

官能基化フラーレンの 合成と構造

松尾 豊
中村 栄一*

Syntheses and Structural Studies of Functional Fullerenes

Yutaka Matsuo and Eiichi Nakamura*

This review article describes recent developments in the studies of syntheses, structures, and properties of functional fullerene derivatives, including metal-fullerene complexes, hoop-shaped cyclic π -electron conjugated systems, and shuttlecock-shaped fullerene-containing liquid crystalline molecules. Electrochemistry, photophysics, luminescence, and supramolecular behaviors of these materials from the point of view of structural chemistry, are described.

Key words: fullerene, bucky ferrocene, shuttlecock molecule, liquid crystal, cyclophenacene

はじめに

球状の炭素クラスター分子であるフラーレン類は、トルエンを不完全燃焼させる方法によって工業生産されるようになり、汎用材料としての応用の可能性が拓けてきた。またフラーレンに炭素、水素、ヘテロ原子(酸素、窒素、フッ素等)および種々の金属原子を化学的な手法を用いて結合させて化学修飾したフラーレンも数多く報告されるようになり、大澤の構造提唱から35年、質量分析による存在予測から25年たった今、これらの誘導体は高機能性材料としても注目すべき化合物群として知られるようになった。適切な有機・無機官能基をフラーレンと化学結合させることにより、フラーレンとしての機能を余す所なくひき出す、フラーレンの本来の機能を抑制する、また導入された官能基とフラーレンのいずれにも見られない第3の性質をひき出すなど、様々なことができることがわかってきた。例えば、フラーレンの有機 π 電子共役系とd電子をもつ金属元素の複合化により得られる金属-フラーレン錯体1(図1)は、両者の豊かな機能をかけ合わせて、それぞれの単独では得られない性質が実現できることから、化学や物理の基礎および応用研究に関わる幅広い分野で大きな注目を集めている。また、フラーレンの共役系を縮小することによって得ら

れるシクロフェナセン2は、過去半世紀にわたって合成が待たれてきたベルト状の π 電子共役系であり、ポリアセン類の有機デバイス分野での興味と関連してエレクトロニクス材料として大変に興味深い化合物である。また、フラーレンの「球」にコーン型あるいはカップ型の「羽根」を取り付けて合成できるシャトルコック分子3は、バドミントンのシャトルコックのように互いに重なりあって一列に並ぶ性質を示すことから、薄膜や結晶中でモルフォロジー制御に基づく高速電荷輸送材料になるとも期待される。本稿では、これら金属-フラーレン錯体、環状共役系シクロフェナセン、シャトルコック液晶分子を中心に、官能基化フラーレンの研究の最近の進展について紹介する。

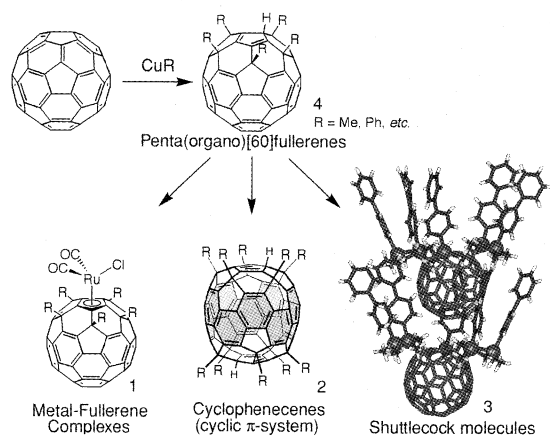


Fig. 1 Functional fullerene derivatives.

* 科学技術振興機構 ERATO 中村活性炭素クラスタープロジェクト・東京大学大学院理学系研究科化学専攻 ()

* Nakamura Functional Carbon Cluster Project, ERATO, Japan Science and Technology Agency and Department of Chemistry, The University of Tokyo ()

1. 金属-フラーレン錯体

1.1 五重付加型[60]フラーレン

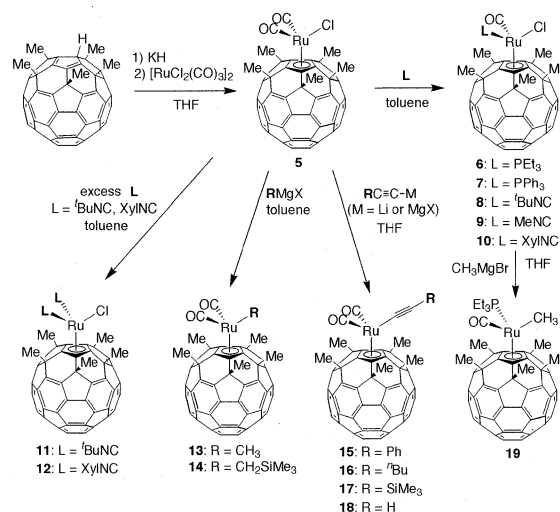
[60]フラーレンは歪みのため比較的高い反応性を有する二重結合をもっている。種々の有機反応剤を用いて[60]フラーレンに対する付加反応を行うことにより、有機基で修飾した様々な官能基化[60]フラーレンを得ることができる。なかでも、[60]フラーレンに対し、有機銅試薬を作用させることにより得られる五重付加型[60]フラーレン $C_{60}R_5H$ **4**¹⁾ (図1)は、定量的な収率で合成できる有用な官能基化[60]フラーレンである。これら五重付加型[60]フラーレンの大きな特徴は、導入した有機基に囲まれたフラーレン上の5員環部位がシクロペンタジエン構造になる点にある。シクロペンタジエンを用いて、フェロセンに代表されるメタロセン型のシクロペンタジエニル錯体など、様々な有機金属錯体へ導くことが可能となる。

1.2 単核金属-フラーレン錯体

金属原子で官能基化したフラーレン誘導体である金属-フラーレン錯体は、電気化学的に活性でかさ高い配位子をもつ、新しい種類の有機金属錯体になると期待されてきた。しかしながら、安定な金属-フラーレン結合をもつ錯体の合成例は限られており、錯体の誘導化など通常の有機金属化学的変換反応に耐える錯体はほとんど知られていなかった。我々の研究以前に報告されていた金属-フラーレン錯体のほとんどは、フラーレンの1つの二重結合と電子豊富な金属の間の π 配位に基づく、 η^2 -型錯体である²⁾。この形の配位結合は動力学的にも熱力学的にも弱く、誘導化を行う目的で他の配位子を加えたり、酸化的付加や電気化学的な酸化により金属原子の価数が上がると、 η^2 -フラーレン配位子が金属から解離してしまうという、望ましがらざる性質をもっている。

我々は、五重付加型[60]フラーレンのシクロペンタジエン部位を利用し、多種の金属-フラーレン錯体を合成した(図2)。その特異な構造から予想されるように、普通のシクロペンタジエニル配位子 C_5H_5 (= Cp) やペンタメチルシクロペンタジエニル配位子 C_5Me_5 の金属錯体と同様の錯体合成法が適用できないことが多い。このような場合には、 $[RuCl_2(CO)_3]_2$, $[RuCp(CH_3CN)_3][PF_6]$, $ReBr(CO)_3(thf)_2$ など、金属から脱離しやすい配位子をもつ有機金属錯体を利用して錯体合成を行った。また、中心金属上に置換活性なハロゲン原子をもつ錯体や、フラーレン骨格上に脱プロトンが可能な水素原子をもつ錯体を合成し、広範な誘導化が可能な金属-フラーレン錯体を得た。例えば、 $C_{60}Me_5K$ と $[RuCl_2(CO)_3]_2$ との反応によって得られる金属上に塩素原子をもつルテニウム錯

体 $Ru(C_{60}Me_5)Cl(CO)_2$ **5**³⁾は、有機マグネシウム試薬や有機リチウム試薬によって塩素原子を炭素原子に置換できる一方、一酸化炭素配位子をホスフィン配位子など他の配位子と置き換えて様々な錯体 **6**–**19** へとも誘導できるので、触媒化学の分野での有用性が期待できるフラーレン錯体である(スキーム1)。



Scheme 1 Syntheses of ruthenium-fullerene complexes.

