

## 論文内容の要旨

論文題目 有機および有機金属フラーレンをメソゲンとする液晶の研究

### Study on Organo- and Organometallic Fullerene Derivatives as Liquid Crystalline Materials

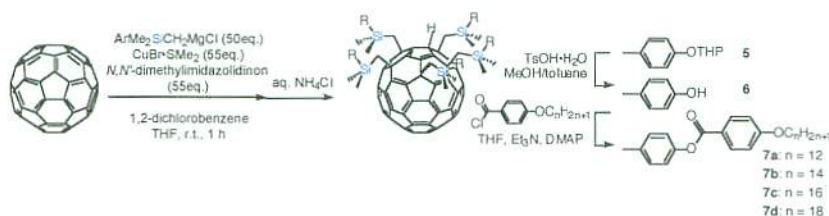
氏名 村松彩子

フラーレンの電子的、光学的な優れた特性の多くは、近接する分子との電子の授受を通して発現する。そのため、フラーレンを基盤とする機能性材料の設計では、ドナーあるいはアクセプターとなるユニットとフラーレンの位置関係の制御が鍵となる。有機溶媒に難溶で良質の結晶を得ることが困難なフラーレンを、大容積に渡って秩序正しく配列するためには、液晶などの中間相の利用が有効である。これまでもフラーレンを含む液晶分子が合成されてきたが、その多くはメソゲンとして知られる環状有機基の自己組織化によって単純な層構造を形成するものであり、分子配列の設計、制御は困難であった。最近、中村らによって、円錐型に配置したアリアル基によるフラーレン骨格の認識を利用した柱状液晶が報告された。本論分では、フラーレンと芳香族基、あるいはフラーレン同士の相互作用に基づく自己組織化に着目し、有機および有機金属フラーレンを基板とする液晶分子の合成と性質を検討した。

第一章では、液晶性フラーレン誘導体のこれまでの研究例と、その問題点について論じた。また、フラーレン骨格をメソゲンとして利用することで液晶相を実現するという、本研究の目的を明らかにした。

第二章では、シャトルコック型の分子設計に基づく液晶分子の合成を行なった。[60]フラーレンを頂点とするシャトルコック型分子  $C_{60}Ar_5H$  (1:  $Ar = C_6H_4-Ph-4$ , 2:  $Ar = C_6H_4-\{OCO-C_6H_3-(OC_{12}H_{25})_2-3,4\}-4$ )は結晶中あるいは液晶中で head-to-tail に重なり、極性

カラムを形成する。しかしながらこれらの分子は、フラーレン骨格に直接嵩高いアリール基が結合しているため空孔が狭く、スタック構造がタイトであり、カラム構造の柔軟性が乏しかった。筆者は、空孔の底部の立体障害を軽減しすることで、より安定なカラム構造をもつ液晶が実現すると考え、カップ型の空孔を有するシャトルコック分子  $C_{60}(CH_2SiMe_2Ar)_5H$  (**3**: Ar = Ph, **4**: Ar =  $C_6H_4$ -Ph-4) を設計した。結晶性分子 **3** および **4** の X 線結晶構造解析から、この分子がシャトルコック型の形状を持ち、従来のシャトルコック型分子 **1** と同様に head-to-tail にスタックしていることを確認した。つづいて、この新しいシャトルコック型分子に長鎖アルキル基を導入し、流動性を持たせることで液晶へと展開した。[60]フラーレンと有機銅試薬の反応により THP 保護された 4-ヒドロキシフェニル基を有する化合物 **5** を合成し、脱保護によって **6** を得た。これに長鎖アルコキシル基を有するベンゾイルクロライドをアミンの存在下作用させたところ、5 本の長鎖アルキル基を有するシャトルコック分子 **7a-d** が得られた。



スキーム 1 シャトルコック型液晶分子の合成

これらのシャトルコック分子の偏光顕微鏡観察では、中間相の存在を示す複屈折が観測された。示差走査熱分析測定では、ガラス状固体から液晶（ガラス転移点）、液晶から等方相（透明点）への二つの転移が観測された（表 1）。透明点は熱運動によってカラム構造が保てなくなる温度に対応し、アルキル鎖の長さに依らずほぼ一定である。この透明点はアリール五重付加型シャトルコック分子 **2** に比べ約  $40^\circ\text{C}$  高く、期待されたようにカラム構造がより安定になったことが確かめられた。小角 X 線回折測定より、中間相は **2** と同様にカラムナーヘキサゴナル( $\text{Col}_h$ )相であることがわかった。カラム内の分子間距離は  $12.9 \text{ \AA}$  と **2** に比べ約  $1.4 \text{ \AA}$  小さく、この点からも当初の設計が有効であったことが示された。

