

「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、未開拓の機能材料として期待される。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、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し、それらのオプトエレクトロニクス材料としての機能や集合体形成に基づく超分子的機能について調査するとともに、高い反応性を利用した新規共役構造への変換について検討した。

まず、一次元構造をもつポリ(フェニレンエチニレン)系に関しては、光学活性クラウンエーテルを不斉認識部位とする共役ポリマー合成し、このもののキラルアミンとの錯形成に伴う蛍光消光がモノマーモデルよりも増幅されることから、これが“分子ワイヤー”としての機能を有することを見出した。今後は、光物理過程の解明とセンサーへの応用について検討する。二次元パイ電子系については、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]アヌレン骨格が複数集積したいくつかの拡張パイ電子系化合物を合成した。また、関連する $sp-sp^2$ 混合型大環状分子の合成と自己組織化についても研究を行った。今後は、さらに高度な集積パイ電子系の合成とともに、光物性に関する研究も平行して行う。三次元パイ電子系に関しては、フラーレンと類似の円筒状パイ電子系であるシクロフェナセン、ならびにボウル型の $sp-sp^2$ 混合パイ電子系の合成を目指した研究を行っており、今後も継続して行う。さらに、安定な有機化合物から気相で高反応性環状ポリインを生成し、その環化反応により通常の方法では得にくい高級フラーレンである C_{78} をサイズ選択的に生成することに成功した。今後は高級フラーレンのジオメトリーまで制御できるかどうかについて検討を進める。また、これに関連して、グラファイトから生成した直鎖状炭素クラスターからなる準安定重合体の低温ラマン分光を行い、重合体が結合の強いポリイン骨格を多く含むカルビノイド構造

をとることを明らかにした。一方、環状ポリインの化学的安定性に関連して、真空紫外光イオン化質量分析を用いた気相実験により炭素クラスターと水素ガスとの反応性について研究を行い、炭素分子 C_{10} がポリイン分子と同等の安定性を示すことが明らかにした。研究は今後、これまで単離の例がない環状炭素分子の分光学的検出へと展開する見通しである。

2. 研究実施内容

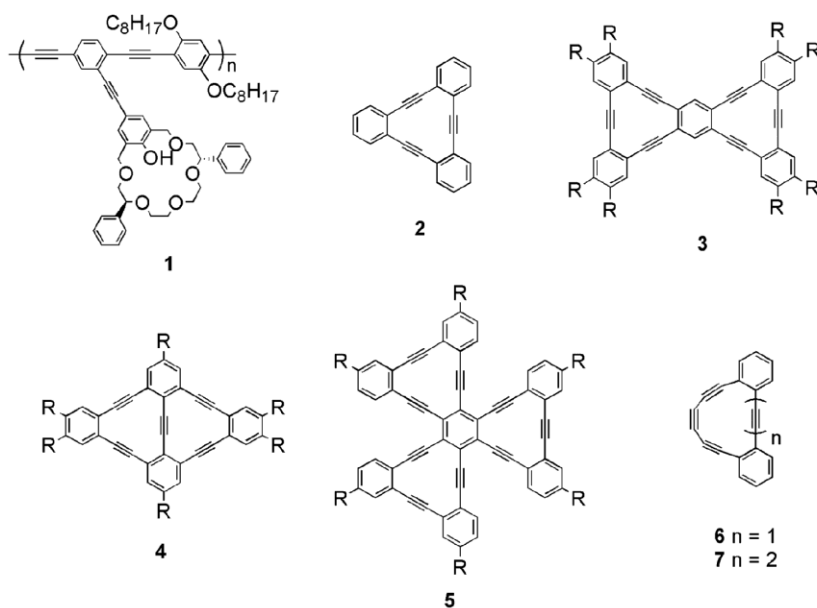
(1) 一次元共役ポリ(フェニレンエチニレン)を用いる高感度キラルセンサーの開発

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)

(1)を設計し、その合成を行った。その結果、予想したようにキラルアミンによる蛍光消光が、ポリマーを用いた場合のほうがモノマーの場合よりも大きく増幅されることを見出し、この共役系が“分子ワイヤー”としての機能を有することを明らかにした。さらに興味深いことに、ポリマーの不斉選択性はモノマーより数倍大きくなっており、この現象を解明するため現在、光物理化学的な測定を行っている。

