

平成22年5月10日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）

研究期間：2008～2009

課題番号：20850025

研究課題名（和文） 新規構造をもつフラーレン液晶と、その電荷移動錯体の合成

研究課題名（英文） Synthesis of novel fullerene liquid crystals and their charge-transfer derivatives

研究代表者

伊熊 直彦

大阪大学・工学研究科・助教

研究者番号：70505990

研究成果の概要（和文）：

本研究では外場応答性を向上させるため、メソゲン基とフラーレンが隣接したフラーレン液晶の合成を(1)ロジウム触媒反応 (2)1,3 双極子付加反応 (3)フレロイドに対するディールス・アルダー反応 (4)酸化フラーレンに対するフリーデルクラフツ反応により行った。(1), (2)の方法では液晶分子は得られなかったが、(4)の方法で得られた分子には液晶と思われる相転移構造が観察された。(3)については、ジェンの構造により反応性と選択性が大きく変化した。

研究成果の概要（英文）：

To obtain novel fullerene liquid crystals, several fullerene derivatives has been synthesized via four reaction pathways; (i) Rh-catalytic hydroarylation, (ii) 1,3-dipolar cycloaddition, (iii) Diels-Alder reaction of fulleroid, and (iv) Friedel-Crafts arylation of fullerene oxide. The thermal analysis of the product from the (iv) pathway indicated some mesomorphic phase transition.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,320,000	396,000	1,716,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,520,000	756,000	3,276,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学/機能材料・デバイス (4801)

キーワード：自己組織化/電気・電子デバイス/フラーレン/液晶

1. 研究開始当初の背景

フラーレンとは、1985年にその構造が報告されて以来、さまざまな機能材料への応用が検討されてきた。フラーレンの特徴として、そのひずんだπ共役系により電子受容性を有

し、電子移動が容易におこる事があげられる。この特性により、電荷移動錯体やn型の有機半導体や太陽電池への応用も盛んに研究されている。

有機半導体の大きな利点として、溶媒に溶

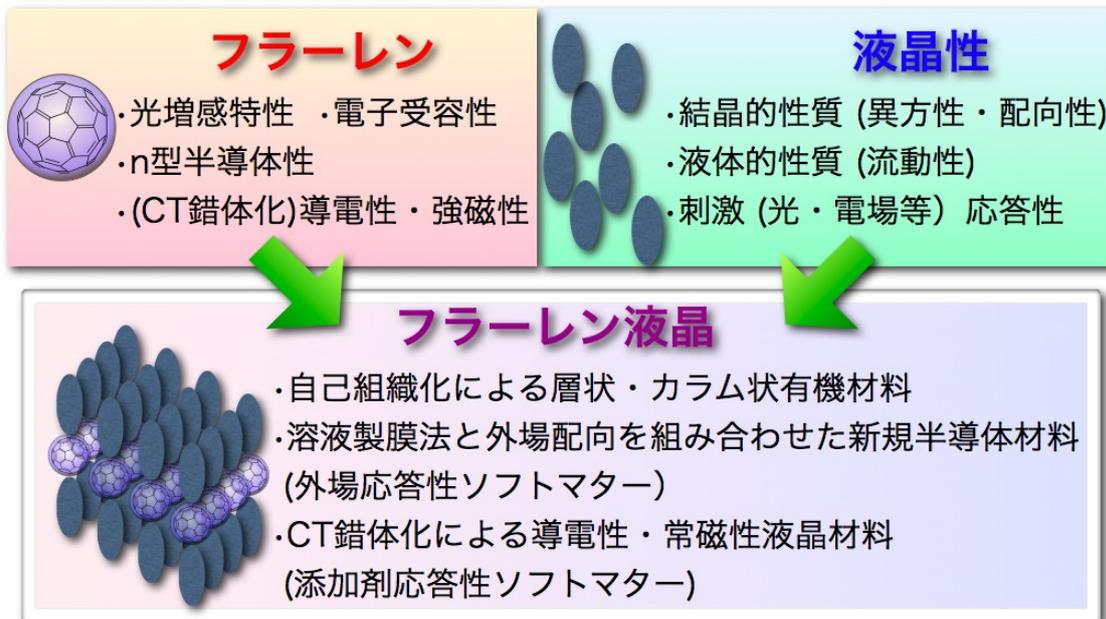


図1 本研究の目的

解後基盤に塗布することで簡便に素子形成ができることあげられる。 C_{60} 分子は溶媒への溶解性が低いため、1,3-双極子付加反応などにより置換基を導入したPCBM等に誘導し、溶媒への溶解性を向上させている。ところが、塗布によって形成された薄膜において分子はばらばらに配向しているため、移動度が低いという欠点がある。

