

「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のキラルアミンとの錯形成において、合成したポリマーが“分子ワイヤー”としての機能をもつことを検証するとともに、異なる励起子移動機構に基づく非線形的な消光挙動を見出した。

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、構成ユニットであるデヒドロベンゾ[12]アヌレン誘導体や同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。一方、 $sp-sp^2$ 混合型大環状分子の合成と自己組織化については、チオフェン環とアセチレンで構成される巨大環状共役系の合成に成功した。また、デヒドロアヌレンならびに平面大環状分子の自己集合に関連して、これらの化合物の固液界面における二次元結晶の形成をSTM観測することに成功した。

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た。一方、前駆体有機化合物から気相中で発生させた高反応性ポリインの環化反応により $C_{78}$ フラーレンを生成させることに成功したが、その構造制御の可能性を明らかにする目的で、炭素クラスターの光電子分光に関する予備実験を行った。また、高反応性ポリインに関連して、直鎖状炭素クラスターの極低温化における重合によりポリイン骨格を含む炭素薄膜が形成

されることを先に見出しているが、16年度はポリイン比率向上のための条件の最適化を行った。さらに、末端を水素で終端したポリイン $C_{2n}H_2$  ( $n=4, 5, 6$ )の簡便合成とその分光学的同定についても検討した。

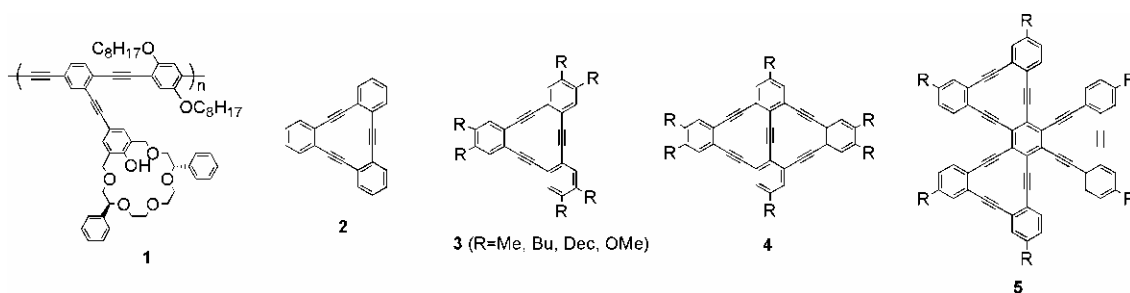
## 2. 研究実施内容

### (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て、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) を合成し、キラルアミンによる蛍光消光実験を行った。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、消光はアミン濃度に対して非線形的であることを見出した。これは励起子移動の二つの機構 (through bondとthrough space) が競争的に作用しているためであると考えている。

### (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電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であるデヒドロベンゾ[12]アヌレン骨格 (2) をもつ種々の化合物の合成を目的として、銅触媒を用いるカップリング反応などの合成法を独自に開発し、それを利用して誘導体3 ( $R=Me, Bu, Dec, OMe$ )や2の骨格が複数集積した化合物4および5を合成するとともに、光物性の調査ならびに金属錯体形成を行った。また、デヒドロアヌレンの自己集合に関する研究の一環として、固液界面における2次元結晶の形成について検討した。一例として、図1に4 ( $R=Dec$ )のグラファイト/1,2,4-トリクロロベンゼン界面における自己集合単分子膜のSTM像を示す。



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り、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などに興味を持たれる。さらにその光学的な性質や酸化還元挙動などについても興味深く、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。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) 6を合成

し、その光学的性質や酸化還元挙動について調べた。また二重結合を含んだ環状10量体7、15量体8および20量体9を合成し、これらが比較的強い蛍光を示す化合物であることと、可逆な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が明らかにした。こ