フラーレンとフェロセンをシクロペンタジエニドを介して接合したサンドイッチ型の錯体であるバックキーフェロセン(バックミンスターフラーレン+フェロセン) $Fe(C_{60}R_5)Cp$ (R = Me, Ph, 等) **20**⁴⁾ およびバックキールテノセン $Ru(C_{60}R_5)Cp$ (R = Me, Ph, 等) **21**⁵⁾ を合成した(図3)。バックキーフェロセンについては、 $C_{60}R_5H$ 配位子と比較的安価に入手できる $[FeCp(CO)_2]_2$ をベンゾニトリル中で加熱することにより、5 g 程度のスケールで簡便に合成できる。これらバックキーメタロセン化合物は、窒素気流下、400 °C 程度の高温でも分解せず安定であることから、材料科学の分野で有用な金属-フラーレン錯体である。ここで1つ特筆すべき化合物は水素分子内包バックキーフェロセン **22**⁴⁾ である。フラーレン内部の空孔に入っている水素分子は、バックキーフェロセン部分と共有結合を持たないが、それにもかかわらず、化合物全体の化学的・物理的性質に何らかの影響を与える可能性もあり、今後の研究に多いに興味を持たれる化合物である。

他にも三重付加型[60]フラーレンや三重付加型[70]フラーレンの金属錯体 **23**–**25** を合成した⁶⁾。これらの錯体では、フラーレン配位子はインデニル型の η^5 -配位子としてはたらく(図4)。金属のd電子系とフラーレンの π 電子共役系がインデニル部位を介して直接共役していることが特徴である。また、三重付加型フラーレンのロジウム錯体については、アルキンの3量化反応に対する触媒活性を有する。

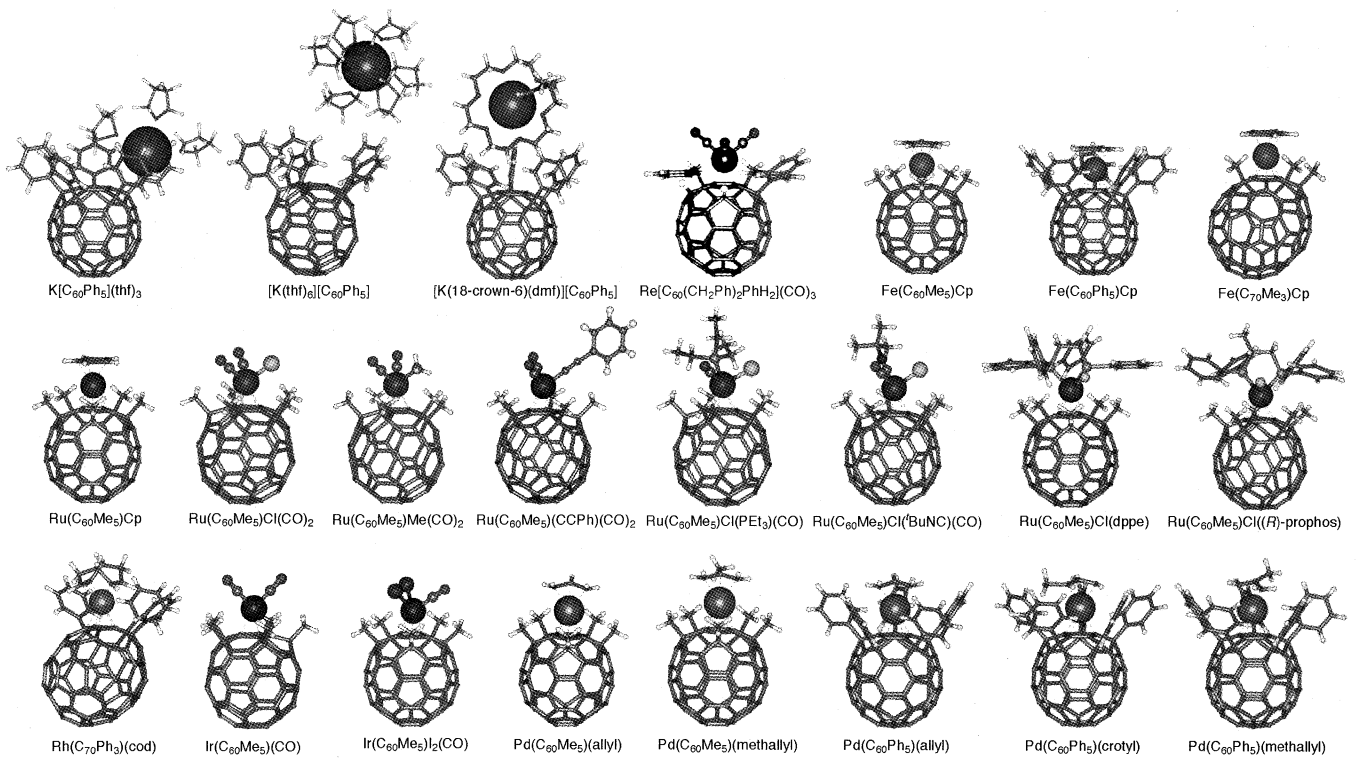


Fig. 2 Molecular library of metal-fullerene complexes.

