

「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期待される。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、 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し、主にそれらのオプトエレクトロニクス材料としての機能、集合体形成に基づく超分子的機能、および高反応性を利用した新規構造への変換について研究を行った。

一次元構造をもつポリ(フェニレンエチニレン)系機能性材料の創製に関しては、ケイ光性高感度キラルアミンセンサーのモノマーモデルを合成し、モノマーレベルでも消光の増幅機構が働くことを見出した。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および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、それらの構成ユニットであるデヒドロベンゾ[12]アヌレン骨格形成反応の最適化を行い、上記骨格が複数集積した拡張パイ電子系を合成した。関連する大環状構造として、拡張ラジアレン等の合成と性質についても検討した。また、フラーレンのもつ曲面型三次元パイ電子構造に関連して、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、フラーレン類縁体の合理的合成法を開発する目的で、特に C_{36} に焦点を絞り、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構造の生成について検討した。一方、高反応性ポリインからの環状構造形成に関連して、グラファイトから生成した小炭素クラスターあるいはその準安定重合体の低温マトリックス中でのスペクトルの同定と、それらのマトリックス中における反応について研究した。

それぞれの課題において特異なパイ電子系を合成するための方法に関する知見が蓄積され、一部は目的物質の合成を達成しつつある。今後はさらに合成を進める一方で、ポリマーのセンサーとしての機能、巨大パイ電子系の光・電子材料としての機能および集合体生

成に基づく超分子的機能について展開する。

2. 研究実施内容

sp²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新しい巨大パイ電子系の創出とその機能開発に関し、平成14年度は具体的には以下の課題について研究を行った。

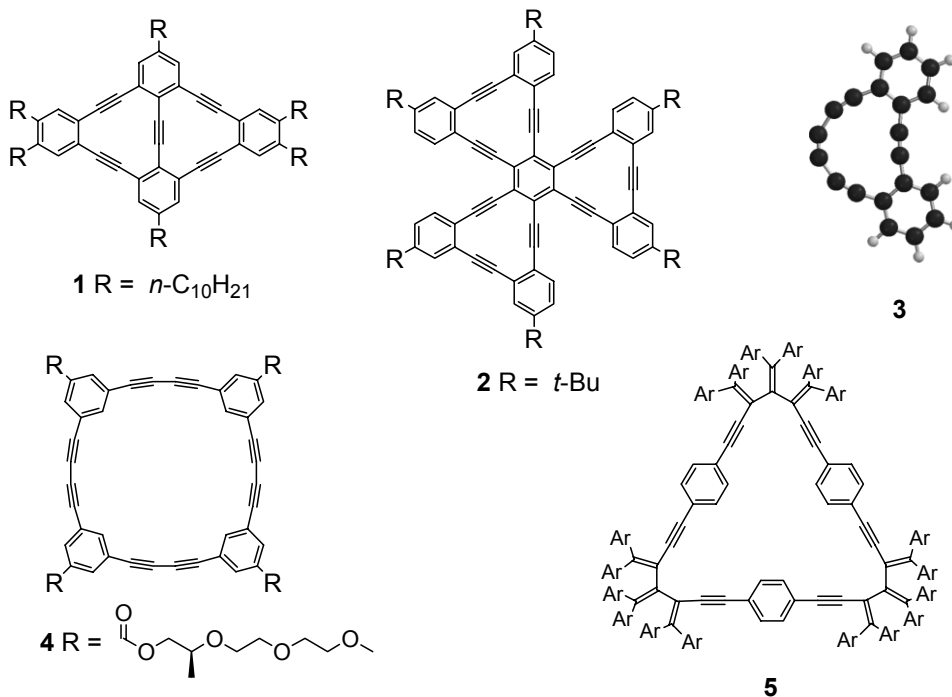
(1) 一次元共役ポリ（フェニレンエチニレン）を用いる高感度キラルセンサーの開発