C_{60} 誘導体に規則性を持たせる方法の一つとして、液晶化が注目されている。液晶とは、結晶と液体の中間的な状態であり、結晶の配向性・異方性と液体の流動性を合わせ持っている。フラーレンと液晶性を組み合わせることで、所望の配列構造を持つフラーレン集合体を得ることが可能になり、さらに外部電場によりフラーレンの配向を制御できるのでその半導体特性の向上が期待できる。ところが、最近フラーレン液晶の半導体特性が報告されたものの((a) T. Nakanishi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9236. (b) T. Aida *et al.*, *ibid.* **2008**, *130*, 8886.), そのキャリア移動度はまだ単結晶性有機半導体には及ばず、さらなる自己集合性の向上が望まれる。

2. 研究の目的

上記の背景を出発点とし、本研究ではフラーレンの物性を液晶化によって集合化させ、光や外場によって物性を制御することにより

新規の材料への展開を目的とした(図1)。ところが、既存のフラーレン液晶分子の大多数はフラーレンとメソゲン基(芳香環やエステルをいくつか含む液晶性を示しやすい部位)がフレキシブルに連結されている場合が多く、メソゲン基の数や配置によって相転移はあまり変化しない。また、電場を印加してもメソゲン部のみ再配向する可能性が高く、ナノ構造の外場制御が困難と考えられる。そこで本研究では、1,3-双極子付加反応や触媒的ヒドロアリアル付加反応を駆使し、フラーレンとメソゲン基を剛直に連結させることで、メソゲン基の数や配置により液晶構造がどう変化するかを評価する。具体的には、棒状

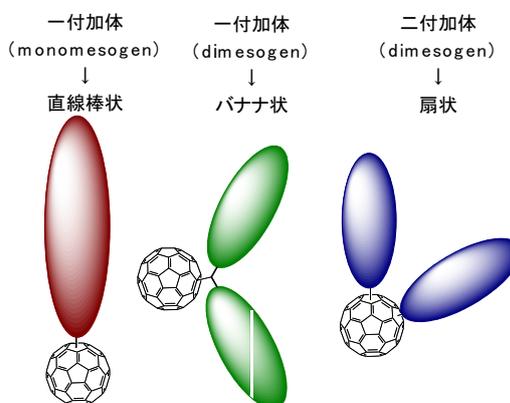


図2 本研究の目指す液晶分子構造

一付加体、バナナ型一付加体、扇形二付加体の分子を合成し、その構造と相転移挙動の関係を考察した(図2)。さらに、TDAE等のドナー性分子と混合することで電荷移動錯体液晶の合成も検討した。

3. 研究の方法

(1) 触媒的ヒドロアリール化反応を利用した液晶分子の合成

既存のフラーレン液晶は、五付加体液晶を除けば、ほとんどの分子においてプラトー反応やビンゲル反応を用いてフラーレンにメソゲン部を一付加させたものが大半である。しかし、これらの反応は多付加体が生成し、選択的に一付加体を得ることは難しい。本研究では、ロジウム触媒により芳香族を選択的にフラーレンに一付加させる反応(K. Itami *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8080)に着目し、本法により棒状一付加体フラーレン液晶 **2** を高選択的に合成する方法を試みた(図3)。

