

平成22年6月25日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2008～2009

課題番号：20750099

研究課題名 (和文) フラーレン様巨大炭素ケージの超分子化学的構築と応用

研究課題名 (英文) Construction of Fullerene-like Extra Large Carbon Cages in a Supramolecular Fashion and Its Application

研究代表者

田代 健太郎 (TASHIRO KENTARO)

独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・MANA 研究者

研究者番号：40332598

研究成果の概要 (和文)：お椀型の非平面π共役系を有するコラニュレンの集積化について、種々の周辺置換基を有する誘導体を用いて検討した。金とコラニュレン周辺置換基中の多数のチオエーテル部位との多価の相互作用により、金ナノパーティクル表面をコラニュレンのケージで被覆することが可能であった。ドデカンチオールで表面修飾した同じサイズの金ナノパーティクルと比べ、コラニュレンで覆ったパーティクルの SHG が8倍程度増強されることを見出した。また、周辺置換基の適切な選択により、液晶性を示すコラニュレンを初めて作製し、その電場配向能を明らかにした。

研究成果の概要 (英文)：Assembly of corannulene with a bowl shaped nonplanar π-conjugated system was investigated by using its various derivatives bearing multiple peripheral substituents. Gold nanoparticles wrapped with a carbon cage composed of corannulene moieties were constructed by using the attractive multivalent interaction between gold and multiple thioether parts in the peripheral substituents of the corannulene core. SHG signals of such corannulene-attached gold nanoparticles were ~8 times more intense than those of alkanethiol modified gold nanoparticles of the same size. Inspired by the accidental observation that a newly synthesized corannulene derivative shows a mesomorphic behavior, design of the first example of liquid crystalline corannulene as well as its macroscopic alignment in response to the application of electric field was also achieved. These findings contribute the development of materials science of corannulene.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：コラニュレン・金ナノパーティクル・自己組織化・液晶

1. 研究開始当初の背景

お椀型の非平面パイ共役系を有するコラニュレンは、特にフラーレンの部分構造に相当することから興味を集め、主として誘導体の合成とその分子物性の検討がなされていた。しかし、コラニュレンの集積化と材料化学への展開はほとんど未開拓であり、精力的な取り組みによる新しい分野の開拓が期待されていた。

2. 研究の目的

「パイ共役系を有する球状の炭素ケージ」はフラーレンの構造的な著しい特徴であり、その特異な性質の源になっていると考えられる。このような観点から、フラーレンと類似した「パイ共役系を有する球状の炭素ケージ」の構築は、新しい機能物質創出につながる興味深い取り組みである。本研究では、フラーレンの部分構造であるコラニュレンをビルディングユニットとして用い、その集積化を検討した。特にフラーレンと類似構造を有する巨大な炭素ケージの構築と特徴的な物性の探索を重点的に行った。また、研究過程で偶然見出した液晶性コラニュレンについても検討を行い、電場配向性という興味深い特性を見出した。

3. 研究の方法

種々の周辺置換基を有するコラニュレン誘導体を合成し、金ナノパーティクルを鋳型とする集積化や更なる相互作用部位の導入による構造安定化という手法で、コラニュレンの集積化した巨大な炭素ケージの構築し、特徴的な性質の探索を行った。あわせて、合成したコラニュレン誘導体自身の自己集合化能についても、特に液晶性の発現という観点から検討を行った。

4. 研究成果

(1) コラニュレン被覆金ナノパーティクルの作製

フラーレンの部分構造を有するコラニュレン骨格の周囲に 10 本のチオエーテル基を導入した誘導体を作製し、これを金イオンの還元時に共存させ、金ナノパーティクル表面へのコラニュレンの導入を試みたところ、GPC で精製可能な安定性を持つ金ナノパーティクルが得られることが分かった。TEM 観察から粒径は 2 nm 前後と見積もられ、コラニュレン誘導体を無添加の場合と比べて粒径分布が狭いことが分かった。さらに、GPC で精製後の金ナノパーティクルの $^1\text{H NMR}$ 測定を行ったところ、コラニュレン由来のシグナルが観測され、コラニュレンが金ナノパーティクル上に存在していることが確かめられた。

コラニュレン無添加、同様の条件で作製し

た金ナノパーティクルは次第に不可逆的に凝集するのに対し、コラニュレン存在下で得られた金ナノパーティクルは室温では安定であり、3ヶ月経過してもパーティクル同士の凝集は観測されなかった。単発のチオエーテルと金の相互作用は一般に弱いことから、本系では 10 個のチオエーテル部位が金表面に接触することで安定な複合体を形成していることが示唆される。実際、コラニュレンが face-on で金ナノパーティクルを被覆していると仮定して算出した有機部位の重量%と TGA から得られた質量減少値は良好一致を示した。

(2) コラニュレンケージの安定化

以上の結果を踏まえ、側鎖末端に二重結合を有する類似のコラニュレン誘導体を作成し、同様の条件下金ナノパーティクルの作成を行い、メタセシスによる炭素ケージの固定化を試みた。しかし、この誘導体を用いた系では、コラニュレンは金ナノパーティクル上に導入されないことが分かった。反応系から回収した誘導体の二重結合部位が別の構造に変化している(詳細は不明)ことが $^1\text{H NMR}$ 測定により示唆され、このアプローチは困難であると判断した。