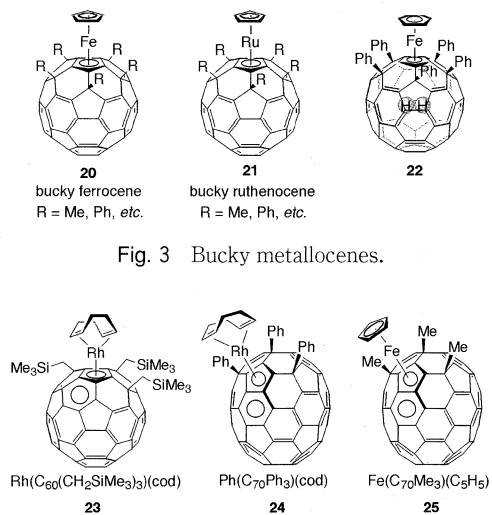
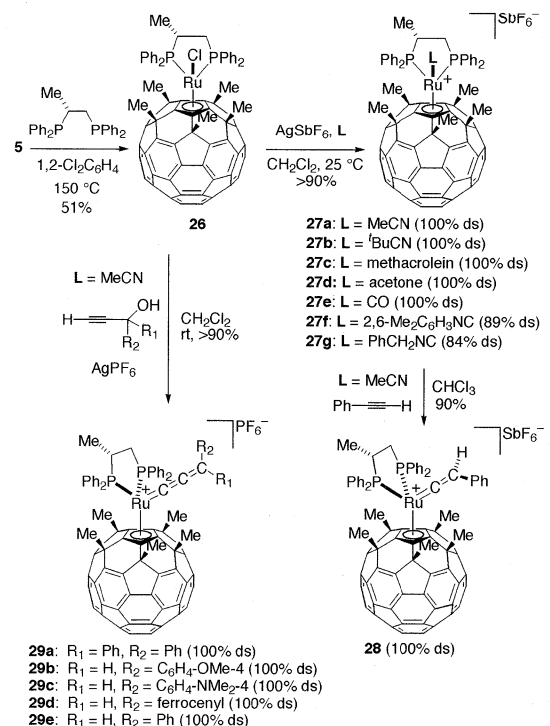


Fig. 3 Bucky metallocenes.

Fig. 4 Indenyl complexes.

1.3 金属-フラーレン錯体の触媒科学への応用

フラーレンは1 nm 程度の大きさを持ち、また、五重付加型[60]フラーレン配位子のシクロペンタジエン部位は周りを壁のような有機基で囲まれているため、かさ高い配位子として利用できると思われる。ルテニウム錯体 **5** とキラルジホスフィン配位子である (*R*)-1,2-bis-diphenylphosphinopropane [(*R*)-prophos 配位子] を反応させることにより、ルテニウム金属上に中心性不斉を有するルテニウム錯体 $Ru(C_{60}Me_5)Cl[(R)-prophos]$ **26** をジアステレオ選択的に得た(スキーム 2)⁷⁾。このジアステレオ選択的な錯形成は、片方のジアステレオマーがフラーレン配位子のかさ高さのため熱力



Scheme 2 Syntheses of chiral-at-metal complexes.

学的に不安定化されるため起こると考えられる。中心金属の立体化学はX線結晶構造解析により決定した。

アセトニトリル、アセトン、メタクロレイン、一酸化炭素、イソニトリル等種々の配位子存在下、 $Ru(C_{60}Me_5)Cl[(R)-prophos]$ を銀塩 $AgSbF_6$ で処理することにより、様々な配位子が配位したカチオン性錯体

[Ru(C₆₀Me₅)(R)-prophos]L⁺[SbF₆]⁻ (L = ligand) 27 を、ルテニウム金属上の立体化学が保持された単一のジアステレオマーとして得た。このキラルな金属-フラーレン錯体 27 は、効率は低いながら不斉 Diels-Alder 反応の触媒として機能した。また、錯体 27 と末端アセチレンを反応させることによりピニリデン錯体 28 を、錯体 26 とプロパルギルアルコール、銀塩 AgPF₆ と反応させることによりアレニリデン錯体 29 がそれぞれ合成された。これらカルベノイド錯体への変換においても中心金属の立体化学は保持された。

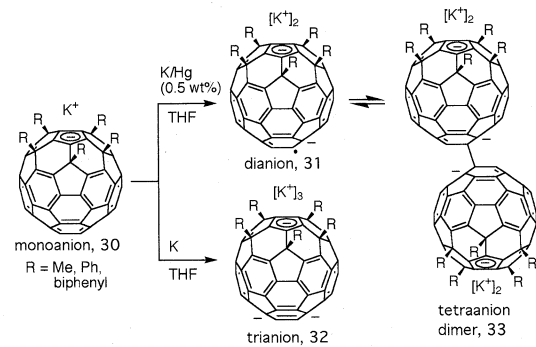
1.4 五重付加型[60]フラーレンのポリアニオンの合成と構造

フラーレンのもう 1 つの重要な特徴は、三重に縮退した低い LUMO に由来する親電子性である。我々は、フラーレンの電子受容能を活かした機能材料開発に特に注目している。そこで、五重付加型[60]フラーレンの還元体を合成し、その構造や性質を精査した⁸⁾。なお、フラーレンそのものの還元体については超伝導性など広く知見が得られているが、フラーレン誘導体の還元体については、電気化学測定の中間体としての性質は知られていたが、単離してその構造や性質を明らかにした研究はほとんどない。

ビフェニル五重付加型フラーレンのアニオンのカリウム錯体 [K(thf)_n][C₆₀(biphenyl)₅] 30 をカリウム/水銀アマルガムで還元することにより、ジアニオンラジカル [K(thf)_n]₂[C₆₀(biphenyl)₅] 31 を得た(スキーム 3)。また、金属カリウムで還元することにより、トリアニオン [K(thf)_n]₃[C₆₀(biphenyl)₅] 32 を合成した。ジアニオンラジカル 31 を THF から再結晶することにより、黒色の単結晶を得た。X 線結晶構造解析の結果得られた構造は、錯体 31 のラジカル部位がカップリングして形成される 2 量体のテトラアニオン 33 であった(図 5)。紫外可視近赤外吸収測定および電子スピン共鳴測定から、THF 溶液中においては単量体 31 と 2 量体 33 が平衡で存在することを示唆する結果を得た。このジアニオン 31 は、長波長領域にかかる強い可視光および近赤外吸収をもつため、光電変換素子の増感剤として興味深い化合物である。また、C₆₀ のジアニオンがフラーレンの化学修飾に有用⁹⁾であることと同様、トリアニオン 32 はフラーレン底部の官能基化に用いることができる。このトリアニオン 32 とハロゲン化アルキルなど種々の求電子剤との反応により、七重付加型[60]フラーレンが得られた。

1.5 金属-フラーレン錯体の光物性

金属錯体とフラーレンのそれぞれにおける電子の出入りに注目すると、金属錯体においては容易に酸化される性質が、フラーレンにおいては大きな構造変化を伴わ



Scheme 3 Polyaniions of functional fullerenes.

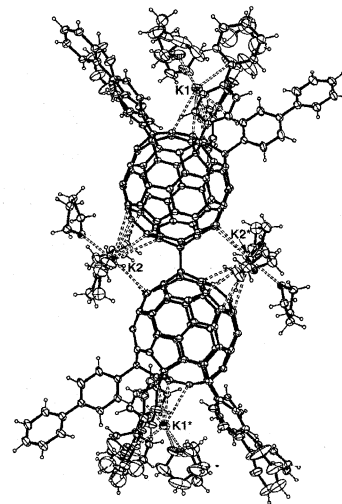


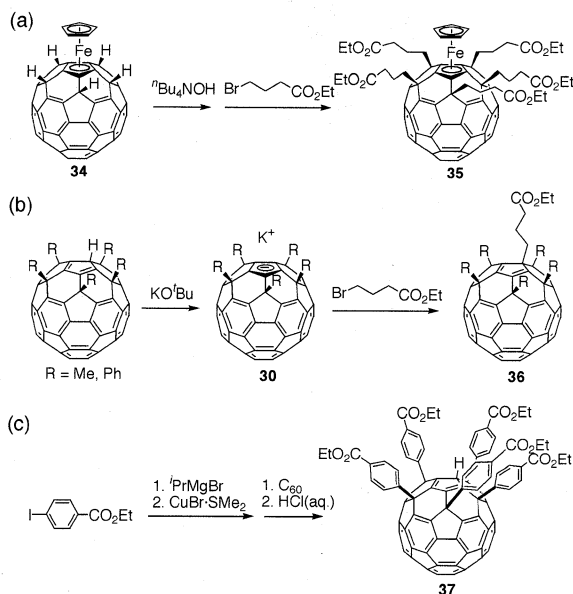
Fig. 5 Crystal structure of 33.