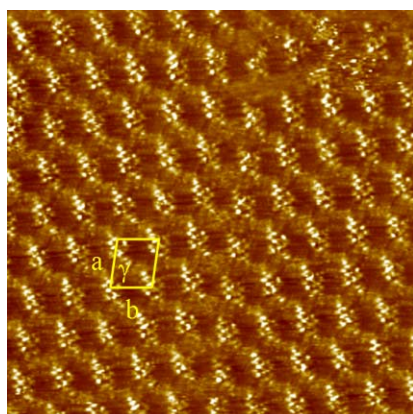


図1. デヒドロヌレン4のグラファイト/1,2,4-トリクロロベンゼン界面における2次元結晶のSTM像

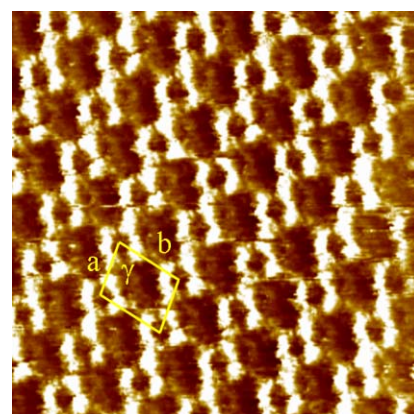
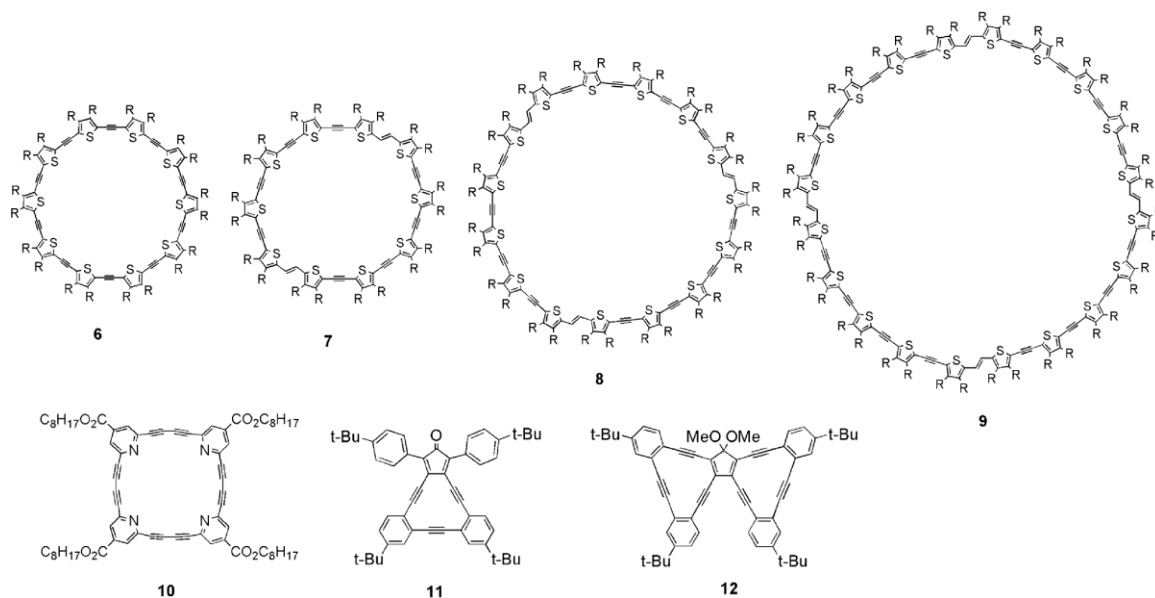


図2. ピリジンマクロサイクル10のグラファイト/1,2,4-トリクロロベンゼン界面における2次元結晶のSTM像

のうち、環状10量体6についてはX線構造解析によりその構造を調べ、2 nm程度の内部空孔を持つ巨大な円盤状の構造を明らかにした。さらに、この大環状骨格による性質を明らかにする目的で直鎖の類縁体を合成し、大環状化合物との性質の比較を行った。

また、平面大環状分子の2次元自己集合についても研究を進展させた。たとえば、すでにわれわれが合成しているピリジン環をもつマクロサイクル10が、グラファイト/1,2,4-トリクロロベンゼン界面で安定な2次元単分子膜を形成することをSTM観測することに成功した(図2)。



