

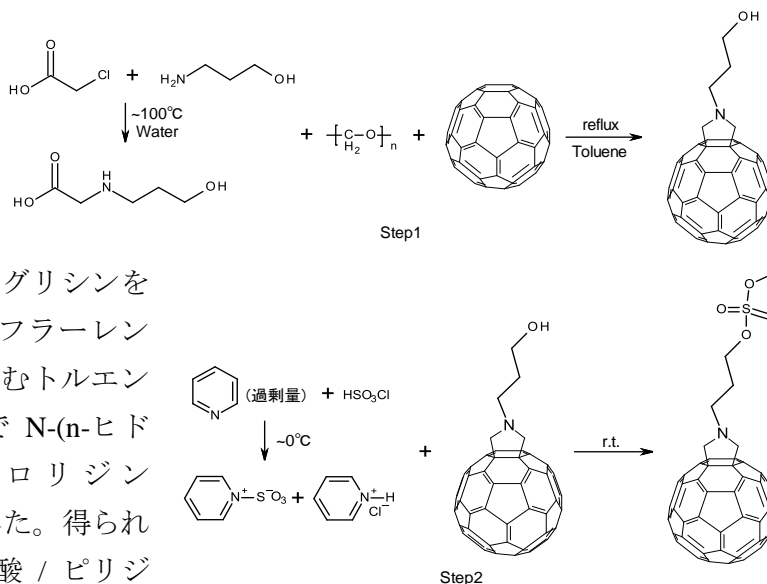
1P080

新奇な両親媒性化合物としての硫酸化フラーレン誘導体の合成とその界面化学的性質

(愛知教育大) ○伊田智洋, 伊藤巧, 三浦浩治, 中野博文, 日野和之

【序】 フラーレンは球状骨格を有する炭素の同素体で、すべての炭素原子が共役系を形成するため、特異な光学特性を示す。また、HOMO-LUMO のバンドギャップが 2.6 eV と比較的小さく、電子受容体としてふるまう。これらの特徴から、電子デバイス、特に有機薄膜太陽電池の素子として応用が期待されている。しかしながら、フラーレンは π 電子同士の高い相互作用によって凝集体を形成するため、電子デバイス化においてはその凝集を抑え、配向性の高いフラーレンの集合構造を構築する必要がある。これまで、両親媒性フラーレンの親水基としてヒドロキシ基を用いたラングミュア膜、LB 膜が報告されている。本研究では、より親水性の高い硫酸基を導入した両親媒性フラーレン誘導体を設計・合成した。置換基の効果を比較するため、ヒドロキシ体と硫酸化体のそれぞれについて π -A 曲線を測定した。

【実験】 フラーレンに硫酸基を導入する反応は、2 段階で行った。まず、クロロ酢酸と対応するヒドロキシアシルアミン ($\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$) を水中で反応



させ、N-(n-ヒドロキシアシル)グリシンを含む水溶液を調製した。これにフラーレン C_{60} とパラホルムアルデヒドを含むトルエン溶液を加え、加熱還流することで N-(n-ヒドロキシアシル)フラロピロリジン ($\text{C}_{60}\text{NC}_n\text{OH}$) を収率 20 % で単離した。得られた $\text{C}_{60}\text{NC}_n\text{OH}$ をクロロスルホン酸 / ピリジン

溶液に溶解後、室温で攪拌することで N-(n-ヒドロキシアシル)フラロピロリジン-O-スルホン酸 ($\text{C}_{60}\text{NC}_n\text{OSO}_3\text{H}$) を収率 70 % で単離した。単離した化合物は NMR と質量分析により構造および純度を確認した。

$\text{C}_{60}\text{NC}_n\text{OH}$ ($n=3\sim 6$) について、それぞれクロロホルムを展開溶液として水面に展開し、 π -A 曲線を測定した (濃度: $3\times 10^{-4}\sim 6\times 10^{-5}\text{ M}$, 展開量: $50\sim 300\ \mu\text{ l}$)。 $\text{C}_{60}\text{NC}_n\text{OSO}_3\text{H}$ ($n=3\sim 6$) はトリエチルアミン塩としてクロロホルムに溶解させて π -A 曲線を測定した。

【結果と考察】 一般的なフラーレンの 1,3-双極子環化付加反応は、脱気したトルエン、クロロベンゼンなどのベンゼン系溶媒中でグリシン誘導体とアルデヒドを加熱還流することで行われる。しかし、この方法では目的物を 2 % しか得られなかった。また、複数の化合物(未同定)を副生成物として生じるため、目的物の単離操作が煩雑であったが、系にグリシン誘導体を含む水溶液を共存させることで、収率を 20 % まで向上させることができた。この時、脱気クロロベンゼン中で生成するような副生成物は得られなかった。今回使用したグリシン誘導