ずに多電子還元を受ける性質¹⁰⁾が、特に目をひく。それぞれの光の出入りに着目すると、ともに特徴的な強い吸収があり、また、発光能(2-3 節)も目に値するものである。金属錯体とフラーレン、どちらも電子と光の授受に関して活性が高いが、その担い手は異なる。金属錯体の場合は d 電子、フラーレンの場合は p 電子である。これら光・電子機能の異種の担い手をうまく組み込んだ分子を設計することにより、特徴ある光駆動電子移動系やエネルギー移動系をつくり出せると考えられる。

我々は最近、分子内に電子ドナーであるフェロセンと電子アクセプターであるフラーレンをもつバッキーフェロセン Fe(C₆₀Me₅)Cp の光駆動電荷分離状態の生成や寿命について詳細に調べて報告している¹¹⁾。バッキーフェロセンにおいては、フェロセンとフラーレンがそれぞれの共役系の一部を互いに共有し合っているが、非常に速い電荷分離状態の形成と失活が観測された。光照射後、素早く一重項励起状態へ至った後、0.8 ps で電荷分離状態へ至る。そして電荷分離状態から 35 ps で基底状態に至る。光機能材料への応用を考えると、電荷分離状態の寿命が大変に短いことは短所ともなるが、逆に短時間で電荷分離状態へ至る性質を活かせる可能性も十分にある。

1.6 エステル官能基化五重付加型[60]フラーレンの合成

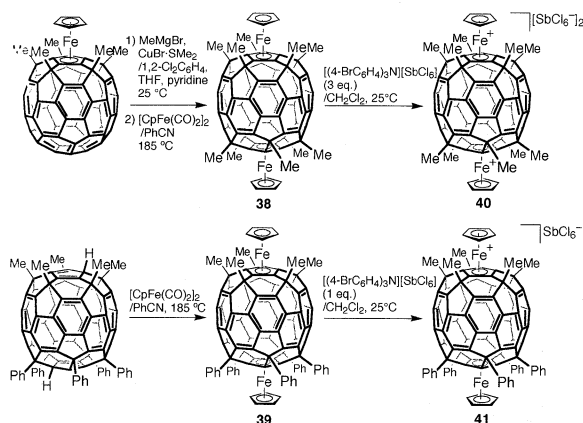
溶液中での光物性を現実の機能材料へ応用するためには、分子を電極へ固定する手段が必要となる。我々は、透明なインジウムスズ酸化物電極への固定化を目的に、カルボン酸への変換が可能なエステル官能基をもつ五重付加型[60]フラーレンを主に次の3種の方法で得た。すなわち、ペンタヒドロバッキーフェロセン $\text{Fe}(\text{C}_{60}\text{H}_5)\text{-Cp}$ **34** に塩基を作用させて脱プロトンした後、ハロゲン化アルキル $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{Et}$ を反応させて、 $\text{Fe}\{\text{C}_{60}\text{-}[(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{Et}]_5\}\text{Cp}$ **35** を得た(スキーム 4a)^{4d)}。また、五重付加型[60]フラーレンアニオンのカリウム塩 $[\text{K}(\text{thf})_n][\text{C}_{60}\text{Ph}_5]$ とハロゲン化アルキルを反応させ、シクロペンタジエン部位にアルキル基を導入した $\text{C}_{60}\text{Ph}_5\text{-}[(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{Et}]$ **36** を得た(スキーム 4b)¹²⁾。さらに、マグネシウム/ヨウ素交換法により、低温で官能基化グリニャール試薬を調製し、銅へ金属交換した後、フラーレンに多重付加を行い、中間体を単離することなくペンタエステル **37** を得る方法を開発した(スキーム 4c)¹³⁾。



Scheme 4 Syntheses of fullerene-ester derivatives.

1.7 複核金属-フラーレン錯体

五重付加型[60]フラーレンの底部へもう一度、五重付加反応を行うと、十重付加型[60]フラーレン(2-1節)が得られ、底部にもシクロペンタジエンル部位を構築できる。ついで上下2箇所に鉄原子を導入し、二核金属錯体 $\text{Fe}_2(\text{C}_{60}\text{Me}_{10})\text{Cp}_2$ **38**, $\text{Fe}_2(\text{C}_{60}\text{Me}_5\text{Ph}_5)\text{Cp}_2$ **39** を得た(スキーム 5)¹⁴⁾。これら二核金属-フラーレン錯体はダブルデッカーバッキーフェロセン(二階建てバッキーフェロセン)とも呼ぶべき化合物である。錯体 **38** は、高い対称性(アームチェア型のカーボンナノチューブと同じ D_{5d} 対称性)を有しており、上下の鉄原子は等価な環



Scheme 5 Syntheses of double-decker buckyferrocenes.

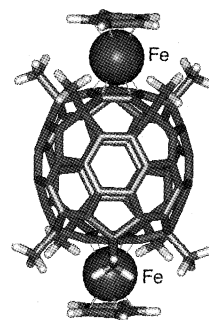


Fig. 6 Crystal structure of **38**.

境にある(図6)。

これら二核錯体は酸化側に2電子、還元側に2電子、合計4電子の多段階にして可逆な酸化還元挙動を示す。錯体 **38** のベンゾニトリル中での酸化において、第一と第二酸化電位が110 mVも異なることが観測されたことは特筆に値する。空間的には、遠く離れた2つの鉄原子がシクロフェナセンの環上 40π 電子系を介して電子的に相互作用を及ぼし合っていることを示す事実である。このことは、錯体 **38** が、単一分子で動作するトランジスタ分子の有力候補であることを示している。錯体 **38**, **39** をアミニウム塩 $[(4\text{-BrC}_6\text{H}_4)_3\text{N}][\text{SbCl}_6]$ を用いて酸化することにより錯体 **38** のジカチオン $[\text{Fe}_2(\text{C}_{60}\text{Me}_{10})\text{Cp}_2][\text{SbCl}_6]_2$ **40**, 錯体 **39** のモノカチオン $[\text{Fe}_2(\text{C}_{60}\text{Me}_5\text{Ph}_5)\text{Cp}_2][\text{SbCl}_6]$ **41** をそれぞれ単離し、結晶構造を得ている。