表 1 液晶分子 **5a-d** の相転移（昇温過程）

化合物	転移	T/ $^\circ\text{C}$ ( $\Delta H/\text{kJmol}^{-1}$ )
7a	G- $\text{Col}_h$	2.2
	$\text{Col}_h$ -Iso.	186.6 (27.4)
7b	G- $\text{Col}_h$	10.1
	$\text{Col}_h$ -Iso.	175.9 (28.2)
7c	G- $\text{Col}_h$	18.2
	$\text{Col}_h$ -Iso.	181.6 (31.3)
7d	G- $\text{Col}_h$	35.4
	$\text{Col}_h$ -Iso.	185.7 (34.5)

G: ガラス状固体,  $\text{Col}_h$ : ヘキサゴナルカラムナ一相, Iso: 等方性液体

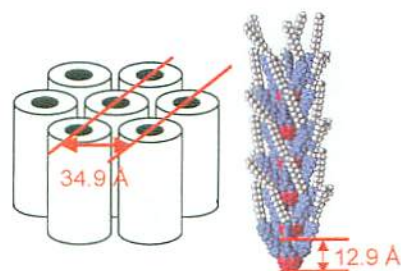
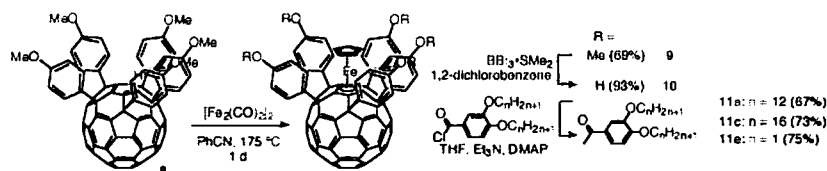


図 1 シャトルコック型液晶の構造

第三章では、フラーレン-遷移金属複合体の示す柱状液晶について述べた。金属の酸化、還元状態を制御することで物性の切り替えや、有機基の導入ではなしえない炭素クラスターの電子的なチューニングを行なうことができる。そのため、フラーレン-金属複合体を秩序高く配列することで、磁性、導電性などの新しい機能の発現が期待される。五重付加型フラーレンはフラーレン骨格上にシクロペンタジエン構造を持ち、熱的、化学的に安定な種々の錯体を形成する。シャトルコック型分子にフラーレンとヒューズしたフェロセン構造（バッキーフェロセン）を導入し、その液晶性を検討した。

五重付加型フラーレン  $C_{60}(C_6H_4OMe)_5H$  (8)をベンゾニトリル中 $[CpFe(CO)_2]_2$ と加熱し、バッキーフェロセン  $CpFe[C_{60}(C_6H_4OMe)_5]$  (9)を得た。続く脱保護によって得られたフェノール誘導体(10)のエステル化によって長鎖アルキル基を導入した。X線結晶構造解析により、化合物 11e は結晶中で head-to-tail に重なりカラムを形成していることが分かった。



スキーム1 含金属シャトルコック型液晶の合成

化合物 11c は室温を含む広い温度範囲で液晶となった。X線回折測定では  $2.30^\circ$  ( $38.3 \text{ \AA}$ , I),  $4.64^\circ$  ( $19.03 \text{ \AA}$ , II),  $4.85^\circ$  ( $18.2 \text{ \AA}$ , III)に強い反射が観測された。このうち III は 11a の結晶中のスタックした 2 分子の距離 ( $18.7 \text{ \AA}$ ) にほぼ等しく、カラム内の分子間距離に相当する。この距離は 2 に比べ  $4.4 \text{ \AA}$  長く、フラーレンコアの間に CpFe 部位が挿入したために分子のスタックが浅くなったことがわかる。

サイクリックボルタモグラム (CV) の測定により、11b は電気化学的に酸化され安定なフェロセニウムカチオンを生じることが確かめられた。還元側では可逆な 3 電子還元が観測された。これらの酸化還元電位はバッキーフェロセン  $CpFe[C_{60}Ph_5]$  とほぼ等しく、エス

