

非平面型 π 電子系の秩序的自己集合化

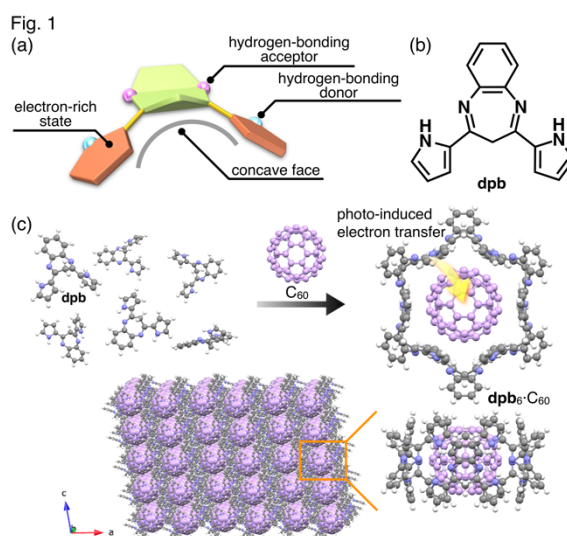
(立命館大生命科学) ○羽毛田 洋平・宮末 実佳・小林 洋一・前田 大光

Ordered Arrangement of Self-Associating Curved π -Electronic Molecules (*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) ○Yohei Haketa, Mika Miyasue, Yoichi Kobayashi, Hiromitsu Maeda

Curved π -electronic molecule, dipyrrolylbenzodiazepine (dpb), underwent co-assembly with C_{60} , which was surrounded by a hydrogen-bonding ring structure of six dpbs. On photoexcitation, the co-assembly exhibited ultrafast electron transfer from the dpb moiety to C_{60} , depending on their proximal arrangement as well as electron-donating and accepting properties.

Keywords : pyrrole derivatives; heterocycles; cocrystals; supramolecular assemblies

適切にデザインした π 電子系イオンを集合体の構成ユニットとすることで、静電相互作用を基軸とし、他の弱い分子間相互作用を組み込んだ次元制御型集合体を基盤とした、電子・光機能性マテリアルの創製が可能となる。¹⁾ イオンペア集合体を形成するアニオン応答性 π 電子系の構成ユニットであるジピロリルジケトンと1,2-フェニレンジアミンを酸性条件下縮合させることで、 π 電子系のコアに非平面状 7 員環をもつジピロリルベンゾジアゼピン (dpb) を合成した (Fig. 1a,b)。



から dpb は電子豊富な凹面と電子不足な凸面をもつことが示唆された。dpb と C_{60} の共結晶において、1 分子の C_{60} の周囲に 6 分子の dpb が N-H $\cdots$ N 水素結合によって環状に配置した $dpb_6 \cdot C_{60}$ を形成し (Fig. 1c 上)、 $dpb_6 \cdot C_{60}$ が結晶の長軸 (c 軸) 方向に配列することを明らかにした (Fig. 1c 下)。パッキング構造の Hirshfeld 表面解析から、dpb のすべてのピロールは C_{60} の 6 員環と π - π スタッキングを形成し、 c 軸方向に隣接する $dpb_6 \cdot C_{60}$ 間のピロール β 位と C_{60} の 6 員環部分の C-H/ π 相互作用が示唆された。さらに、共結晶への光照射によって、環状に配置した電子豊富な dpb_6 から電子不足な C_{60} への高速電子移動および C_{60} の規則配列における電荷輸送が過渡吸収分光測定によって観測された。²⁾ ジアゼピン骨格をはじめとした非平面型 π 電子系の修飾や骨格の改変によって、集合体への機能付与が期待される。

1) 総説 : Haketa, Y.; Urakawa, K.; Maeda, H. *Mol. Syst. Des. Eng.* **2020**, *5*, 757.

2) Haketa, Y.; Miyasue, M.; Kobayashi, Y.; Sato, R.; Shigeta, Y.; Yasuda, N.; Tamai, N.; Maeda, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 16420.