(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

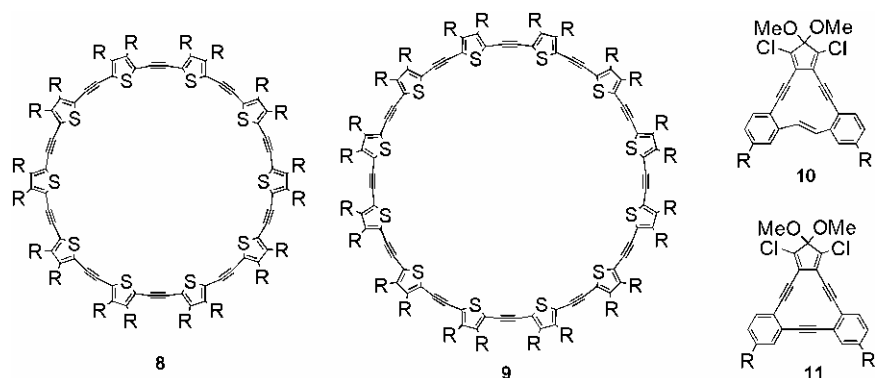
グラファイトの共役系であるグラフェンシートをsp炭素で拡張したグラフィン共役系には伝導性や光学的性質の観点から興味もたれている。このような混合混成パイ電子系の部分構造を有するグラフィンモチーフ分子の合成を目的とし、その構成ユニットであるデヒドロベンゾ[12]アヌレン骨格**2**の合成法について、独自に開発した銅触媒を用いたカップリング反応を利用した方法論や付加-脱離を用いる方法などについて再検討を行い、効率的な合成法をいくつか見いだした。また、これを利用してデヒドロベンゾ[12]アヌレン骨格が2個集積した拡張パイ電子系化合物**3**および**4**、さらにそれが3個集積した**5**の合成を行うとともに、それらの性質について調べた。また、**5**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**6**の生成と低温マトリックス分光学による同定に成功するとともに、その同族体である**7**の生成とNMRによる同定および高度に湾曲したパイ電子系の芳香族性について検討した。



これに関連して、sp-sp²混合混成型大環状分子の合成と物性に関する研究を行った。すなわち、チオフェン環の2,5位をアセチレンで結合した大環状オリゴ(2,5-チオフェン・エチニレン)は平面構造をもつ大環状共役系化合物であると考えられ、平面構造を利用した自己集積能や内部空孔を利用した超分子化学、光学的な性質、酸化還元挙動などについて興味をもたれるだけでなく、そのカチオンラジカル塩の伝導性や磁性といった物性も期待できる。分子軌道計算によると、10量体以上の高次オリゴマーではほとんど歪みのない骨格となり、分子は直径2.5 nmを超える円盤状になると予想される。このような観点から、大環状オリゴ(2,5-チオフェン・エチニレン)を合成し、その性質について調べた。すなわち、直鎖状のチオフェン・エチニレンオリゴマーのジアルデヒド体をまず合成し、McMurryカップリングによって二量化を伴って環化させ、得られたオレフィン体を臭素化・脱臭化水素化することにより、環状10量体**8**と環状12量体**9**を合成した。10量体**8**については詳しく性質を調べ、比較的強い蛍光を示す化合物であることと、可逆な3段階の酸化還元波を示し、比較的酸化されやすい化合物であること明らかにした。

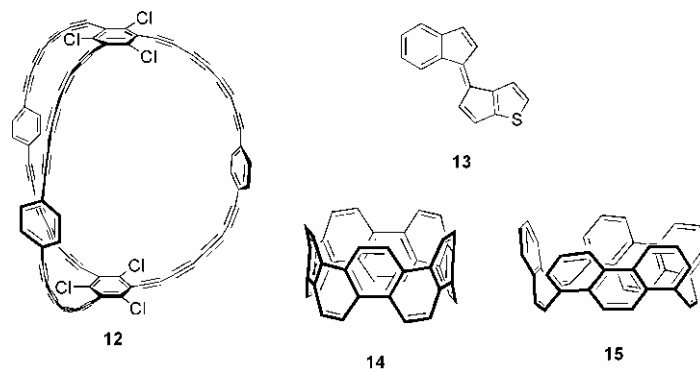
(3) 5員環を含む曲面型共役パイ電子系の合成

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の合成を目指している。5員環構造への異種エチニル基導入と周辺環状構造を形成するための方法についてこれまで検討した結果、いくつかの方法に絞られてきた。たとえば、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**10**および**11**の合成に成功し、これらの発光特性が共役系の構造に著しく影響を受けることを見出した。さらに高次の縮環系の合成を目指している。



(4) 高反応性ポリインの生成、同定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。われわれが開発した高反応性環状ポリイン生成法を用いて発生させた $C_{78}H_{12}Cl_6$ (**12**)から、高次フラレンの一種である C_{78} を気相でサイズ選択的に生成することに初めて成功した。 C_{78} には5種類の構造異性体が存在しうするため、今後はこのようにして生成した C_{78} の分子構造について分光学的方法を用いて検討する予定である。



