

「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分子操作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)系機能性材料を創製する目的で、本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モデル系の合成とキラル認識部位の最適化を行った。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の部分構造を有する巨大平面パイ電子系化合物ならびに三次元構造をもつコラヌレンイン遷移金属錯体の合成を目的として、それぞれのブロックの開発と環形成反応の最適化について研究した。また、フラ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レン類の生成について検討した。フラレンのもつ曲面型三次元パイ電子構造に関連して、ポリエニン型大環状化合物および円筒状パイ電子系とその遷移金属錯体の合成と性質について研究した。さらに、ポリイン環化による環構造形成に関連して、 C_2 や C_6 のような小炭素クラスターのスペクトル同定とそれらのマトリックス上での反応について研究した。

それぞれの課題において合成計画を次の段階に進めるための基礎となる知見が得られたので、それに基づき目的の新規骨格構築等に着手している。また今後は巨大パイ電子系の会合や基板上への整列などの新規課題について、予備実験を開始する。

2. 研究実施内容

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まったく新しい巨大パイ電子系を創出することを目的として、以下の課題について研究を行っている。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)の電子状態の制御と機能物質合成、二次元パイ電子系について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を標的としてとりあげた。また三次元パイ電子系に関しては、高反応性ポリインの生成とその環化によるフラレン類縁体の合成、ポリエンイン型大環状化合物および円筒状パイ電子系とその遷移金属錯体の合成と性質、小炭素クラスターのスペクトル同定とそれらのマトリックス上での反応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)

高感度キラルセンサーを作ることを目的とし、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ポリ(フェニレンエチニレン)を設計した。今年度は、キラルクラウンエーテルとフェニルアセチレンが結合したモデル分子を合成し、キラルアミンによるケイ光消光が起こることを確認した。またキラル認識部位の最適化を目的として、第二級アミンに対するキラル認識能を有するクラウンエーテルの開発を行った。

(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

混合混成パイ電子系であるグラフィンの部分構造を有するグラフィンモチーフの合成を目的とし、周辺大環状構造を形成するための反応について検討するとともに、周辺環状構造を形成するための置換基を導入したヘキサエチニルベンゼンコア部分の合成を行った。またグラフィンモチーフ分子の合成と物性に関する比較物質として、その構成ユニットであるトリスデヒドロトリベンゾ[12]アヌレンが複数集積した拡張共役系の合成も行っている。さらに、周辺部に相当する大環状構造の会合挙動に関して、キラルな側鎖を有する[4₄]メタシクロファン型大環状分子が溶液中で会合し、キラルなナノチューブ状多量体を形成することを明らかにした。

(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、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とりあげた。今年度はそのコアとなる5員環構造へのエチニル基導入について検討し、2,5-3,4-置換パターンのシクロペンタジエノン誘導体の合成と、周辺環状構造を形成するための置換基を有する3,4-置換型シクロペンタジエノン誘導体の合成を行った。

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の開発が強く望まれている。我々は、安定な前駆体分子からレーザーデソープション飛行時間型質量分析装置を用いて4員環を開裂することにより発生させた高反応性ポリイン C₆₀H₆ の環化反応によって C₆₀ フラレンが生成することを見いだしている。本年度は、C₆₀ フラレン前駆体の気相熱分解反応による C₆₀ の生成について検討したが、C₆₀ を選択的に得るには至っていない。これについては、反応条件や用いる基質について今後さらに検討を続ける。また低級フラレンの一種である C₃₆ の生成を目的として、同様のレーザーデソープション飛行時間型質量分析装置を用いた4員環開裂反応を利用して高反応性ポリイン C₃₆H₈ を発生し、スペクトルの同定を行った。その塩素誘導体 C₃₆Cl₈ からは C-Cl 結合の解裂による C₃₆ の生成が確認された。このほかにも、アヌレン構造や筒状構造の歪んだ環状ポリイン誘導体の生成とスペクトルの同定を行った。

ポリインの環化による sp^2 炭素環構造形成機構に関連して、直鎖型 C_6 分子の電子スペクトルの同定と紫外光分解と C_2 分子の電子状態に与える希ガス固体結晶場の影響に関する研究を行った。マトリックス昇華法による炭素分子の凝集過程に関する研究では、マトリックス表面において直鎖構造の炭素分子が凝集した準安定ナノ粒子が生成し、さらなる凝集のすえに閃光を伴う爆発的な発熱反応を起こして安定相に移行するという現象が見いだされた。閃光の分光測定の結果、発熱反応における微粒子の温度は最大 2500 ケルビンであり、微粒子がこの温度で再び熱分解することが示唆された。今後は新しい炭素同素体の探索に関連して、準安定微粒子のラマン分光、閃光熱分解生成物の質量分析などを計画している。

さらに、ポリインの環化の合成化学的側面に関連して、ジエンインの環化による多環芳香族化合物の合成について研究した。手始めとして、1,6-ジフェニルヘキサジエンインの気相熱分解反応によってクリセンが主生成物として得られることを見いだした。同様の環化反応によって、様々の平面あるいは曲面構造を有する拡張パイ電子系が合成できるものと期待される。

3-3. 環状ポリフェンおよびポリフェニレンの合成

フラレンおよびナノチューブは内部の三次元空孔にヘリウムや金属を取り込むことが知られており、マイクロカプセルとしての機能性材料への応用が盛んに研究されている。本研究では、かさ高い置換基を有する交差共役系の研究の延長として拡張ラジレン型 π 共役系を合成して、その構造および内部三次元空孔の機能について調べた。合成した三次元空孔を有するポリエンイン型大環状化合物は、オクタデカアール[9]ラジレンの π 系を拡張した分子であり、AM1 計算から D_3 対称に近い C_3 対称構造が予想され、内部の直径 5.1 Å および 6.6 Å の空孔に小さな分子やイオンを取り込むことが期待される。