高感度キラルセンサーを創出することを目的とし、共役ポリマー主鎖とキラルクラウンエーテル部位をアセチレンで結合したキラルなポリ（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で構成されるモノマー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だけでなく、モノマーレベルでも消光の増幅機構が作用しうることを明らかにした。また昨年度に引き続き、第二級アミンに対してキラル認識能を有するクラウンエーテルの最適化を行い、24-クラウン-8型およびポダンド型分子に優れた認識能があることを明らかにした。これらの予備実験に基づき、ポリマーの合成とそのキラルセンサーとしての機能について調べている。

(2) 二次元混合混成型炭素パイ電子系化合物の合成と集合体形成

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、その構成ユニットであるデヒドロベンゾ[12]アヌレン骨格の合成法の再検討と、この骨格が複数集積した拡張パイ電子系化合物**1**および**2**の合成を行った。現在、これらの化合物の非線形光学特性について検討している。また、[2+2+2]環化反応を用いて**2**の構造を効率よく合成する方法を開発する目的で、高度に歪んだデヒドロベンゾアヌレン**3**を生成し、低温マトリックス中で分光学的に同定することに成功した。

関連する大環状構造の超分子集合体形成に関する研究の一環として、キラルな側鎖を有するメタシクロファン型大環状分子**4**がガラス表面上でキラルな集合体を形成することをCDスペクトルやAFMを用いて調べた。また、かさ高い置換基を有する交差共役系の研究の一環として、アセチレンで拡張されたラジアレン型パイ共役系の合成と構造および内部空孔の機能について研究した。拡張ラジアレンは、銅アート型カルベノイド錯体の三量化を用いて合成した[3]デンドラレン誘導体のカップリング反応によって合成した。三量化生成物である拡張[9]ラジアレン誘導體**5**は二つのC₃対称構造が反転を起こす動的な系で、約5.4 Åの内部空孔を持つと考えられる。

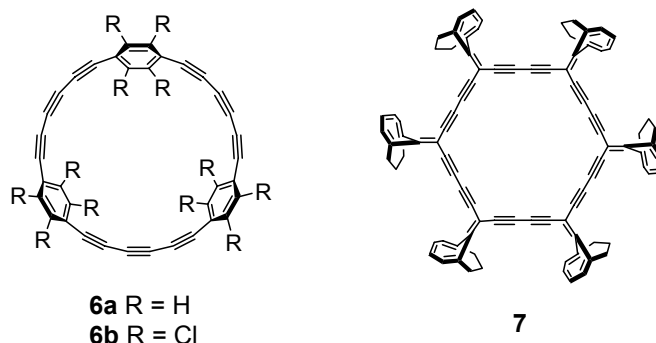


(3) 5員環を含む曲面型共役パイ電子系の合成

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取りあげた。今年度もコアとなる5員環構造へのエチニル基導入と周辺環状構造を形成するため方法について検討し、3,4-位にデヒドロベンゾ[12]アヌレン骨格が縮環した化合物の合成を行った。この課題は、上記のグラフィンモチーフ合成と共通する点が多いため、両者の綿密な情報交換を行いながら研究を行っている。

(4) 高反応性ポリインの生成とフラレン合成への応用

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発生させた高反応性ポリイン C_{60}H_6 が、環化反応によって C_{60} フラレンを生成することを見いだしている。本年度は、フラレンの一種である C_{36} の生成を目的として種々の前駆体を合成し、それらのレーザーデソープション条件下における分解反応を利用する高反応性ポリインの生成について検討した。 C_{36}Cl_8 とそれからの C_{36} アニオンの生成については昨年報告したが、今年度は $\text{C}_{36}\text{H}_{12}$ (**6a**) および $\text{C}_{36}\text{Cl}_{12}$ (**6b**) の生成と C_{36} への変換について検討した。また新しいポリイン生成法として、たとえばラジアレン型前駆体 **7** のキレトロピー脱離を利用したシクロカーボンの生成方法を開発し、単環状の C_{36} アニオンを生成することに成功した。このようにして生成したポリイン類の分子構造について今後検討する予定である。