2. ベルト状環状共役系・シクロフェナセン

2.1 シクロフェナセンの初めての合成

シクロフェナセンは、リボン型の縮環 π 電子共役系を巻いたベルト型環状縮環 π 電子共役系である(図7)。このような環状のベンゼノイドは、50年前に存在が予見され、また、近年はこれがカーボンナノチューブの基本構造であることから、改めて大きな注目を集めていた。しかし、合成化学者の半世紀にわたる努力にもかかわらず

ならず、合成は達成されておらず、その性質も未知であった。我々は、[60]フラーレンの赤道部位に存在する環状 π 電子共役系に着目し、北極および南極部位の π 電子共役系を化学修飾により取り除くことによって、初めてベルト型の環状 π 電子共役系シクロフェナセンを得た¹⁵⁾。すなわち、五重付加型[60]フラーレンに対し、有機銅試薬を作用させることにより、十重付加型[60]フラーレン $C_{60}Me_5Ph_5H_2$ 42を得た(スキーム6)。また、上下2箇所のシクロペンタジエン部位を酸化してシクロペンタジエンの二重結合をエポキシドへ、水素原子を水酸基へ変換し、 π 電子共役系を赤道部位にのみ残した $C_{60}Me_5Ph_5O_5H_2$ 43を得た。

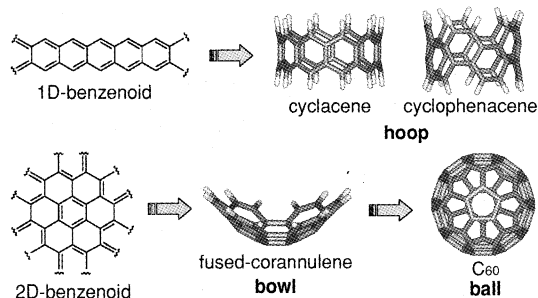
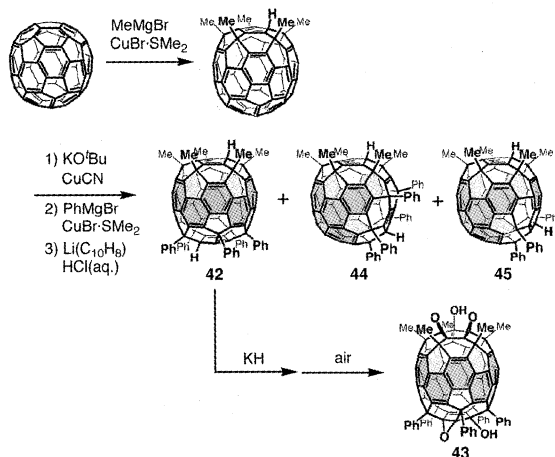


Fig. 7 Hoop- and bowl-shaped benzenoids: cyclophenacene and fused corannulene.



Scheme 6 Syntheses of the cyclophenacene and the fused corannulene.

X線結晶構造解析により、ベルト型 π 電子共役系の単結合と二重結合の結合交替の度合い(1.37–1.44Å)は、[60]フラーレン(1.36 vs. 1.47Å)よりも減少していることが明らかとなった。このことは、ベルト部位の π 電子共役の度合いが強まったことを意味している。この事実は、10個の有機基の付加により、歪みのかかった10個の sp^2 炭素原子が、より歪みの少ない sp^3 炭素原子に変換され、フラーレンの球状の歪みから解放されたためだと考えれば説明がつく。実際に、ベルト型 π 電子共役系は、臭素の付加などの酸化反応を受け付けず、化学的に安定であった。また、電気化学測定を行い、ベルト

型 π 電子共役系は可逆な2電子還元を受けることを明らかにした。ここで40 π 電子系から42 π 電子系へ変換されるが、4n+2則で知られるヒュッケル則はベルト型 π 電子共役系などの非平面共役系には適応されない。還元体である42 π 電子系は空気中の酸素により容易に酸化され、40 π 電子系に戻った。

2.2 縮合コラニユレンの合成

ボウル型の π 電子共役系(図7)は、平面型の π 電子共役系と球型の π 電子共役系を結ぶ中間地点として注目され、その性質に興味をもたれてきた。しかし、歪みのかかった大きな π 電子共役系を構築するためには、多段階にわたる手間のかかる合成や、フラッシュ・バキューム・パイロリシス(FVP)と呼ばれる、化合物を石英管に封じて、真空中瞬間的に1000℃前後の高温をかけて熱分解を行うという特殊な手法を用いた合成が必要であり、大量合成してその性質を精査し、応用研究に付すことは困難であった。

我々は、簡潔な合成法で、ボウル型の π 電子共役系である縮合コラニユレン類を得た(スキーム6)^{15b)}。すなわち、五重付加型[60]フラーレンに対し有機銅試薬を作用させることにより、十重付加型[60]フラーレンであるシクロフェナセンとともに、その位置異性体であるジベンゾ縮合コラニユレン 44 および八重付加型[60]フラーレンであるフェニレン架橋ジベンゾ縮合コラニユレン 45を得た。反応条件や添加剤などを最適化することにより、それぞれ60%程度の収率で得ることができる。

2.3 シクロフェナセンと縮環コラニユレンの発光特性

シクロフェナセン、ジベンゾ縮合コラニユレン、フェニレン架橋ジベンゾ縮合コラニユレンは、シクロヘキサン溶媒中、365 nmの紫外線照射下、それぞれ、黄色、青色、赤色に発光することがわかった。発光極大波長と発光量子収率は、それぞれ、560 nm($\Phi = 0.10$), 460 nm($\Phi = 0.028$), 649 nm($\Phi = 0.012$)であった。この発光量子収率は、これまで知られていたフラーレンおよびフラーレン誘導体の中で、最高の値である。フラーレン類においては、光励起直後に生成する一重項励起状態から三重項励起状態への非常に速く高効率な項間交差と、三重項励起状態から一重項基底状態への速い項間交差による熱失活のため、蛍光が大変弱いことが常識であった。蛍光量子収率は、[60]フラーレンにおいて $\Phi = 0.00032$ 、[60]フラーレンのモノ付加体において $\Phi = 0.0006$ – 0.0012 であり、これまでの最高値は、[60]フラーレンのヘキサ付加体における $\Phi = 0.024$ であった(図8)¹⁶⁾。フラーレン π 電子共役系の構造を適切に設計することにより、化合物の性質に大きな摂動を与えることができた。

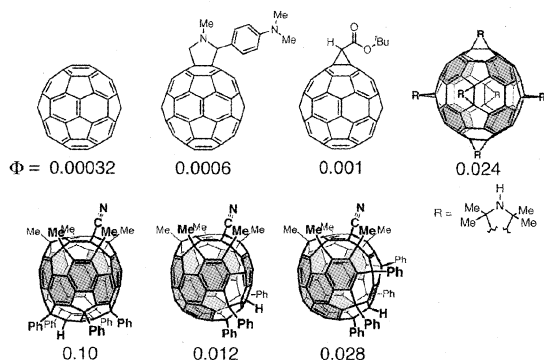


Fig. 8 Luminescence quantum yield of fullerene derivatives.