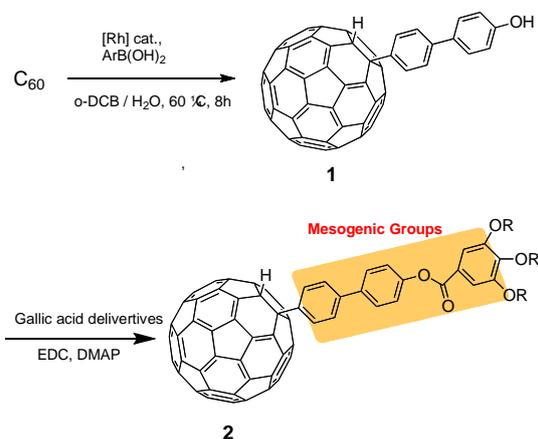


図3

(2) フレロイドを利用したバナナ型液晶分子の合成

フレロイドは、ジアゾアルカンから誘導される[5,6]結合が開環したフラーレン化合物である。芳香族置換基の導入が可能であり、また[6,6]位に架橋したメタノフラーレンへの光・熱による転移が可能である。もしメソゲン基が二つ導入されたフレロイドで液晶分子を得ることができれば、近年注目されているバナナ型液晶相が発現する可能性がある上、メタノフラーレンへの転移を利用した相変化が可能になるかもしれない。本研究では、メトキシフェニル基を二つ有するジアゾアルカンとフラーレンを1,3-双極子環化付加反応させ、脱保護により **3** を得て、エステル化反応により液晶性分子 **4** が得られるかどうかを試みた(図4)。

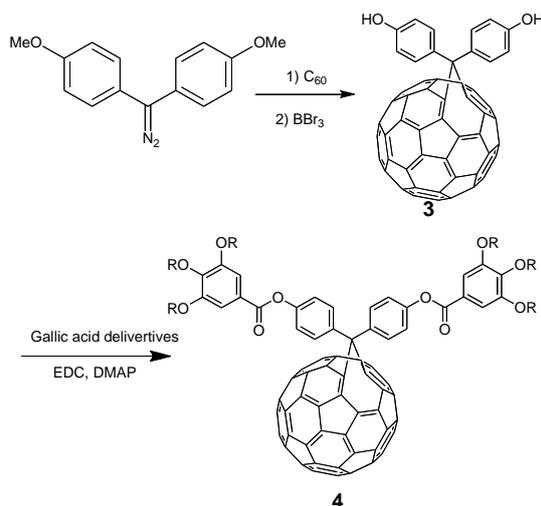


図4

(3) フレロイドへのディールス・アルダー反応を利用した液晶分子の合成

フラーレンに対する反応は一般に選択性が悪く、特に二付加体は多くの異性体が生成してしまうため、これまでにフラーレンに二つのメソゲン置換基を別個に導入した液晶はほとんど合成されていない。ところが、本研究の前項で合成したフレロイドは、橋頭部(anti-Bredt olefin, 図5の赤丸で示した部位)に二つのねじれた二重結合を有しており、反応の選択性が高い可能性がある。ゆえに、フレロイドを出発物質にすれば、橋頭部を挟んだ二カ所にメソゲン基が付加した扇状液晶分子を高選択的に得られる可能性が高い(図5)が、フレロイドの反応選択性は未解明な部分が多い。

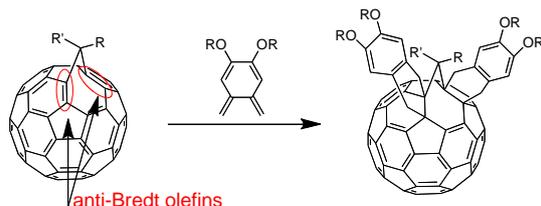


図5

そこで本研究では予備的実験として、フレロイドと種々のジエンをDiels-Alder反応させ、その反応選択性を評価した。また、フレロイド橋頭位の置換基(R, R')の反応へ及ぼす影響についても考察した。

(4) 酸化フラーレンへのフリーデル・クラフツ反応を利用した液晶分子の合成

前項3において予想外の結果(研究成果4の3項参照)が見られ、二付加のフラーレン液晶

の合成に時間がかかると予想されたので、酸化フラーレンを出発物質とした二付加体液晶分子の合成も平行して行った。酸化フラーレンは、6,6結合にエポキシ架橋酸素を有する分子だが、ルイス酸触媒下フリーデル・クラフツ反応をさせると、フラーレンの1,4-位に芳香族が選択的に二付加することが報告されている (Y. Tajima, *et al.*, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3202.)。本研究では、本法によりアニソールを1,4-位に選択的に二付加させ、脱保護後エステル化をすることにより扇状フラーレン液晶の合成を試みた (図6)。