そこで、水素結合によるケージ構造の安定化を目的として、側鎖にアミド部位を導入したコラニュレン誘導体を新たに合成した。その際、従来知られていた条件では反応性が悪かったので、より効率的な反応条件を開拓した。このコラニュレンで被覆された金ナノパーティクルの作製を行ったところ、水素結合能のない類似のコラニュレンを用いて作製した金ナノパーティクルとほぼ同様のサイズを持つ複合体の構築が可能であった。両者の熱的安定性について比較検討したところ、水素結合能の無いレファレンスハイブリッドがトルエン中 $50\text{ }^\circ\text{C}$ においては3時間で凝集を引き起こすのに対し、アミド部位を有するコラニュレンで被覆した金ナノパーティクルは同条件下一日たっても凝集せず、期待した安定性の向上が達成されていることを示した。

(3) コラニュレンケージ被覆による非線形光学特性の増大

コラニュレンで被覆した金ナノパーティクルは、コラニュレンのパイ電子系による金ナノパーティクルの電子的性質への摂動が期待され、興味深い。そこで、得られた複合体の非線形光学特性をサイズのほぼ等しく、ドデカンチオールで被覆した金ナノパーティクルと比較したところ、コラニュレンで被覆した金ナノパーティクルはドデカンチオールで被覆したパーティクルと比べ SHG 強度が約 8 倍増大することが分かった。金ナノ

パーティクルと複合化していないコラニユレン単独では同じ測定条件下 SHG シグナル不活性であることから、コラニユレンのパイ系による摂動が金ナノパーティクルの表面電子状態を大きく変化させている可能性が示唆される。

(4) 世界で初めての液晶性コラニユレンの設計

コラニユレンケージの安定化の目的で先に設計したアミドを有するコラニユレン誘導体の熱挙動を DSC や偏光顕微鏡を用いて検討する過程で、化合物が中間相を有することを偶然見出した。中間相の存在する温度領域が狭く (6 °C)、降温過程でのみ観測されたことから、明確な液晶相を有する誘導体の設計を検討した。流動性の向上を意図して側鎖に長鎖アルキル基で修飾した没食子酸エステルをアミド部位とともに導入した新規コラニユレン誘導体を合成したところ、室温を含む広い温度範囲 (降温時 148 から -14 °C) で液晶性を示す化合物となることを見出した。偏光顕微鏡観察下、ファンテクスチャーが得られたこと、シンクロトン放射光を用いた XRD 測定によって (100)、(110)、および (200) に帰属できる反射が観測されたことから、得られた液晶相がヘキサゴナルカラムナー構造 ($d=28.3 \text{ \AA}$) を有していることが明らかとなった。カラムの半径と分子サイズの比較検討、およびアミド部位の IR 吸収波長の温度依存性から、液晶相では分子間の水素結合によりコラニユレン部位がカラム状にスタックしていることが示唆された。平面パイ共役系分子が容易にスタックしてカラム状集積構造を取りやすいのに対して、非平面パイ共役系を有するコラニユレンのカラム状集積構造はエネルギー的により不安定であり、これまで事例は結晶系で数個を数えるのみであった。本系では分子間の水素結合を用いてカラム状集積構造の安定化を行い、結晶よりも動的である液晶状態においてもカラム構造の保持が可能となったものと理解できる。

(5) 液晶性コラニユレンの電場配向

平面パイ共役系分子からなるカラム状集積構造とは異なり、非平面パイ共役系を有するコラニユレンの積層カラムは非平面性に由来するダイポールを有している。ダイポールの方向はコラニユレン骨格のフリッピングにより反転するため、外部電場に対する液晶性コラニユレンの応答性に興味を持たれる。このような観点からの検討を行ったところ、液晶相においてコラニユレンカラムの配向方向が電場に応答し、印可方向に対して平行に配向することが分かった。すなわち、二枚の ITO 電極に挟んだ試料を電極方向から偏

光顕微鏡で観察したところ、非配向の液晶相において観測されるテクスチャーが 125 °C において 15 V/ μm の交流電場の印可により次第に消失し、ホメオトロピック配向、つまりカラムが電極と垂直方向に配向することが示された。平面パイ共役系分子を含めて、電場配向可能なカラムナー液晶の例はきわめて限られており、本検討で見いだされたコラニユレン液晶の電場配向能は液晶材料の設計に大きなインパクトを与えるものと期待される。

(6) 液晶性コラニユレンの強誘電性の検討

前項で述べたように、コラニユレンカラムは強誘電性の発現に魅力的な著しい構造的特徴を有している。そこで、本研究で見出した「電場配向可能なカラムナー液晶性コラニユレン」が、強誘電性を示すはじめてのディスコティック液晶材料となる可能性を検討した。電場配向を施したコラニユレン液晶について、その誘電緩和挙動や非線形光学特性の評価を行い、材料中における自発的な分極の有無および印可電場の反転による分極方向の反転の可能性を探った。その結果、印可電場に対する分極の応答は確認されたものの、その原因がコラニユレン環のフリッピングに由来するのか、あるいはアミド部位由来の応答であるかの識別は残念ながら現時点では困難であり、その検討は今後の課題として残った。

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)

Daigo Miyajima, Kentaro Tashiro, Fumito Araoka, Hideo Takezoe, Jungeun Kim, Kenichi Kato, Masaki Takata, Takuzo Aida, Liquid Crystalline Corannulene Responsive to Electric Field, *Journal of the American Chemical Society*, 査読有 2009, 131, 44-45.

[学会発表] (計 2 件)

- ① Kentaro Tashiro, International Symposium for Young Organic Chemists, 2009, 3, 6, 茨城県つくば市 Controlled Self-Assembly of π -Electronic Moieties for Materials Engineering
- ② 宮島大吾, 第 56 回応用物理学関係連合講演会, 2009, 4, 2, 茨城県つくば市 ディスコティックカラムナー液晶の電場配向

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田代 健太郎 (TASHIRO KENTARO)
独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナ
ノアーキテクトゥクス研究拠点・MANA 研究
者
研究者番号：40332598

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし