

「分子複合系の構築と機能」
平成12年度採択研究代表者

戸部 義人

(大阪大学大学院基礎工学研究科 教授)

「混合混成型巨大炭素パイ電子系の創出」

1. 研究実施の概要

従来の共役パイ電子系炭素材料は sp^2 混成炭素で形成されるものが殆どであったが、 sp^2 混成系に sp 混成炭素を組み込んだ混合混成型炭素パイ電子系は、それらを構成する炭素原子の混成とトポロジーの違いにより、その電氣的、光学的性質を自由に制御できる可能性があり、新しい機能材料のシーズとして有望である。一方、ナノテクノロジー・ナノサイエンスの分野では、特定の構造を有する巨大有機分子の合成法とマニピュレーション法の確立が強く求められている。以上の観点から、本研究では sp^2 および sp 混成炭素が混合した一次元、二次元および三次元構造をもつ巨大パイ電子系を創出することを目的として研究を行った。

まず、一次元構造をもつポリ(フェニレンエチニレン)の電子状態を自在に制御し種々の機能性材料を創製する目的で、平成12年度はケイ光増幅機能を利用した高感度キラルアミンセンサーの開発について検討した。また、二次元ネットワーク構造をもつ炭素同素体であるグラフィン、グラフジインの部分構造を有する巨大平面パイ電子系化合物の合成ブロック、ならびに三次元構造をもつ C_{60} フラーレンに sp 混成炭素を挿入したフラーレンイン遷移金属錯体の合成ブロックの開発について研究した。さらに、フラーレン類縁体の合理的合成法を開発する目的で、高反応性環状ポリインの生成とその環化反応によるフラーレン類の生成について検討した。今年度は、主にそれぞれの課題において合成の鍵となる合成ブロックの開発に関する研究を行い、目的の骨格形成に関するいくつかの有用な知見を得たので、骨格構築に着手する準備ができた。

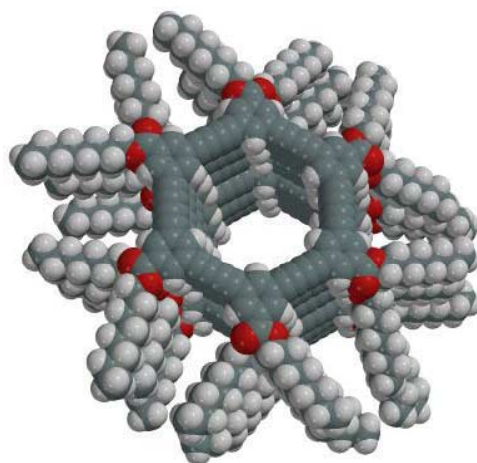
2. 研究実施内容

フラーレンやナノチューブの発見により、 sp^2 混成炭素で構成されるパイ電子系に多様な構造が存在しうる可能性が明らかになった。さらに、軌道の混成が異なる炭素原子を自由に組み合わせることにより、様々のオールカーボン系あるいはカーボンリッチ系炭素材料が存在する可能性が浮かび上がってきた。特に sp^2 混成系に sp 混成炭素を組み込んだ混合混成型炭素パイ電子系は、それらを構成する炭素原子の混成とトポロジーの違いにより、その電氣的、光学的性質を自由に制御できる可

能性があり、新しい機能材料のシーズとして有望である。一方、有機合成化学の分野では、ナノテクノロジー・ナノサイエンスに関連してナノメートルサイズの巨大有機分子合成法の開発が強く求められるようになってきた。このような観点から、本研究では sp^2 および sp 混成炭素が混合した一次元、二次元および三次元構造をもつ巨大パイ電子系を創出することを目的として研究を行った。一次元パイ電子系としては拡張共役型ポリ(フェニレンエチニレン)の電子状態の制御、二次元パイ電子系はグラフィンモチーフならびにグラフジンモチーフ分子、三次元系として半球状コラヌレンイン(球状フラレンインモチーフ分子)の合成をそれぞれの目的として研究を行った。また三次元パイ電子系に関しては、ポリイン環化によるフラレン類縁体の合成についても検討した。