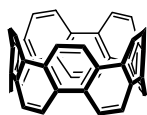
高反応性ポリイン類の反応性に関する研究の一環として、低温マトリックス中における長鎖炭素クラスター C_n ($n < 21$)の成長過程と微粒子の生成過程を、紫外可視分光法およびラマン分光法を用いて追跡した。その過程で生成する準安定の微粒子は、アモルファス炭素のほかに、sp混成炭素に特有な高振動数のラマン信号を示し、ポリイン構造を有するクラスター重合体であることを確認した。一方、グラファイトのレーザー蒸発で生成した炭素クラスターの一光子イオン化質量分析の実験において、ヘリウムガスと蒸発用パルスレーザーのタイミングを制御することで、中性の C_{10} クラスターのみを特異的に生成することができることを見出した。今後は、この条件で生成した C_{10} をマトリックス中に補足し、その幾何構造や電子状態について分光学的手法を用いて明らかにするとともに、その重合過程における構造変換と生成物の構造について分光学的検討を行う。

さらに、ポリイン環化に関連する有用な合成化学反応開発の立場から、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ている。14年度は、1,6-ジフェニルヘキサジエンイン誘導体のパラジウム触媒を用いる5-エキソ連続環化反応によって、非対称型のビインデニリデン骨格を合成する方法を開発した。

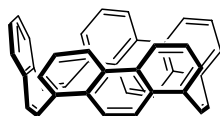
(5) 筒状非平面パイ共役系の合成

シクロ[10]フェナセン**8**はフラレン C_{60} の中央のベルト部分に相当する円筒状の共役系化合物であり、 C_{70} やアームチェア型カーボンナノチューブにも同様の共役系が存在する。このような曲面状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・分子間相互作用について明らかにする目的で、シクロフェナセン類の合成に取り組んでいる。14年度は、フェナントレン骨格を持った不飽和シクロファン**9**の合成を行い、その性質を調べた。特に**9**のレーザーデソープション質量スペクトルにおいては、脱水素によるシクロフェナセンの発生と考えられるフラグメントが観測された。今後、化学的な手法による脱水素反応について検討していく予定である。

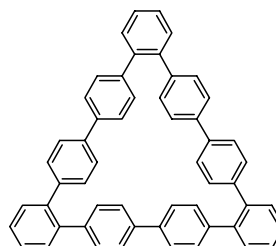
筒状非平面パイ共役系として、ベンゼン環のみで囲まれたかなり大きな空孔を有するポリフェニレン類の合成についても検討した。我々の開発した有機亜鉛試薬を経由する銅塩による酸化的カップリング反応を用いて、*o, p, p, o, p, p, o, p, p*-ノナフェニレン**10**を収率良く合成した。この化合物の分子内空孔は約4.4 Åと見積もられ、銀イオンと錯体を形成することがわかった。



8



9



10

3. 研究実施体制

戸部グループ

- ① 研究分担グループ長：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と集合体形成
 - 高反応性ポリインの生成とフラーレン合成への応用
 - 筒型非平面パイ共役系の合成

伊与田グループ

- ① 研究分担グループ長：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：
 - 二次元混合混成型パイ電子系化合物の合成
 - 筒型非平面パイ共役系の合成

垣内グループ

- ① 研究分担グループ長：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：
 - 5員環を含む曲面型共役パイ電子系の合成

若林グループ

- ① 研究分担グループ長：若林知成（京都大学大学院理学研究科、助手）
- ② 研究項目：
 - 炭素クラスターおよび高反応性ポリインの分光学的同定ならびに反応性に関する研究

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

(1) 論文（原著論文）発表

- Motohiro Sonoda, Kayo Itahashi, and Yoshito Tobe, Flash Vacuum Pyrolysis of 1,6-Diphenyl-1,5-hexadien-3-ynes: Tandem Diaryldienyne Cyclizations to Form Chrysene, *Tetrahedron Lett.*, **43**, 5269-5272 (2002).
- Keiji Hirose, Akihito Fujiwara, Kazuhisa Matsunaga, Nobuaki Aoki, and