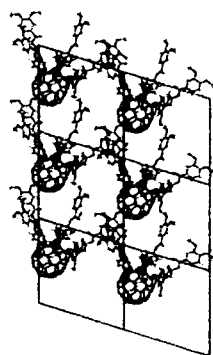


図2 化合物 11e の結晶構造

表2 液晶分子 11a,c の相転移 (昇温過程)

化合物	転移	T/°C ( $\Delta H/kJmol^{-1}$ )
11a	G-N	56
	N-Col <sub>L</sub>	91.1 (-65.1)
11c	Col <sub>L</sub> -Iso.	121.6 (76.1)
	K-Col <sub>L</sub>	-2.9 (92.2)
	Col <sub>L</sub> -Iso.	123.3 (93.2)

G: ガラス状個体, Col: カラムナ相, K: 結晶, N: ネマチック相 Iso: 等方相.

表3 液晶分子 11b の酸化還元電位

化合物	$E_{1/2} (Fc/Fc')$			
	$E_{Ox1}$	$E_{Red1}$	$E_{Red2}$	$E_{Red3}$
11a	0.50	-1.39	-1.98	-2.59
$CpFe[C_{60}Ph_5]$	0.50	-1.36	-1.95	-2.33

テル部位はフラーレン骨格に対しほとんど電子的な影響を与えないことが分かった。これらの酸化、還元を利用して液晶の物性のスイッチングが可能になると期待される。

第四章では、アルキル五重付加型フラーレン  $C_{60}(CH_2SiMe_2R)_5H$  を合成し、その液晶性を検討した。筆者は有機溶媒全般に難溶であるというフラーレン誘導体の欠点を解消するため、トリアルキルシリルメチル五重付加型フラーレン  $C_{60}(CH_2SiMe_2R)_5H$  (12a: R = Bu, 12b: R = hexyl) と、そのルテニウム(II)錯体を合成した (図 3)。アルキル基の伸長に伴って溶解度が増し、化合物 13a はヘキサンに 1000 mg/mL 以上溶解する。化合物 12b, 13b は室温では粘性の高い流体であり、偏光顕微鏡観察および示差走査熱分析測定により液晶であることがわかった。化合物 12a および 13a は室温では結晶であるが、高温では液晶性を示した。X線結晶構造解析により、12a はフラーレン骨格とアルキル基部分が分離した層構造を作ることが分かった。さらに層内ではシクロペンタジエン部位のプロトンとフラーレン骨格が  $CH-\pi$  相互作用することによって、カラム状のネットワークを作っている。12a の結晶—液晶間の転移エンタルピーは比較的小さく (75.0 °C, 17.1 kJ/mol)。液晶と結晶で構造が似ていると考えられることから、液晶中でも同様の層構造が保たれていることが推測される。液晶中で  $CH-\pi$  相互作用が働いていることを確かめるため、シクロペンタジエンル部位をメチル化した化合物  $C_{60}(CH_2SiMe_2Bu)_5Me$  (14a) の相転移温度を調べたところ、等方相への転移点が 12a に比べ 100 °C 以上低く、層構造を保つ上で  $CH-\pi$  相互作用が大きな役割を果たしていることが分かった。

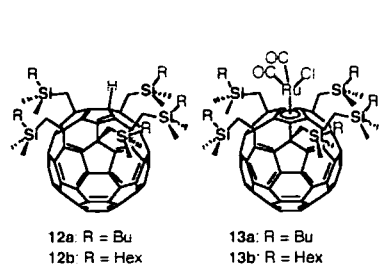


図 3 高溶解性フラーレン誘導体

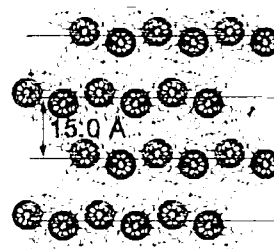


図 4 化合物 12a の結晶中での層構造

第五章では、本研究を総括し、結論を述べている。五重付加型フラーレンを利用することで柔軟な分子設計が可能となり、柱状構造あるいは層状構造を持つ有機/有機金属フラーレンをメソゲンとする液晶が実現した。これらの液晶は環状有機基の自己組織化に基づく従来の液晶性フラーレン誘導体に比べ、高度に組織化されており、適切に分子設計を行なうことにより物性や配列を制御することが可能である。