- (1) 一次元混合混成型炭素パイ電子系：拡張共役型ポリ(フェニレンエチニレン)ポリ(フェニレンエチニレン)(PPE)は分子ワイヤーあるいはEL素子としてナノテクノロジーやモレキュラーエレクトロニクス分野で注目されている一次元炭素パイ電子系である。本年度は共役ポリマー主鎖とキラルクラウン部位をパイ電子を介して結合したPEEを合成し、高感度キラルセンサーを作ることを目的とし、キラルクラウンエーテルへの官能基導入と不斉認識能に対する置換基効果の評価を行った。
- (2) 二次元混合混成型炭素パイ電子系：グラフィンモチーフ分子、グラフジンモチーフ分子

混合混成パイ電子系であるグラフィン、グラフジンの部分構造を有する巨大分子として、それぞれグラフィンモチーフ、グラフジンモチーフ(骨格の炭素数はそれぞれ60および84個)をとりあげ、遷移金属触媒を用いる最新の合成手法を活用することによりそれらの合成ブロックの合成と骨格の構築を行う計画である。今年度は、共通のコア部であるヘキサエチニルベンゼン誘導体の効率的かつ位置選択的合成法の開発を目指し、たとえばトリクロロトリヨードベンゼンから D_{3h} 対称の1,3,5-2,4,6-置換体を合成する方法を開発した。この合成法はグラフィンモチーフなどの二次元パイ電子系の合成に必要な不可欠であるだけでなく、上記の一次元共役系や下記の三次元共役系の構築にも役立つものと考えられる。また周辺部に相当する大環状構造の合成と性質についても研究を進めており、たとえば[4₆]メタシクロファン構造を有する大環状マクロサイクルの溶液中の会合挙動に関して詳細な検討を行ったところ、このものが極性溶媒中ではナノチューブ状の空洞を有する多量体を形成することを見いだした。



大環状マクロサイクルの会合により形成される
ナノチューブ状会合体

(3) 三次元混合混成型炭素パイ電子系

3 - 1 . 半球状コラヌレンイン (球状フラレンインモチーフ分子)

三次元構造を有する混合混成系として、 C_{60} フラレンの炭素 - 炭素結合にsp混成炭素を挿入したフラレンイン金属錯体のモチーフであり、コラヌレンの炭素 - 炭素結合にsp混成炭素を挿入したコラヌレンイン金属錯体を取りあげ、その合成と物性について研究する。今年度はそのコアとなるポリエチニルシクロペンタジニル錯体の合成を目指し、5員環化合物へのエチニル基導入について検討した。

3 - 2 . ポリイン環化によるフラレン類縁体の合成

炭素クラスターの科学においては、グラファイトの蒸発法では得ることが困難なヘテロフラレン、高級フラレン等の新しいフラレン類縁体の選択的合成法やナノチューブの分子量および構造選択的合成法の開発が強く望まれている。我々は、フラレンの生成機構に環状ポリインが重要な役割を果たしているという仮説に基づき、安定な前駆体分子から4員環の開裂反応により発生させた高反応性ポリイン $C_{60}H_6$ の環化反応によって C_{60} フラレンが生成することを見いだしている。本年度は、 C_{60} フラレン前駆体としてC-H結合より解裂しやすいC-Cl結合を有する $C_{60}Cl_6$ の生成について検討したところ、 $C_{60}H_6$ よりもフラレン化が起りやすいことを見いだした。また低級フラレンの一種である C_{36} の生成を目的として、上記と同様の4員環開裂反応を利用して $C_{36}H_8$ および $C_{36}Cl_8$ を生成したところ、後者からはC-Cl結合の解裂による C_{36} の生成が確認された。

3 . 主な研究成果の発表(論文発表)

Yoshito Tobe, Nobuko Nakagawa, Jun-ya Kishi, Motohiro Sonoda, Koichiro Naemura, Tomonari Wakabayashi, Tadamasa Shida, and Yohji Achiba, Polyynes Cyclization to Form Carbon Cages : [16.16.16(1,3,5)Cyclophanetetrayne Derivatives $C_{60}H_6$ and $C_{60}Cl_6$ as Precursors to C_{60} Fullerene, *Tetrahedron*, 57 (17), 3629-3636 (2001)