

## 研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名 「混合混成型巨大炭素パイ電子系の創出」

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点)

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)

主たる研究参加者

伊与田 正彦(東京都立大学大学院理学研究科

→首都大学東京大学院理学研究科 教授)

垣内 喜代三(奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科 教授)

若林 知成 (京都大学 理学研究科→近畿大学理工学部 講師)

3. 研究内容及び成果

3-1. 研究の目的

近年、さまざまな共役パイ電子系が合成され、構造と物性の関係が明らかにされるとともに、それらを集積化することにより導電性、磁性、非線形光学特性などの機能をもった多くの有機物質が創出されてきた。一方では、フラーレンやナノチューブの予期せぬ発見により、 $sp^2$  混成炭素で構成されるパイ電子系に従来知られていなかった多様な構造が存在しうる可能性が明らかになった。これまであまり知られていなかった曲面構造とナノメートルサイズの大きさを持ち、水素含量が少なくほぼ炭素だけで構成された共役パイ電子系の出現は、物質科学に大きなインパクトを与えた。さらに、 $sp^2$  混成系であるフラーレン・ナノチューブにとどまらず、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、様々の炭素同素体(オールカーボン系)や関連するカーボンリッチ系物質も存在することが明らかになってきた。 $sp^2$  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においては、アセチレン結合の構造的あるいは電子的特性をいかすことにより、 $sp^2$  混成共役系には見られない電氣的、光学的物性の発現が期待できる。

3-2. 研究の構想

上記の観点から、本研究では、 $sp^2$  混成炭素と  $sp$  混成炭素が混合した新奇な巨大炭素パイ電子系を創出し、新しい機能を開発することを目的として行った。

12年度の本事業開始時は、戸部、垣内、若林の3グループでスタートし、有機合成化学と炭素クラスター科学の融合により、新しい混合混成型巨大分子の創出とその物性、機能に関する研究に取り組んだ。13年度から伊与田グループが参画し、2次元パイ電子系と3次元非平面パイ共役系に関する研究体制を強化した。

### 3-3. 研究成果

#### 3-3-1.

1次元共役系であるポリフェニレンエチニレン(PPE)は高いケイ光発光特性を有する共役ポリマーであり、被検体との錯形成に伴う消光現象を利用したセンサーにおいては錯形成の情報が共役鎖を通じて増幅されるため、低分子センサーに比べて高い感度で被検体を検出することができる。このシグナル増幅機構は「分子ワイヤー法」とよばれているが、戸部グループですでに開発していた光学活性アミンに対して高い不斉認識能を有するキラルクラウンエーテルをPPEと共役したかたちで結合させることにより、キラルアミンに対する感度だけでなく不斉選択性をも増幅できることを見出した。また、消光過程の詳細な解析に基づき、分子ワイヤーとしての機能が不斉選択性増幅の原因であることを証明した。

#### 3-3-2.

2次元混合混成型巨大炭素パイ電子系化合物の合成と集合体形成に関しては、まず、複数のデヒドロベンゾ[12]アヌレン([12]DBA)骨格から構成される巨大パイ電子系化合物の合成と物性について研究した。伊与田グループでは、独自に開発した銅触媒を用いたカップリング反応に基づき、[12]DBA誘導体を合成するための効率的な方法論を開発した。また、戸部グループ、伊与田グループおよび垣内グループでは[12]DBAの骨格が2個あるいは3個集積した拡張パイ電子系化合物を合成した。合成した拡張パイ電子系の反芳香族性、励起状態の性質、反応性に関する基礎的知見を得、環縮合の効果について検討した。さらに戸部グループでは、平面的構造を持つパイ共役系化合物によるグラファイト(HOPG)表面のパターンニングや固体表面上でのホスト-ゲスト化学の可能性について調べる目的で、種々の置換基をもつ[12]DBA誘導体および菱形の2縮環式[12]DBA誘導体について、溶液/HOPG界面における2次元自己集合体形成とその溶媒の効果を、STMを用いて検討した。その結果、固/液界面に形成される二次元パターンは、基質のコア部分の形と大きさ、アルキル置換基の長さ、および溶解度に著しく依存し、カゴメ、ハニカム、ヘキサゴナル、リニアールといった多様なパターンを形成することを明らかにした。垣内グループでは、5員環に[12]DBA骨格が縮環した化合物の合成について検討し、シクロペンタジエノンの3,4-位に12員環が縮環した化合物と、2,3-, 4,5-位の二箇所に12員環が縮環した化合物を初めて合成することに成功した。