- Yoshito Tobe, Chiral Recognition of Secondary Amines Using Chiral Crown Ethers and Podands, *Tetrahedron Lett.*, **43**, 8539–8542 (2002).
- Keiji Hirose, Akihito Fujiwara, Kazuhisa Matsunaga, Nobuaki Aoki, and Yoshito Tobe, Preparation of Phenilic Chiral Crown Ethers and Podands and their Enantiomer Recognition Ability toward Secondary Amines, *Tetrahedron: Asymmetry*, **14**, 555–566 (2003).
 - Yoshito Tobe, Jun-ya Kishi, Ichiro Ohki, and Motohiro Sonoda, Facile Intramolecular Cyclization on Oxidative Coupling of Acetylenes Linked to 1,3-Positions of Benzene: Strained [12]Metacyclophanedienetetrayne System, *J. Org. Chem.*, **68**, 3330–3332 (2003).
 - Yoshito Tobe, Takuji Kusumoto, Shiho Minakata, Rui Umeda, Motohiro Sonoda, and Koichiro Naemura, Synthesis and Facile Rearrangement of 10,10-Dicarbonyl-substituted [4.3.1]Propellane Derivatives, *Chem. Lett.*, **32**, 398–399 (2003).
 - Yoshito Tobe, Ichiro Ohki, Motohiro Sonoda, and Sadatake Sato, Hiroyuki Niino, and Tomonari Wakabayashi, Generation and Characterization of Highly Strained Tetrakisdehydrodibenzo[12]annulene, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 5614–5615 (2003).
 - M. Iyoda, M. Hasegawa, J. Takano, K. Hara, and Y. Kuwatani, Intramolecular Charge Interaction in the Radical Cations and Dications of Conjugated Tetrathiafulvalene Dimers, *Chem. Lett.*, **31**, 590–591 (2002).
 - M. Yoshida, M. Ohkoshi, T. Muraoka, H. Matsuyama, and M. Iyoda, Oxygenative Perfluoroalkylation of Olefinic Compounds Using Perfluoroalkyl Iodide in the Presence of Oxygen, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 1833–1842 (2002).
 - Miyazaki, M. Enomoto, J. Nishijo, K. Enomoto, T. Enoki, E. Ogura, T. Takano, Y. Kuwatani, and M. Iyoda, π -d Interaction-Based Molecular Magnets in TTF-Type Salts, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **376**, 535–542 (2002).
 - Miyazaki, K. Enomoto, K. Okabe, H. Yamazaki, J. Nishijo, T. Enoki, E. Ogura, K. Ugawa, Y. Kuwatani, and M. Iyoda, Conducting Molecular Magnets Based on TTF-Derivatives, *J. Solid State Chem.*, **168**, 547–562 (2002).
 - M. Iyoda, K. Hara, E. Ogura, T. Takano, M. Hasegawa, M. Yoshida, Y. Kuwatani, H. Nishikawa, K. Kikuchi, I. Ikemoto, and T. Mori, Synthesis and Electroconductive Properties of Radical Salts Derived from Tetrathiafulvalene Dimers, *J. Solid State Chem.*, **168**, 597–607 (2002).
 - R. H. Herber, I. Nowik, and M. Iyoda, Cofacial Interaction of Ferrocenyl Groups and Metal Atom Motional Anisotropy in [10]Annulene Organometallics, *J. Organomet. Chem.*, **658**, 210–213 (2002).

- Yoshiyasu Kato, Tomonari Wakabayashi, and Takamasa Momose, Preferential Formation of Neutral C₁₀ upon Laser Vaporized Graphite in He Gas as Studied by Photoionization Mass Spectroscopy with 10.5 eV Photons, *J. Chem. Phys.*, **118**, 5390–5394 (2003).
- Mizuho Fushitani, Susumu Kuma, Yuuki Miyamoto, Hiroyuki Katsuki, Tomonari Wakabayashi, Takamasa Momose, and Andrey F. Vilisov, Generation of Infrared Radiation by Stimulated Raman Scattering in *para*-Hydrogen Crystal at 5 K, *Opt. Lett.*, **28**, 37–39 (2003).

(2) 特許出願

H14年度特許出願件数：2件（研究期間累積件数：3件）