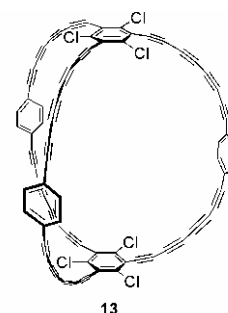
### (3) 5員環を含む曲面型共役パイ電子系の合成

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。これまで、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種々検討し、3,4-位にデヒドロベンゾ[12]アヌレン骨格が縮環したデヒドロベンゾ[15]アヌレノン**11**の合成に成功した。また、2,3-および4,5-位に[12]アヌレン骨格が縮環した化合物**12**の合成にも成功した。さらに、これらの発光特性がパイ電子系の構造に著しく影響を受けることを見出した。

#### (4) 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

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ーレン類縁体の選択的合成法の開発が強く望まれている。これまでの研究で $C_{78}$ の前駆体となる高反応性ポリイン誘導体 $C_{78}H_{12}Cl_6$  (**13**)のレーザー光分解によって $C_{78}$ 負イオンが生成することが質量分析によって明らかになっているので、その構造について調べるため負イオン光電子分光による分子構造の識別を検討した。まず本試料の光電子スペクトルの測定に先立ち構造



識別の際に必要な参照試料の光電子スペクトルを測定する目的で、これまでに単離され分子構造が確認されている3種類の $C_{78}$ 構造異性体の分離と精製を行った。また光電子分光装置の分解能を確認する目的で、グラファイトのレーザー蒸発によって生成する $C_{10}$ 負イオンの光電子分光を行った。その結果、装置のエネルギー分解能は約0.08 eVであることがわかった。また、単離した $C_{60}$ フラーレンおよび $C_{76}$ フラーレンについてレーザーデソープションイオン化条件の下で生成する負イオンに対して光電子スペクトルを測定し、異性体の識別可能性について検討した。今後十分な量の $C_{78}$ 異性体が単離され次第、参照用となる構造異性体試料の光電子スペクトルを測定し、その後本試料から生成する $C_{78}$ のスペクトルと比較することによってポリイン誘導体から発生する $C_{78}$ の分子構造について検討する。

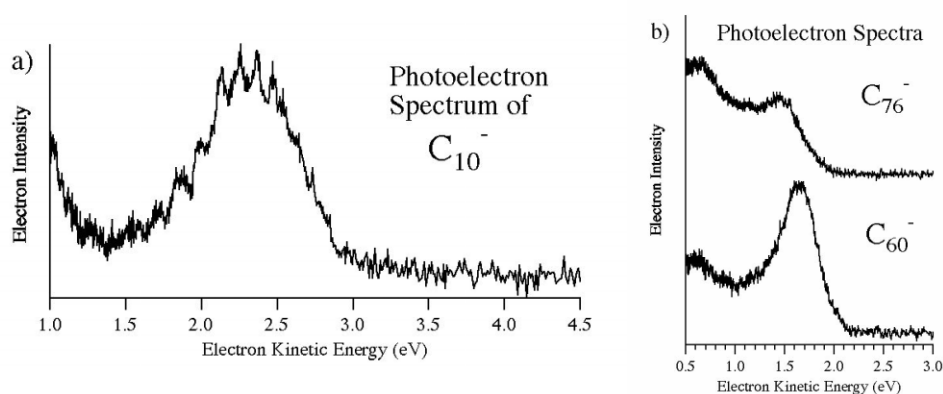


図3. 負イオン光電子スペクトル. a) グラファイトのレーザー蒸発により生成した $C_{10}^-$ の負イオン光電子スペクトル. 光電子バンド上に $900\text{ cm}^{-1}$ 程度の振動構造が識別できている. b) 単離したフラーレン $C_{60}$ および $C_{76}$ の負イオン光

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クラスターを重合させることによる炭素薄膜の生成をおこなった。既に、ポリイン骨格を内包する重合体の生成を確認しているが、今後はポリイン骨格のアモルファス骨格に対する比率を最大にする重合条件の探索のために表面増強ラマン分光法による検出感度の向上を検討する。