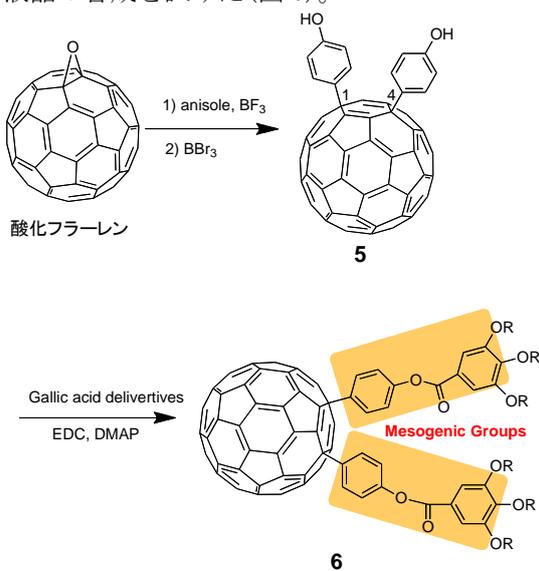


図6

4. 研究成果

(1) 触媒的ヒドロアリール化反応を利用した液晶分子の合成

水酸基を有する芳香族化合物をそのまま反応させると収率が低かったが、水酸基を *tert*-butyldimethylsilyl 基 (TBDMS 基) で保護したアリールボロン酸を反応させると高収率で得られた。一般に TBDMS 基は tetrabutylammonium fluoride (TBAF) で脱保護するが、本研究では不溶性不純物が生成しうまく脱保護できなかった。これは、1のフラーレン上に有する酸性の水素が、塩基性を有するフッ素イオンで引き抜かれる副反応が生じたのが原因と考えられる。そこで、酸性の脱保護剤である *p*-トルエンスルホン酸を使用したところ、良好な収率で1を得ることができた。

続いて、アルコキシ側鎖を有する没食子酸誘導体と1を、縮合剤 EDC 存在下で反応させたところ、エステル製化合物2を得ることができた。この化合物を示差走査熱量分析 (DSC) と偏光顕微鏡観察を行ったところ、液晶相を観察することができなかった。フラーレンとメソゲン基が剛直に結合しているた

め、メソゲン基の効果をフラーレンが打ち消してしまったのが原因と考えられる。

(2) フレロイドを利用したバナナ型液晶分子の合成

前駆体である水酸基を有するフレロイド3の合成は、論文 (F. Wudl *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10656.) にしたがって行った。ところが、メトキシ基を脱保護するのが難しく、高温条件が必要であった。高温でフレロイドはメタノフラーレンへ転移してしまうので、実際3はメタノフラーレン7に転移している可能性が高い (図7)。7に対するメソゲン基の導入は EDC により行い、8を得ることができたが、DSC と偏光顕微鏡観察においては液晶性を示さなかった。

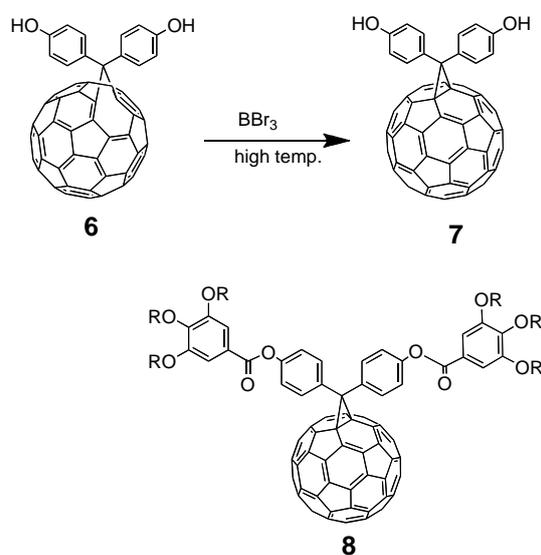


図7

8が液晶性を示さなかった理由を考察するため、分子軌道計算を行ったところ、二つのメソゲン基の角度が110度から120度と、バナナ型液晶としては狭すぎたのが原因であると考えられる (図8)。