2.4 有限長カーボンナノチューブの構造や性質の3回周期性

最短のカーボンナノチューブ構造であるシクロフェナセンの構造の実験値である結晶構造を基に、量子化学計算により、有限の長さをもつアームチェア型単層カーボンナノチューブの構造や電子状態を詳細に調べた(図9)¹⁷⁾。対象分子は、シクロフェナセン $C_{40}H_{20}$ に一列ずつ炭素原子を加えた $C_{50}H_{20}$, $C_{60}H_{20}$, $C_{70}H_{20}$, $C_{80}H_{20}$, $C_{90}H_{20}$ 等である。構造最適化計算はB3LYP/6-31G*レベルで、芳香族性を求めるNICS計算はHF/6-31G*レベルで行った。その結果、カーボンナノチューブの構造や芳香族性が、チューブの長さによって3回周期で変化することがわかった。 $C_{40}H_{20}$ では、フラレン骨格をもつシクロフェナセンの結晶構造(2-1節)とほぼ同じような、結合交替の度合いが減少したケクレ構造がみられた。 $C_{50}H_{20}$ においては、チューブの両端に二重結合、中心部にクラー構造(ベンゼンのように6員環の6つの炭素-炭素結合の長さが同じになる構造)がみられた。我々はこの構造を不完全クラー構造と名付けた。 $C_{60}H_{20}$ では、チューブの両端にもクラー構造が現れた。これを完全クラー構造と名付けた。 $C_{70}H_{20}$, $C_{80}H_{20}$, $C_{90}H_{20}$ においては、ケクレ構造、不完全クラー構造、完全クラー構造が再び順に現れた。この3回周期性は $C_{90}H_{20}$ 以降 $C_{200}H_{20}$ まで、同様に現れることを確認した。また、芳香族性のパターンおよびHOMO-LUMOギャップも3回周期をもって変化した。以上のことは、カーボンナノチューブの反応性がその長さに依存して3回周期で変化することを示しており、ナノチューブの化学修飾に向けた有用な知見を提供している。実際に、カーボンナノチューブに対するフッ素化やメチレン化の反応性がチューブの長さに応じて、3回周期をもって変化することも理論計算によって確かめられている¹⁸⁾。また、同様な周期性がナノチューブの他の異性体でも存在することが報告されている¹⁹⁾。

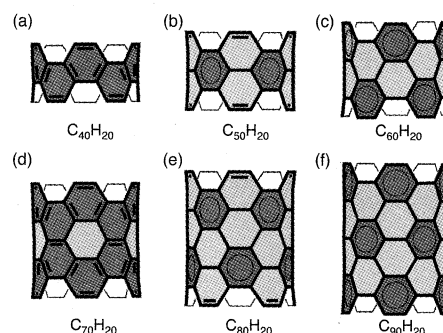


Fig. 9 Three-cycle periodicity in structure and property of the carbon nanotubes. Dark gray: aromatic; light gray: non-aromatic.

3. シャトルコック液晶分子

3.1 円錐型空間を有するシャトルコック分子

以上述べたような金属-フラレン錯体やシクロフェナセンなどのフラレン誘導体を機能材料として、実際に用いるにあたっては、薄膜、結晶、液晶などのバルク材料中でのフラレン誘導体の分子集合体の配列・配向制御が重要となる。球であるフラレンに、球を分子認識する円錐型構造を取り付けることにより、分子がhead-to-tailに連なった、1次元カラム状超分子構造を形成することを見出した(図10)²⁰⁾。このような球と円錐が連結された分子は、ちょうどバドミントンのシャトルコックの形をしているので、我々はシャトルコック分子と呼んでいる。

[60]フラレンに5個のビフェニル基からなる堅い羽根を導入したシャトルコック分子46は、結晶中でカラム状構造を形成する。このようなカラム状のスタッキングは、分子の形状の相補的相互作用、フラレンと芳香族基の間の π - π 相互作用によって引き起こされている。5つの芳香族基に10本の脂肪族鎖を取り付け、シャトルコックの羽根を柔らかくすることによって、液晶中で分子が1次元カラム状配列するようになる(化合物47)。液晶状態の発現は、芳香族基に取り付けた脂肪族鎖を加熱して溶解させるか(サーモトロピック液晶)、脂肪族炭化水素溶媒を加えて溶解させる(リオトロピック液晶)かによって達成される。脂肪族鎖が流動性をもったところで、分子の形状の相補的相互作用、フラレンと芳香族基の間の π - π 相互作用に加え、芳香族基と脂肪族基の間のマイクロ相分離を駆動力として積み重ねが引き起こされる。でき上がったカラムはヘキサゴナルカラムナ相(Col_h)の液晶となる。サーモトロピック液晶における液晶相の温度範囲は、およそ-40℃から140℃である。

3.2 カップ型空間を有するシャトルコック分子

より高度な分子設計を目指して、フラレンにカップ型空間を構築した^{20b)}。シリルメチル基をフラレンに

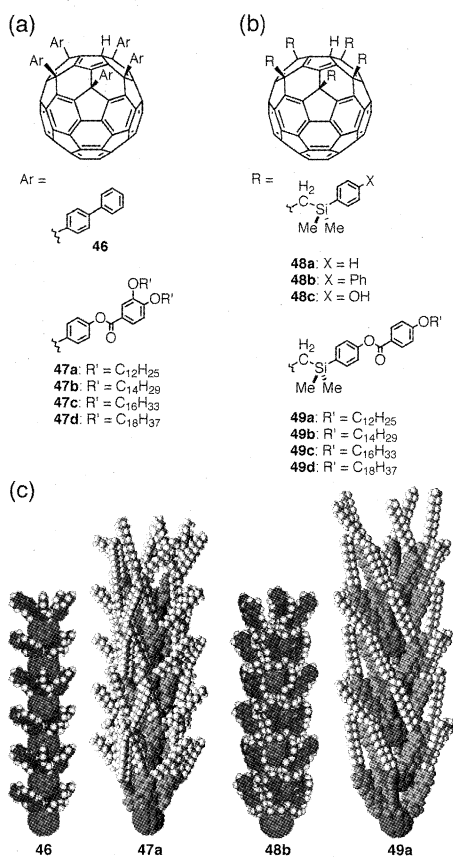


Fig. 10 Shuttlecock-shaped liquid crystalline molecules possessing cone- and cup-shaped space.