体は分子内にヒドロキシ基を有する。したがって、グリシン誘導体を単離する過程で溶媒を除くと、乾固したところで脱水縮合と思われる反応が起こり、単離が困難であった。このため、グリシン誘導体は未反応のヒドロキシアルキルアミンを含んだ状態で反応に使用したが、これがホルムアルデヒドと反応し、還元されることで様々な副生成物を生じた。また、グリシン誘導体の生成時に同時に生じる HCl が環化付加反応を阻害する。系に水が存在することで、ヒドロキシアルキルアミンと HCl が水相に分配されたため副反応が起こらず、比較的高収率で目的物をトルエン相に与えたものと考えられる。

脱水 DMF 中での三酸化硫黄トリメチルアミン錯体によるヒドロキシ基の硫酸化反応ではヒドロキシ基の変換効率が 50 % 以下と低く、さらに DMF 中で硫酸基の構造が一部分解することが ^1H NMR および HPLC のピークシフトから示唆された。そこで DMF を使用せずに、ピリジンとクロロスルホン酸を氷冷下で反応させて得た三酸化硫黄ピリジン錯体を含むピリジン溶液中でヒドロキシ基の硫酸化反応を行い、70 % の収率で目的物を単離した。

$\text{C}_{60}\text{NC}_n\text{OH}$ ($n=3\sim 6$) のラングミュア膜の π -A 曲線を測定した結果、アルキル鎖の長さに依存した変化は現れなかった。試料が完全に溶解した状態(濃度約 $6 \times 10^{-5} \text{M}$)で、崩壊圧は 55 mN/m となり、一般的な両親媒性分子およびフラーレンの崩壊圧(40 mN/m)と比較して大きな値を示した(図 1(b))。これはヒドロキシ基が水面と比較的強く相互作用していることを示唆している。固体膜領域の直線部分を表面圧 = 0 に外挿して得られる 1 分子あ

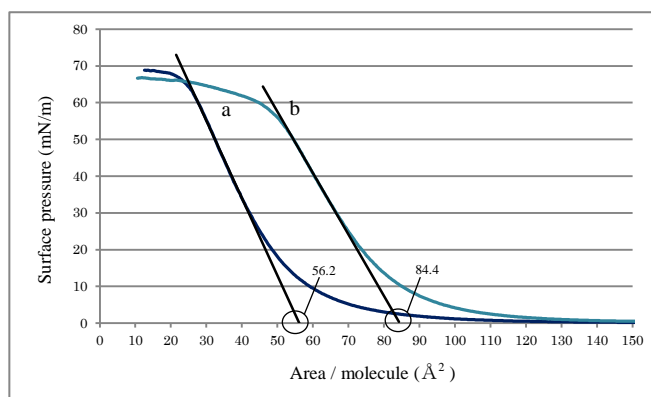


図 1 $\text{C}_{60}\text{NC}_3\text{OH}$ の π -A 曲線
(a)濃度 $2.9 \times 10^{-4} \text{M}$, 展開溶液クロロホルム(50 μl)
(b)濃度 $5.8 \times 10^{-5} \text{M}$, 展開溶液クロロホルム(300 μl)

たりの占有面積 A_0 は、 $A_0 = 80\sim 85 \text{ \AA}^2$ であった。フラーレン骨格の大きさ 86.6 \AA^2 に近い値をとることから、アルキル鎖が水面に対して垂直な方向に並んだ単分子膜を形成していると考えられる(図 2)。一方、分散した状態(濃度約 $3 \times 10^{-4} \text{M}$)では $A_0 = 54\sim 59 \text{ \AA}^2$ であり、複層膜を形成していることが示唆される(図 1(a))。崩壊圧は 65 mN/m であり、希薄溶液に比べて大きな値をとった。これは溶液中の凝集状態が水面に展開した際にある程度保持されていることを示唆している。 $\text{C}_{60}\text{NC}_n\text{OSO}_3\text{H}$ ($n=3\sim 6$) の π -A 曲線は今後測定を重ね、再現性を確認する。

また、今回測定した系の特徴として、表面圧を測るウィルヘルミープレートが表面を圧縮中に、バリアの移動方向に沿って傾いてしまうほど流動性がほとんどなく硬い膜を形成することが分かった。これにより、表面圧が

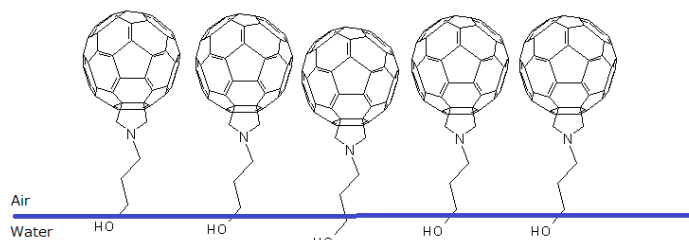


図 2 水面に展開された $\text{C}_{60}\text{NC}_3\text{OH}$ の様子(イメージ)

30 mN/m を超え、固体膜が形成され始めたところでプレートの傾きに由来すると思われるノイズが観測された。ウィルヘルミープレートをトラフの中央に固定し、バリアを両サイドから移動して圧縮することでプレートの傾きを抑え、ノイズを解消することができた。