またポリインの環化反応に関連して、ジアリールヘキサジエンインの触媒的連続環化反応を開発し、非線形光学材料への応用が期待される平面型スチリルチオフェン誘導体**13**などの新規なパイ電子系の合成法を見出した。

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いて直鎖構造の炭素クラスターを重合させることにより、ポリイン骨格を有する炭素薄膜の生成を試みた。重合はクラスターを担支しているマトリックス固体を昇華させることによって、50ケルビン以下の低温固体表面で進行させた。この鎖状炭素分子からなる準安定重合体は爆発的に反応することがあるが、重合開始直後に温度を下げて昇華を止めれば、高真空雰囲気下で20時間以上ポリイン骨格を保持できることがわかった。図1に重合体のラマンスペクトルを示す。ラマン分光によれば、重合体中のポリイン骨格（「C」バンド）の量比は架橋を形成していると思われるアモルファス的な部

分（「D+G」バンド）の量に匹敵する。今後はさらに「C」の比が大きな重合体を生成するべく、昇華条件の最適化を行い、さらに長時間保持のための保護膜の生成法等について検討する。

また、環状ポリインの反応性に関する研究に関連して、炭素クラスター C_{10} が特異的な安定性を示すことを質量分析的手法により発見した。この C_{10} は単環構造をもつと予想される。そこで C_{10} の構造を分光学的見地から明らかにするために、質量分析実験で用いたものと同様のクラスター発生源をマトリックス分離分光装置に組み合わせて、 C_{10} をマトリックス中に単離する実験を計画している。これにより、過去さまざまに議論されてきた環状炭素クラスターの存在を明確に示すことを目指す。

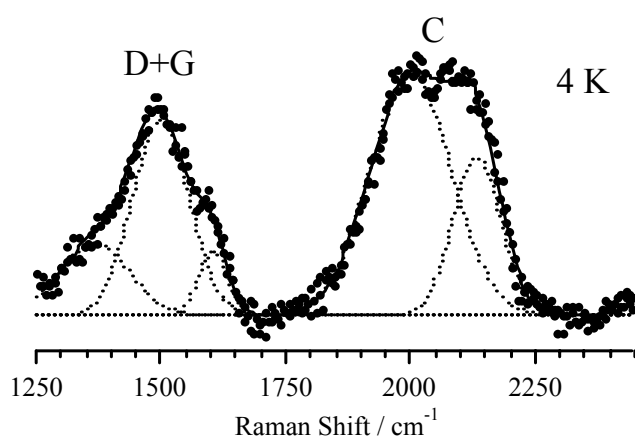


図1. 直鎖炭素クラスター重合体のラマンスペクトル。「C」は sp 結合によるポリイン骨格の伸縮振動に、「D+G」は sp^2 と sp^3 による骨格振動に由来する。

(5) 筒状非平面パイ共役系の合成

シクロ[10]フェナセン**14**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。従ってシクロフェナセン類は、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・分子間相互作用など非常に興味をもたれる化合物である。またシクロフェナセン類は、その空孔内に金属イオンを可逆的に取り込む可能性があり、金属内包フラレンのオープンケージとして興味深い。我々は既にシクロフェナセンの合成前駆体としてフェナントレンとベンゼンをシス二重結合で結合した不飽和シクロファン**15**を合成し、この化合物がLD-TOFMSの条件下に脱水素反応を起こすことを調べている。さらに、この系統の化合物のさらに効果的な合成を目指し、不飽和シクロファン合成の鍵反応となる低原子価チタンを用いた三重結合の還元反応について反応条件の検討を行い、有効な反応条件を見いだした。現在これを利用して、シクロフェナセンの合成前駆体としてさらに有力な**15**のハロゲン置換誘導体の合成を検討している。

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

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

高反応性ポリインの生成、同定とフラーレン合成への応用

筒状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：

二次元混合混成型炭素パイ電子系化合物の合成と集合体形成

筒状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：

高反応性ポリインの生成、同定とフラーレン合成への応用

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

(1) 論文発表

- Y. Tobe, R. Umeda, N. Iwasa, and M. Sonoda, Vinylidene to Alkyne Rearrangement to Form Polyyne: An Alternative Route for Generation of Cyclo[n]carbons from Expanded Radialenes, *Chem. Eur. J.*, **9** (22) 5549-5559 (2003).
- S. M. Abdur Rahman, M. Sonoda, K. Itahashi, and Y. Tobe, Efficient Synthesis of Biindenylidene Derivatives via a Domino-Heck Type Double Cyclization of Diaryldienynes, *Org. Lett.*, **5** (19), 3411-3414 (2003).
- M. Sawada, Y. Takai, H. Yamada, M. Yoshikawa, R. Arakawa, H. Tabuchi, M. Takada, J. Tanaka, M. Shizuma, H. Yamaoka, K. Hirose, K. Fukuda, and Y. Tobe, Depression of the Apparent Chiral Recognition Ability Obtained in the Host-Guest Complexation Systems by Electrospray and Nano-Electrospray Ionization Mass Spectrometry, *Eur. J. Mass Spectrom.*, **10**, 27-37 (2004).