#### 3-3-3.

戸部グループでは、ベンゼン環とアセチレンユニットにより構成される大環状化合物の中でも、平面構造を持ちしかもナノメートルサイズの大きな空洞を有するメタシクロファン系に着目し、溶液中でのパイ-パイ相互作用やソルボフォービック相互作用に基づく会合体の形成について検討した。その結果、アセトンのような極性溶媒中では、主としてソルボフォービック相互作用によりナノチューブ状構造をもつ非常に大きな1次元会合体を形成することを見出した。また、グラファイト/溶液界面における2次元自己集合についてSTM観測を行ったところ、溶液中の自己会合能が

小さくしかも平面性の高いマクロサイクルの場合に、固/液界面において安定な2次元結晶が形成されることを明らかにした。

#### 3-3-4.

伊予田グループでは、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拡張ラジアレン類を合成し、中でも約 2.6 Å の内部空孔を持つ拡張[9]ラジアレン誘導体が内部空孔に銀イオンを取り込むことを明らかにした。さらに、伊与田グループでは、チオフェン環の 2,5 位をアセチレンで結合した巨大な内部空孔をもつ大環状オリゴ(2,5-チエニレン・エチニレン)の合成に成功した。このマクロサイクルは直径 2.5 nm を超える円盤状の構造を持ち比較的強い蛍光を示すこと、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、ある種の溶液中から直径数百 nm 程度のナノワイヤーを形成することなどを明らかにした。

#### 3-3-5.

3次元高反応性ポリインの生成とフラレーン構造への変換に関しては、まず、極めて大きな歪みを有するオクタデヒドロジベンゾ[12]アヌレンの生成と分光学的同定について検討した。その結果、溶液中では目的分子を分光学的に検出することはできなかったが、アルゴンマトリックス中、20 K にて前駆体分子を光照射することにより、目的物を FT-IR にて同定することに成功した。また、高反応性ポリイン前駆体ユニットとしてメチレンビシクロ[4.3.1]デカトリエン骨格を設計、合成し、その環状オリゴマーのレーザーデソープションマスペクトルにおいて、対応するシクロカーボン ( $C_{18}$ 、 $C_{24}$ 、 $C_{30}$ 、 $C_{36}$ ) のアニオンが生成することを確認した。3次元構造を有する安定な前駆体分子からレーザーデソープションマスペクトル条件下において、高反応性3次元ポリインを経て  $C_{60}$  が生成することを見出し、その知見に基づき種々のフラレーン前駆体を合成し、最小フラレーン  $C_{36}$  から高級フラレーン  $C_{78}$  にいたる種々の3次元カーボンクラスターをサイズ選択的に生成する方法を開拓した。また、高反応性ポリインの研究に関連して、若林グループでは液相アブレーションにより合成した鎖状ポリイン分子  $C_{2n}H_2$  ( $n=4-8$ ) の単離とスペクトル的同定を行った。さらに、どの長鎖ポリインに関してもラマンシフトが  $2000\text{ cm}^{-1}$  前後のストークス1次光のみならず4次光程度までのラマン信号が系統的に現れることを明らかにした。

### 4. 事後評価結果

4-1. 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況  
グループ全体として海外 75 件の論文発表を行った。口頭発表、ポスター発表は内容的に重複しているものを除き、国内 245 件、海外 57 件である。特許出願は国内 5 件、海外 3 件であった。

#### 4-2. 成果の戦略目標・科学技術への貢献

種々の新奇な巨大パイ電子系の合成は、本研究代表者のグループでこそ達成できた成果とい

え、またその特有の超分子会合体形成や固液界面でのパターン形成など、予想外の方向に展開しつつある成果であると言える。今後は、材料・物性科学との接点を広げた研究を推進することにより、機能性材料創出への発展を期待したい。

#### 4-3. その他の特記事項(受賞歴など)

##### ①受賞(2件)

1. 分子科学奨励神戸賞(分子構造総合討論会 神戸実行委員会):若林知成  
「炭素分子のマトリックス分離分光」(平成14年10月1日).
2. 第1回大澤賞(フラーレン・ナノチューブ研究会):若林知成  
「鎖状炭素分子の発熱的凝集によるナノカーボンアレイの生成」(平成17年1月8日).