付加させカップの底部を構築し、ケイ素原子上にカップの壁部となる剛直なアリール基を取り付けた。ここで、ケイ素原子はカップの底と壁をつなぐリンカーの役割を果たしている。炭素-炭素結合の結合長に比べ、ケイ素-炭素結合は長いので、ケイ素原子は広い底部を形成するのに役立つ。カップ型空間を有するシャトルコック分子 48b の結晶構造解析から、カラム内でのフラーレン同士の距離は 10.19Å であることが決定された。この値は、円錐型空間を有するシャトルコック分子 46 におけるフラーレン間距離 11.10Å に比べて約 1 Å 短い。このことから、カップは広い底部を有しながら深い空孔を形成し、カップがフラーレンを包み込んでいる様子が見てとれる (図 10c, 左から 3 つ目の図)。カップの縁に柔らかい羽根を取り付けた液晶分子 49 は、カップに球が深くはまり込んだ分子集合体構造を反映して、高温でも安定な液晶相を発現することがわかった。カラム構造が保持できなくなって等方相に転移する温度は約 180 °C であり、円錐型空間を有するシャトルコック分子のそれよりも約 40 °C 高くなっている。

3.3 金属含有シャトルコック分子

金属を含有する液晶分子はメタロメソゲン²¹⁾と呼ばれ、酸化還元応答可能な刺激応答性液晶や磁性を利用した新しいソフトマテリアルの構築が可能になると期待さ

れることから、興味を持たれている。この観点から、液晶分子中にフラーレンとフェロセンを組み込んだ分子²²⁾にも興味を持たれていたが、かさ高いフラーレンやフェロセン分子がもとの液晶分子の構造秩序形成能を大きく低下させてしまう問題があった。

我々はシャトルコック分子の金属錯体 50 を合成した (図 11a)^{20d)}。この分子はバッキーフェロセンを頂点とした円錐型構造をもち、1次元カラム状超分子構造を形成する。また、分子の双極子モーメントが大きいので、高い秩序性をもつカラムナール液晶となる。示差走査熱量測定において大きな転移エンタルピーが観測される (図 11b) のは、分子量が大きいこと、シャトルコックスタック型の分子認識に加えて、高い秩序性にもよると考えられる。さらに、電気化学測定および酸化剤 [(4-BrC₆H₄)₃N][SbCl₆] を用いた酸化反応を行うことにより、可逆な 1 電子酸化、可逆な 3 電子還元を受けるレドックス活性な液晶であることを明らかにした (図 11c)。また、錯体 50 の酸化体を単離し、この酸化体も液晶性を示すことを確認した。このような 3 価の鉄原子をもつ常磁性のメタロメソゲンは、弱い磁場中においても磁場配向が可能になると期待されている²³⁾。金属含有シャトルコック液晶分子は、電子ドナー/アクセプターの配置の精密制御を可能にし、また、光駆動により発生するキャリアを効率よく通す「エレクトロンハイウェイ」の構築を可能にすると考えられ、光電素子の鍵材料として期待される。

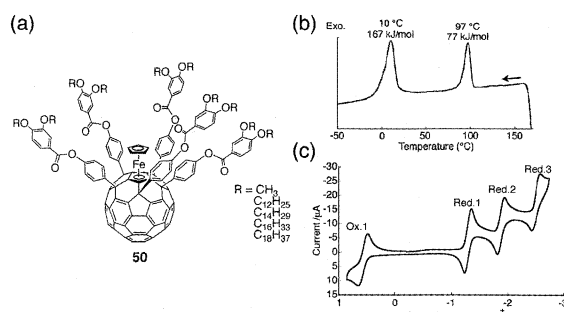


Fig. 11 Metal-containing shuttlecock-shaped liquid crystalline molecules.

おわりに

金属-フラーレン錯体は、それぞれに興味深い化学的性質を持つ原子・分子同士の複合体である。合成面での課題を解決することで、多種かつ大量の金属-フラーレン錯体を得ることができるようになった今、本格的な応用研究を行うことが可能となった。金属を電子供与体、フラーレンを電子受容体として用いた光駆動電荷分離機能、およびそれを活かした光電変換機能の研究が可能となった訳である。また、特異な立体空間と電子受容能を

もつ有機金属錯体を実現できることから、金属-フラーレン錯体の触媒機能も興味深い。ベルト型環状ベンゼノイドであるシクロフェナセンは初めて得られた新しい様式の π 電子共役系である。ポリアセン等、リボン型非環状ベンゼノイドが有機材料として有望視されているなか、シクロフェナセンは機能設計に新局面を拓くものと期待できる。材料開発には「分子設計」に加えて「固体状態制御」が必須の要素である。この観点から、シャトルコック分子を設計・合成することにより、フラーレン分子やその金属錯体を結晶中および液晶中で配列させる新手法を開発した。

本稿で述べた、金属-フラーレン錯体、環状共役系シクロフェナセン、シャトルコック分子のいずれの研究においても、構造研究と合成研究が車の両輪となってきた。構造研究は、合成研究の推進に多に貢献し、分子の機能の理解、さらには機能設計において、重要な役割を果たした。フラーレン誘導体の結晶構造解析においては、フラーレン誘導体がもつ曲面形状に由来する結晶性の低下、大きな π 電子共役系に由来する凝集、低い溶解度、結晶溶媒の取り込み、結晶の低秩序性、等の多数の問題点があり、これが研究者の研究意欲を殺いできた。我々は合成した化合物の構造解析にまず注力することによってこれらの問題点を様々な手段で解決した。すなわち、合成化学研究と構造化学研究を融合させることで、分子構造のみならず固体状態の構造の設計・制御を達成して、官能基化された炭素クラスター化合物群の今後の機能設計研究の礎を築くことができた。

謝 辞 本稿で述べた研究成果は、現在、北海道大学大学院理学研究科に所属する澤村正也教授との共同研究によって開始されたものであり、また、液晶に関する研究は東京大学大学院工学系研究科加藤隆史教授との共同研究の成果である。ここに謝意を表したい。また、文献記載の共同研究者の多大なる貢献に対し深謝する。

(2006年7月3日受理)