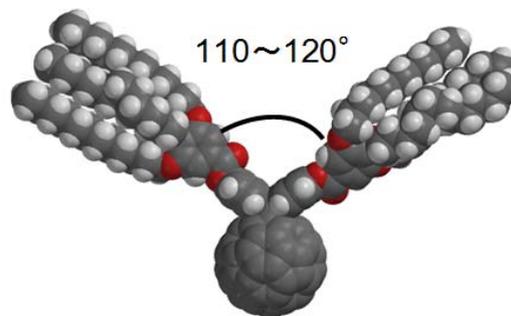


図8 分子軌道計算 (PM3) による8の分子構造

(3) フレロイドへのディールス・アルダー反応を利用した液晶分子の合成

液晶性置換基導入の先行実験として、シアノ基を有するフレロイドと2,3-ジメチルブタジエンとのディールス・アルダー反応を行った。その結果、HPLCでは一本の生成物が観察された。生成物のNMRを測定したところ、橋頭位の水素とブタジエン由来の水素との間でNOE相関が観測された(図9 a)。以上の結果から、ジエンは橋頭位に選択的に反応したと考えられる。反応速度を求めたところ、 C_{60} の反応に比べ大きな反応速度定数が得られ、橋頭位の二重結合の高反応性を示唆した。ところが、環状のシクロペンタジエンを反応させたところ、複数の生成物ピークが得られ、反応の選択性が得られなかった(図9 b)。また、橋頭位に嵩高い置換基を導入した10では、2,3-ジメチルブタジエンでも反応の選択性が低下し、反応速度も C_{60} と比べ遅くなっていることが判明した(図9 c)。これは、立体障害が橋頭位との反応を阻害したことが原因と考えられる。

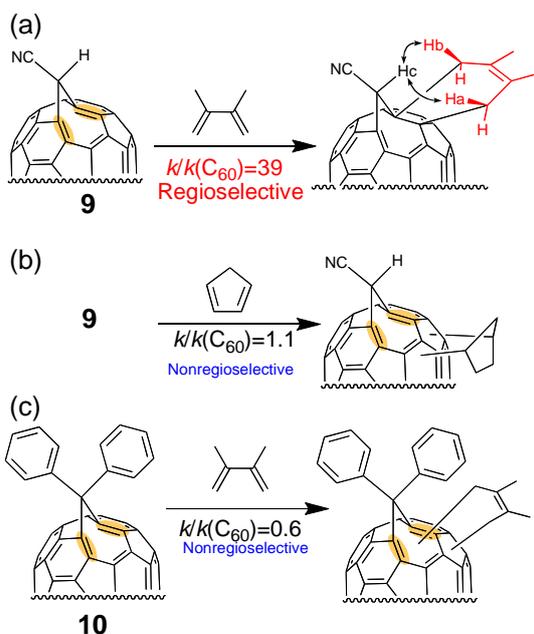


図9

ジエンによって反応の選択性が大きく変化した理由を考察するため、分子軌道計算により遷移状態の分子構造を求めた(図10)。その結果、シクロペンタジエンと9の遷移状態は一般的なDiels-Alder反応とは異なる不均一な遷移構造が得られた(a)。これは、橋頭位の二重結合の軌道は大きくねじれているため、剛直な環状ジエンではそれによく追従できる遷移状態をとるのが困難であることを示唆している。一方、2,3-ジメチルブタジエンでは均一な遷移状態が得られ(b)、ジエ

ンが橋頭二重結合のねじれによく追従しできることを示唆している(c)。

anti-Bredt オレフィンにおける橋頭位の反応性の高さは一般的に知られており、どのようなジエンにおいても選択的に付加するだろうと予想していたが、実際はジエンによって反応性と選択性が変化するため、液晶性置換基の導入にはさらなる反応条件の検討が必要と思われる。本研究で得られた知見はフラーレンの反応化学的に意義があると思われるので、論文を *Org. Biomol. Chem.* 誌に投稿し、受理された(雑誌論文の1)。