環状ポリインの生成と同定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質量分析結果を得たことから、質量分析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 $C_{10}$ のマトリックス単離分光を試みた。現在、赤外吸収分光による検出に十分な量のクラスターをマトリックス中に単離するために、実験条件および装置改良について検討を重ねている。

直鎖状炭素クラスターのもつ縮退パイ電子系を実効的応用に資する反応資材として活用

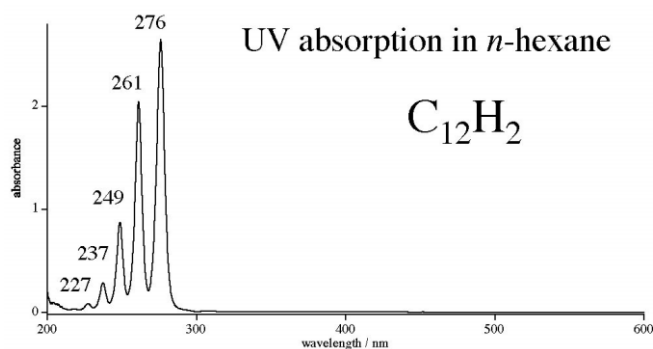


図4. 液相レーザーアブレーションにより生成したポリイン混合物から高速液体クロマトグラフィーを用いて精製した $C_{12}H_2$ の*n*-ヘキサン溶液中の紫外可視吸収スペクトル。

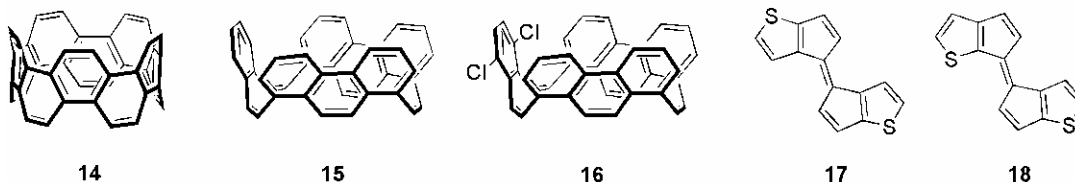
するためには、炭素鎖末端の安定化と多量合成法の開発が必要である。そこで、液相レーザーアブレーション法による水素終端ポリインの生成を試み、 $C_{2n}H_2$  ( $n=4, 5, 6$ )の生成を溶液中の紫外吸収スペクトルによって確認した。現在その分離作業を進めており、基礎情報としての $^1H$  NMRおよび $^{13}C$  NMRスペクトルによる帰属と同定を目的とする研究を進めている。

#### (5) 筒状非平面パイ共役系の合成

シクロ[10]フェナセン**14**はフラーレン $C_{60}$ 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、金属内包フラーレンのオープンケージとして興味深い。われわれ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。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った。また、シクロフェナセン合成に向けてより有効な前駆体と考えられる、ハ

ロゲン置換不飽和シクロファン**16**の合成についても検討を行った。

また、筒状非平面パイ共役系に関連して、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ビ（シクロペンタチオフェニリデン）誘導体**17**、**18**などの新規なパイ電子系の合成法を見出した。



### 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、同定とフラールン合成への応用

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（近畿大学理工学部、講師）

②研究項目：

高反応性ポリインの生成、同定とフラールン合成への応用

### 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

- M. Sonoda, Y. Sakai, T. Yoshimura, Y. Tobe, and K. Kamada, Convenient Synthesis and Photophysical Properties of

Tetrabenzopentakisdehydro[12]annuleno[12]annulene, *Chem. Lett.*, **33**, 972-973 (2004).