文 献

- (a) M. Sawamura, H. Iikura, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 12850 (1996); (b) H. Iikura, S. Mori, M. Sawamura, E. Nakamura, *J. Org. Chem.*, **62**, 7912 (1997); (c) M. Sawamura, H. Iikura, T. Ohama, U. E. Hackler, E. Nakamura, *J. Organomet. Chem.*, **599**, 32 (2000); (d) M. Sawamura, M. Toganoh, Y. Kuninobu, S. Kato, E. Nakamura, *Chem. Lett.*, **2000**, 270; (e) E. Nakamura, M. Sawamura, *Pure Appl. Chem.*, **73**, 355 (2001); (f) E. Nakamura, H. Isobe, *Acc. Chem. Res.*, **36**, 807 (2003)
- (a) A. H. H. Stephens, M. L. H. Green, *Adv. Inorg. Chem.*, **44**, 1 (1997); (b) A. L. Balch, M. M. Olmstead, *Chem. Rev.*, **98**, 2123 (1998)
- Y. Matsuo, E. Nakamura, *Organometallics*, **22**, 2554 (2003)
- (a) E. Nakamura, *Pure Appl. Chem.*, **75**, 427 (2003); (b) *idem.*, *J. Organomet. Chem.*, **689**, 4630 (2004); (c) M. Sawamura, Y. Kuninobu, M. Toganoh, Y. Matsuo, M. Yamanaka, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 9354 (2002); (d) M. Toganoh, Y. Matsuo, E. Nakamura, *ibid.*, **125**, 13974 (2003); (e) R. H. Herber, I. Nowik, Y. Matsuo, M. Toganoh, Y. Kuninobu, E. Nakamura, *Inorg. Chem.*, **44**, 5629 (2005); (f) Y. Matsuo, H. Isobe, T. Tanaka, Y. Murata, M. Murata, K. Komatsu, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 17148 (2005)
- Y. Matsuo, Y. Kuninobu, S. Ito, E. Nakamura, *Chem. Lett.*, **33**, 68 (2004)
- (a) M. Sawamura, Y. Kuninobu, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12407 (2000); (b) M. Toganoh, Y. Matsuo, E. Nakamura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 3530 (2003); (c) *idem.*, *J. Organomet. Chem.*, **683**, 295 (2003); (d) Y. Kuninobu, Y. Matsuo, M. Toganoh, M. Sawamura, E. Nakamura, *Organometallics*, **23**, 3259 (2004); (e) Y. Matsuo, A. Iwashita, E. Nakamura, *ibid.*, **24**, 89 (2005); (f) Y. Matsuo, E. Nakamura, *Inorg. Chim. Acta*, **359**, 1979 (2006)
- Y. Matsuo, Y. Mitani, Y.-W. Zhong, E. Nakamura, *Organometallics*, **25**, 2826 (2006)
- (a) Y. Matsuo, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8457 (2005); (b) I. Aprahamian, D. Eisenberg, R. E. Hoffman, T. Sternfeld, Y. Matsuo, E. A. Jackson, E. Nakamura, L. T. Scott, T. Sheradsky, M. Rabinovitz, *ibid.*, **127**, 9581 (2005); (c) Y. Matsuo, K. Tahara, E. Nakamura, *Chem. Lett.*, **34**, 1078 (2005)
- (a) R. Subramanian, K. M. Kadish, M. N. Vijayashree, X. Gao, M. T. Jones, M. D. Miller, K. L. Krause, T. Suenobu, S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem.*, **100**, 16327 (1996); (b) S. Fukuzumi, T. Suenobu, T. Hirasaka, R. Arakawa, K. M. Kadish, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 9220 (1998)
- H. Imahori, Y. Sakata, *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, 2445
- D. M. Guldi, G. M. A. Rahman, R. Marczyk, Y. Matsuo, M. Yamanaka, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 9420 (2006)
- R. Hamasaki, Y. Matsuo, E. Nakamura, *Chem. Lett.*, **33**, 328 (2004)
- Y.-W. Zhong, Y. Matsuo, E. Nakamura, *Org. Lett.*, **8**, 1463 (2006)
- Y. Matsuo, K. Tahara, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 7154 (2006)
- (a) E. Nakamura, K. Tahara, Y. Matsuo, M. Sawamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 2834 (2003); (b) Y. Matsuo, K. Tahara, M. Sawamura, E. Nakamura, *ibid.*, **126**, 8725 (2004); (c) Y. Matsuo, E. Nakamura, "Cyclophenacene Cut Out of Fullerene" in *Functional Organic Materials: Syntheses, Strategies and Applications* ed. by T. J. J. Müller, U. Bunz, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2006, pp 59-80
- G. Schick, M. Levitus, L. Kvetko, B. A. Johnson, I. Lamparth, R. Lunkwitz, B. Ma, S. I. Khan, M. A. Garcia-Garibay, Y. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3246 (1999)
- Y. Matsuo, K. Tahara, E. Nakamura, *Org. Lett.*, **5**, 3181 (2003)
- H. F. Bettinger, *Org. Lett.*, **6**, 731 (2004)
- (a) J. L. Ormsby, B. T. King, *J. Org. Chem.*, **69**, 4287 (2004); (b) Z. Zhou, M. Steigerwald, M. Hybertsen, L. Brus, R. A. Friesner, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 3597 (2004)
- (a) M. Sawamura, K. Kawai, Y. Matsuo, K. Kanie, T. Kato, E. Nakamura, *Nature*, **419**, 702 (2002); (b) Y. Matsuo, A. Muramatsu, R. Hamasaki, N. Mizoshita, T. Kato, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 432 (2004); (c) S. Okada, R. Arita, Y. Matsuo, E. Nakamura, A. Oshiyama, H. Aoki, *Chem. Phys. Lett.*, **399**, 157 (2004); (d) Y. Matsuo, A. Muramatsu, Y. Kamikawa, T. Kato, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 9586 (2006)
- (a) A.-M. Giroud-Godquin, P. M. Maitlis, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **30**, 375 (1991). (b) L. Oriol, J. L. Serrano, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 6618 (2005)
- (a) R. Deschenaux, M. Even, D. Guillon, *Chem. Commun.*, **1998**, 537; (b) M. Even, B. Heinrich, D. Guillon, D. M. Guldi,

- M. Prato, R. Deschenaux, *Chem. Eur. J.*, 7, 2595 (2001)
23) Y. Galyametdinov, V. Ksenofontov, A. Prosvirin, I. Ovchinnikov, G. Ivanova, P. Güttlich, W. Haase, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 4269 (2001)

PROFILE



松尾 豊 科学技術振興機構 ERATO 中村活性炭素クラスタープロジェクト・グループリーダー 博士(理学)
〔経歴〕2001年大阪大学大学院基礎工学研究科化学系専攻博士課程修了, 同年東京大学大学院理学系研究科助手, 2004年12月より現職。2005年度日本化学会進歩賞受賞。〔専門〕有機金属化学, 炭素クラスター科学。
〔連絡先〕e-mail: [REDACTED]



中村栄一 東京大学大学院理学系研究科化学専攻・教授 科学技術振興機構 ERATO 中村活性炭素クラスタープロジェクト・研究総括理学博士
〔経歴〕1978年東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻博士課程修了, 同年米国コロンビア大学化学科博士研究員(G. Stork 教授), 1980年東京工業大学理学部助手, 1984年同助教授, 1993年同教授を経て, 1995年より東京大学大学院理学系研究科教授。1984年日本化学会進歩賞, 1993年日本IBM賞, 2001年名古屋メダル, 2003年日本化学会賞, 2006年フンボルト賞受賞。〔専門〕物理有機化学。〔連絡先〕e-mail: [REDACTED]

化学者たちの感動の瞬間—興奮に満ちた51の発見物語

有機合成化学協会編 発行・発売 化学同人
B5変型・約250頁・定価2,940円

本書は2000年の有機合成化学協会誌5月号『21世紀へ伝える有機合成化学—私の感動, 興奮の瞬間』をベースに新たな執筆者を加え, 内容も新たにして単行本としてまとめたもので, 有機合成化学協会出版委員会企画による第2弾として刊行されました。

51人の執筆者は, いずれも有機合成化学関連のさまざまな研究分野で優れた成果を挙げられた方々, および現在も研究の第一線で活躍中の研究者です。構成は第1部「有機反応・合成編」, 第2部「天然物合成編」となっており, “発見の感動”, “成功の喜び”などの体験や日頃の思いが物語風に語られています。随所に研究秘話が盛り込まれ, また執筆者から, 研究者や化学を目指す方に向けて研究を成功に導くメッセージが添えられています。

会員の皆様には2,400円(送料込み)の特別価格で提供いたします。

本会ホームページ(<http://wwwsoc.nii.ac.jp/ssocj/>)からお申し込み下さい。