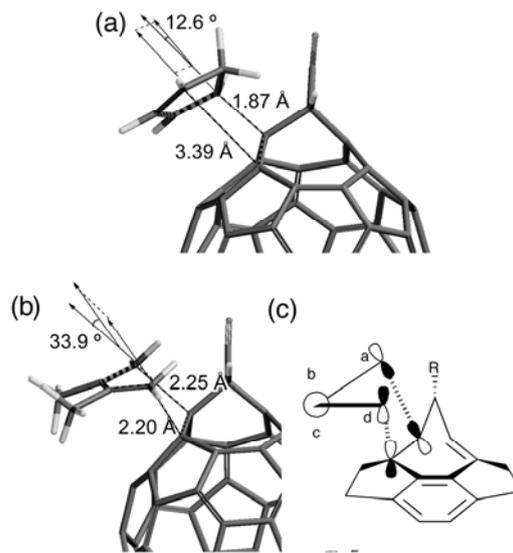


図10 PM3 計算により求めた9の遷移構造

(4) 酸化フラーレンへのフリーデル・クラフツ反応を利用した液晶分子の合成

酸化フラーレンとアニソールのフリーデル・クラフツ反応は、ほぼ論文通りの結果が得られた。 BBr_3 で脱保護し、エステル化したところ、6を得ることができた。

6のDSC測定、偏光顕微鏡観察を行ったところ、温度幅は狭いものの液晶相と見られる複数の相転移ピーク(図11)と光学組織(図12)が観察された。今後この液晶相の詳細な分析を行い、論文投稿を行う予定である。

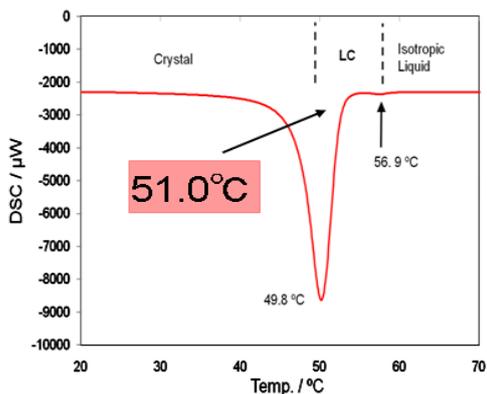


図 11 6 の DSC

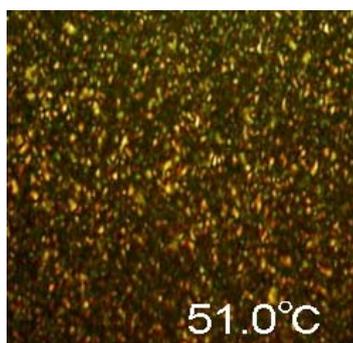


図 12 6 の偏光顕微鏡光学組織

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- 1) Naohiko Ikuma, Yasunori Susami, Takumi Oshima, “Kinetics and Regioselectivity in Diels-Alder Reaction of Fullerenes vs Methanofullerene and C₆₀”, *Org. Biomol. Chem.*, **2010**, *8*, 1394-1398. (査読有り)

[学会発表] (計 3 件)

- 1) Naohiko Ikuma, Yasunori Susami, Ken Kokubo, Takumi Oshima, “Kinetics and Regioselectivity in Diels-Alder Reaction of Fulleroid”, the 11th International KYOTO conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-11), 2009 年 11 月 12 日
- 2) 住岡慧子、伊熊直彦、小久保研、大島巧、「フレロイドの酸化反応における速度論的研究」、日本化学会第 90 回春季年会、2010 年 3 月 28 日
- 3) 田中伸英、伊熊直彦、小久保研、大島巧、「フレロイド、メタノフラーレン及びアザフレロイドと各種ジエンとの Diels-Alder 反応における速度論的研究」、日本化学会第 90 回春季年会、2010 年 3 月 28 日

[その他]

ホームページ等

大島研ホームページ

<http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~oshima-lab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊熊 直彦 (NAOHIKO IKUMA)
大阪大学・工学研究科・助教
研究者番号：70505990

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

大島 巧 (TAKUMI OSHIMA)
大阪大学・工学研究科・教授
研究者番号：40107082

小久保 研 (KEN KOKUBO)

大阪大学・工学研究科・講師
研究者番号：20304008