- 内田幸恵, 小松祐一朗, 佐藤仁美, 矢嶋摂子, 木村恵一, 戸部義人, 佐々木真一, 水野雅章, 渡辺陽平, 廣瀬敬治, アニオンセンサー用ニュートラルキャリアーとしての樹状及び環状チオ尿素誘導体の性能, *分析化学*, **53**, 943-952 (2004).
- I. Hisaki, T. Eda, M. Sonoda, H. Niino, T. Sato, T. Wakabayashi, and Y. Tobe, Generation and Characterization of Highly Strained Dibenzotetrakisdehydro[12]- and Dibenzotetrakisdehydro[14]annulenes, *J. Org. Chem.*, **70**, 1853-1864 (2005).
- Y. Tobe, R. Umeda, M. Sonoda, and T. Wakabayashi, Size-Selective Formation of C<sub>78</sub> Fullerene from a Three-Dimensional Polyene Precursor, *Chem. Eur. J.*, **11**, 1603-1609 (2005).
- K. Hirose, J. Yongzhu, T. Nakamura, R. Nishioka, T. Ueshige, and Y. Tobe, Chiral Stationary Phase Covalently Bound with a Chiral Pseudo-18-crown-6 Ether for Enantiomer Separation of Amino Compounds using a Normal Mobile Phase, *Chirality*, **17**, 142-148 (2005).
- 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.*, **2004**, 570-571.
- 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).
- M. Iyoda, M. Hasegawa, K. Hara, J. Takano, E. Ogura, and Y. Kuwatani, Interaction and aggregation of TTF oligomers towards supramolecular chemistry, *J. Phys. IV France*, **114**, 455-458 (2004).
- M. Hasegawa, Y. Kuwatani, and M. Iyoda, Association of poly(tetrathiafulvalenyl)benzenes in neutral and cationic states, *J. Phys. IV France*, **114**, 505-507 (2004).
- A. Miyazaki, M. Aimatsu, H. Yamazaki, T. Enoki, K. Ugawa, E. Ogura, Y. Kuwatani, and M. Iyoda, Crystal structure and physical properties of (EDO-TTFBr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>FeX<sub>4</sub> (X = Cl, Br), *J. Phys. IV France*, **114**, 545-547 (2004).
- J. Nishijo, A. Miyazaki, T. Enoki, R. Watanabe, Y. Kuwatani, and M. Iyoda, Strong  $\pi$ -*d* interaction based on brominated TTF-type donor, EDT-TTFBr<sub>2</sub>, *J. Phys. IV France*, **114**, 561-563 (2004).

- M. Iyoda, S. Sirinintasak, Y. Nishiyama, A. Vorasingha, F. Sultana, K. Nakao, Y. Kuwatani, H. Matsuyama, M. Yoshida, and Y. Miyake, Copper-Mediated Simple and Efficient Synthesis of Tribenzohexadehydro[12]annulene and Its Derivatives, *Synthesis*, **2004**, 1527-1531.
- M. Iyoda, H. Enozawa, and Y. Miyake, Bis(tetrathiafulvaleno)octadehydro[20]annulene with Multi-Functionality, *Chem. Lett.*, **2004**, 1098-1099.
- K. Hara, M. Hasegawa, Y. Kuwatani, H. Enozawa, and M. Iyoda, Mono- and bis(tetrathiafulvaleno)hexadehydro[12]annulenes, *Chem. Commun.*, **2004**, 2042-2043.
- M. Iyoda, M. Hasegawa, and Y. Miyake, Bi-TTF, Bis-TTF, and Related Oligomers, *Chem. Rev.*, **104**, 5085-5114 (2004).
- M. Iyoda, Y. Kuwatani, S. Yamagata, N. Nakamura, M. Todaka, and G. Yamamoto, Novel  $\pi$ -Expanded Radialene Macrocycles with Inner Cavity, *Org. Lett.*, **6**, 4667-4670 (2004).
- R. Watanabe, Y. Miyake, Y. Kuwatani, M. Iyoda, Bis(ethylenedioxy)-1,4,5,8-tetraselenanaphthalene: The First Example of Tetraselenanaphthalene, *Chem. Lett.*, **34**, 68-69 (2005).
- Y. Miyake, M. Wu, M. J. Rahman, M. Iyoda, Novel Electron-transfer Oxidation of Lipshutz Cuprates with 1,4-Benzoquinones: An Efficient Homo-coupling Reaction of Aryl Halides and Its Application to the Construction of Macrocyclic Systems, *Chem. Commun.*, **2005**, 411-413.

(2) 特許出願

H16年度特許出願件数：2件（CREST研究期間累積件数：8件）