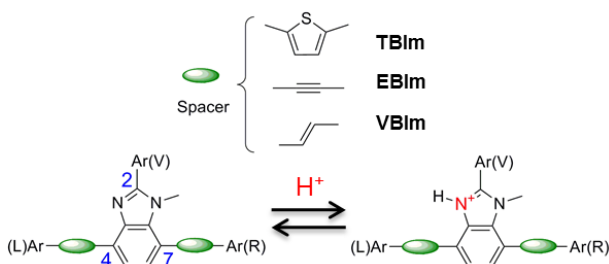
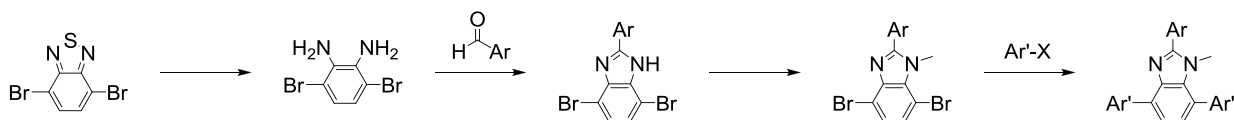


Figure 2. Structures of T-shaped π -conjugated molecules and their acid-responsivity. Ar(V):phenylthiophene.

【実験】 Scheme 1 に従い、T字分子を合成し、 ^1H , ^{13}C NMR, 2D ^1H NMR(COSY), 高分解能質量分析スペクトル, 単結晶 X 線結晶構造解析により同定した。その後、光化学的性質と π 共役の拡張について分光スペクトル, 電気化学測定, 量子化学計算から評価した。



Scheme 1. Synthesis of T-shaped π -conjugated molecules.

【結果と考察】 エチニル基をスペーサーとして用いた **EBIm** では酸添加後の吸収スペクトルの長波長シフトが確認でき、 π 共役の拡張を示唆した結果となった(Fig.3). これは、イミダゾールと左右のアリールユニットが離れていることにより、正電荷導入によるねじれの効果が及ばず、 π 共役が切断されないことを意味している. 一方、**TBIIm**, **VBIIm** ではスペーサーがイミダゾリウム環の正電荷により反発し、 π 共役が切断され短波長シフトが観測された. また、酸添加後には著しくレッドシフトした CT 発光が確認された. **2-MeTHF** 中での低温スペクトルを測定したところ、77K では酸添加前の発光と同様の発光が現れ、昇温していくに従いレッドシフトしたスペクトルが観測された(Fig.4). このことから、発光は局在励起状態からねじれを伴った電荷移動状態(TICT)への遷移を伴っていることが示唆された.

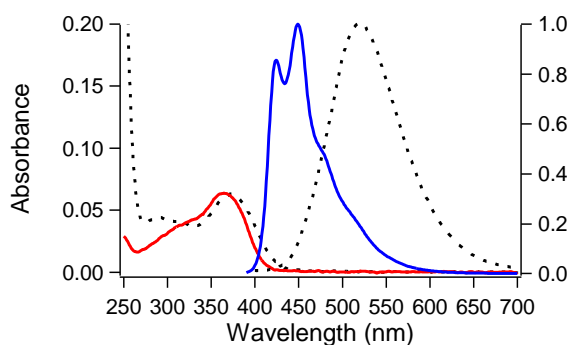


Figure 3. Absorption (red line) and fluorescence (blue line) spectra and those after the addition of TFA (0.01 mL) (dotted line) spectra of **EBIm** in CH_2Cl_2 (1.0 μM , 3 mL).

これらの結果について、量子化学計算によって検討するため、DFT 計算を Becke3LYP/6-31G*レベルで行った. Fig.5 に酸添加前後の計算結果を示す. 酸添加前の L 字の分子軌道が、酸添加後は T 字に拡張されており、電子スペクトルから予測された π 共役の拡張を示していると考えられる.

以上の結果から、イミダゾリウム環の共鳴構造を利用し、直交した π 共役分子を実現できたと考える. また、その光学特性はスペーサーにより異なる性質を示した. 当日はこれらのスペーサー効果と、左右に拡張した π 共役の TICT への寄与について、その詳細を報告する.

【参考文献】

[1] 下位 幸弘, 分子科学討論会 2009, 2P034

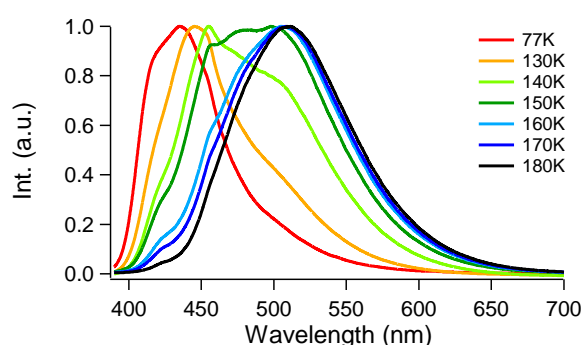


Figure 4. Fluorescence spectral change of **EBIm+H⁺** in **2-MeTHF/TFA** (3.0 mL/0.01 mL, 1.0 μM) at low temperature.

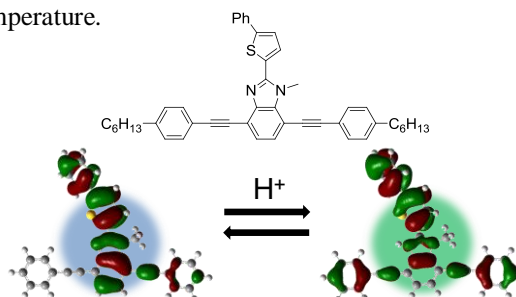


Figure 5. Molecular structure and FMOs of **EBIm** and **EBIm+H⁺**. **EBIm** was delocalized in the “L”-shape between Ar(V) and Ar(R), while the delocalization expanded to the whole molecule after the protonation