- T. J. Wenzel, B. E. Freeman, D. C. Sek, J. J. Zopf, T. Nakamura, J. Yongzhu, K. Hirose, and Y. Tobe, Chiral Recognition in NMR Spectroscopy using Crown Ethers and their Ytterbium(III) Complexes, *Anal. Bioanal. Chem.*, **378**, 1536–1547 (2004).
- I. Hisaki, T. Eda, M. Sonoda, and Y. Tobe, Formation and Characterization of Highly Strained Dibenzopentakisdehydro[14]annulene and Theoretical Study on Its Aromaticity, *Chem. Lett.*, **33**, 620–621 (2004).
- Y. Kuwatani, G. Yamamoto, and M. Iyoda, A twin-rotor system created on the [4]radialene frame, *Org. Lett.*, **5**, 3371–3374 (2003).
- T. Enoki, H. Yamazaki, K. Okabe, K. Enomoto, T. Kato, A. Miyazaki, E. Ogura, Y. Kuwatani, and M. Iyoda, Unconventional TTF-Based Molecular Magnets, *Synth. Met.*, **133–134**, 501–503 (2003).
- J. Nishijo, E. Ogura, J. Yamaura, A. Miyazaki, T. Enoki, T. Takano, Y. Kuwatani, and M. Iyoda, Ferromagnetic Interaction and Metallic Conductivity of Radical Ion Salts (DIEDO)₂M(mnt)₂ (M = Ni, Pt), *Synth. Met.*, **133–134**, 539–541 (2003).
- T. Enoki, H. Yamazaki, J. Nishijo, A. Miyazaki, K. Ugawa, E. Ogura, Y. Kuwatani, M. Iyoda, and Y. V. Sushko, Novel Magnetism of EDO-TTFX₂ Salts (X = Br, I), *Synth. Met.*, **137**, 1173–1174 (2003).
- M. Ohkoshi, T. Horino, M. Yoshida and M. Iyoda, Synthesis and Inclusion Properties of a Novel Macrocyclic Hexaketone Monohydrate with a Hemiacetal Structure, *Chem. Commun.*, **2003**, 2586–2587.
- Y. Kuwatani, J. Igarashi, and M. Iyoda, *All-Z*-Hexabenz[24]annulene with a triangular benzene cluster substructure, *Tetrahedron Lett.*, **45**, 359–362 (2004).
- M. Iyoda, R. Watanabe, and Y. Miyake, Anomalous Ring Cleavage of 1,3-Dithiole- and 1,3-Diselenole-2-thiones under the Cross-coupling Conditions Using Triethyl Phosphite, *Chem. Lett.*, **33**, 570–571 (2004).
- M. Hasegawa, J. Takano, H. Enozawa, Y. Kuwatani, and M. Iyoda, Aggregation of Star-Shaped Tris(tetrathiafulvalenylethynyl)benzene in Solution and in the Solid State, *Tetrahedron Lett.* **45**, 4109–4112 (2004).
- T. Wakabayashi, A.-L. Ong, D. Strelnikov, and W. Krätschmer, Flashing Carbon on Cold Surfaces, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 3686–3691 (2004).
- Y. Yamaguchi and T. Wakabayashi, Coagulation of Linear Carbon Molecules into Nanoparticles: A Molecular Dynamics Study, *Chem. Phys. Lett.*, **388**, 436–440 (2004).
- Y. Kato, T. Wakabayashi, and T. Momose, A Mass Spectroscopic Study of

Laser Ablated Clusters in H₂ and D₂ Gasses: The Stability of C_{2n}H₂ (n=2-5) and C₁₀, *Chem. Phys. Lett.*, **386**, 279-285 (2004).

- H. Hoshina, Y. Kato, Y. Morisawa, T. Wakabayashi, and T. Momose, UV and IR Spectra of C₃ Embedded in Solid *para*-Hydrogen, *Chem. Phys.*, **300**, 69-77 (2004).

(2) 特許出願

H15年度特許出願件数：3件（CREST研究期間累積件数：6件）