環状フェナセンはベルト状共役系化合物であり、フラレン類やカーボンナノチューブ類の部分構造に相当する共役系を含んでいるため、非平面の共役系に由来する酸化還元系としての性質や、特異な分子構造に基づくホスト-ゲスト化学・分子間相互作用などに興味もたれる。そこで、環状フェナセンの合成前駆体として *all-Z*-[*n*]ベンゾ[4*n*]アヌレンを設計し、その合成について検討した。また、その分子構造を調べるとともにソフトな重金属イオンとの相互作用についても検討した。その結果いくつかの金属錯体が得られ、その構造に関する知見を得た。

3. 研究実施体制

(1) 戸部グループ

- ① 研究分担グループ長名(所属、役職)
戸部義人(大阪大学大学院基礎工学研究科、教授)
- ② 研究項目
一次元共役 PPE を用いる高感度センサーの開発
二次元混合混成型パイ電子系化合物の合成
高反応性ポリインの生成とフラレン合成への応用

(2) 伊与田グループ

- ① 研究分担グループ長名(所属、役職)
伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科、教授)
- ② 研究項目
環状ポリフェンおよびポリフェニレンの合成

(3) 垣内グループ

- ① 研究分担グループ長名(所属、役職)
垣内喜代三(奈良先端大学院大学物質創成学研究科、教授)
- ② 研究項目
曲面型共役パイ電子系の合成ブロックの開発

(4) 若林グループ

- ① 研究分担グループ長名(所属、役職)
若林知成(京都大学大学院理学研究科、助手)
- ② 研究項目
高反応性ポリインの生成とフラーレン合成への応用

4. 研究成果の発表

(1) 論文発表

- Yoshito Tobe, Naruhito Iwasa, Rui Umeda, and Motohiro Sonoda, Vinylidene to Alkyne Rearrangement to Form Polyynes: Synthesis and Photolysis of Dialkynylmethylenebicyclo[4.3.1]deca-1,3,5-triene Derivatives, *Tetrahedron Lett.*, **42**, 5485-5488 (2001).
- Motohiro Sonoda, Akiko Inaba, Kayo Itahashi, and Yoshito Tobe, Synthesis of Differentially-Substituted Hexaethynylbenzenes Based on Tandem Sonogashira and Negishi Cross-Coupling Reactions, *Org. Lett.*, **3**, 2419-2421 (2001).
- Yoshito Tobe, Naoto Utsumi, Atsushi Nagano, Motohiro Sonoda, and Koichiro Naemura, Synthesis of Butadiyne-Bridged $[4_n]$ Metacyclophanes Having *Exo*-annular *t*-Butyl Groups, *Tetrahedron*, **57**, 8075-8083 (2001).
- Yoshito Tobe, Ryutaro Furukawa, Motohiro Sonoda, and Tomonari Wakabayashi, [12.12]Paracyclophanedodecaynes $C_{36}H_8$ and $C_{36}Cl_8$: The Smallest Paracyclophynes and their Transformation into Carbon Cluster Ion C_{36}^- , *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 4072-4074 (2001).
- Yoshito Tobe, Naoto Utsumi, Kazuya Kawabata, Atsushi Nagano, Kiyomi Adachi, Shunji Araki, Motohiro Sonoda, Keiji Hirose, and Koichiro Naemura, *meta*-Diethynylbenzene Macrocycles: Syntheses and Self-Association Behavior in Solution, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 5350-5364 (2002).
- Y. Kuwatani, T. Yoshida, A. Kusaka, M. Oda, M. Yoshida, H. Matsuyama, and M. Iyoda,

Synthesis of Benzocyclobutadiene Trimers and *all-Z*-Tribenzo[12]annulene. A New Family of Concave π -Systems, *Tetrahedron*, **57** (17), 3567–3576 (2001).

- M. Iyoda, K. Nakao, T. Kondo, Y. Kuwatani, M. Yoshida, H. Matsuyama, K. Fukami, and S. Nagase, [6.6](1,8)Naphthalenophane Containing 2,2'-Bithienyl-5,5'-ylene Bridges, *Tetrahedron Lett.*, **42**, 6869–6872 (2001).
- M. Iyoda, T. Horino, F. Takahashi, M. Hasegawa, M. Yoshida and Y. Kuwatani, Synthesis and Complexation Properties of a Synthetic Receptor, *Z*-Tetrabenzohexadehydro[16]annulene, *Tetrahedron Lett.*, **42**, 6883–6886 (2001).
- T. Wakabayashi, A.-L. Ong, and W. Kräschmer, Laser Induced Fluorescence Spectra of the $D^1\Sigma_u^+ \rightarrow B^1S_g^+$ and $C^1P_g \rightarrow A^1P_g$ Systems of C_2 in Solid Ne, *J. Chem. Phys.*, **116**, 5996–6001 (2002).
- T. Wakabayashi, A.-L. Ong, and W. Kräschmer, Laser Induced Dissociation of Linear C_6 and Reorientation of Trapping Sites in Solid Neon, *Nanonetwork Materials: Fullerenes, Nanotubes, and Related Systems*, ed. by S. Saito et al., AIP Conf. Proc., **590**, 513–516 (2001).

(2) 特許出願
なし