

3P037

## 硫酸基を導入した両親媒性フラーレン誘導体の合成とその界面化学的性質

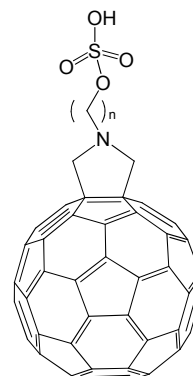
(愛知教育大) ○日野和之, 伊田智洋, 伊藤巧, 遠藤良祐,  
河合奈瑠美, 中野博文, 三浦浩二

### Synthesis and interfacial properties of fullerene derivatives amphiphilized by sulfation

(Aichi Univ. of Edu.) ○Kazuyuki Hino, Tomohiro Ida, Takumi Ito, Ryosuke Endo  
Narumi Kawai, Hirofumi Nakano, Koji Miura

**【序】** フラーレンは、直径約1 nmの球状骨格を有する炭素の同素体である。その3次元に広がった共役系に由来する光物理的、電子的な特性のため、多くの分野で研究されてきた。しかし、フラーレンはその強い $\pi$ - $\pi$ 相互作用によって凝集体を形成しやすく、ランダムな凝集によって特異な性質の発現が阻害されてしまう。フラーレンのもつ特性を引き出して効率よく機能させるためには、凝集を抑えて、方向性をもった配向性薄膜を作製することが必要となる。このために本研究では、フラーレン同士の凝集力よりも強力な水面への吸着力（親水性）をもつ硫酸基を導入した両親媒性フラーレン誘導体を合成し、その膜構造を検討した。

**【実験】** クロロ酢酸と対応するヒドロキシアルキルアミンを縮合させ、フラーレンとパラホルムアルデヒドを加えて加熱還流し、*N*-(*n*-ヒドロキシアルキル)フラロピロリジン ( $C_{60}NC_nOH$ )を合成した。フェノール体の場合には、*N*-(*p*-ヒドロキシフェニル)グリシンを原料に用いて $C_{60}NPhOH$ を合成した。 $C_{60}NC_nOH$ をピリジン中でクロルスルホン酸と作用させることで、*N*-(*n*-ヒドロキシアルキル)フラロピロリジン-*O*-スルホン酸 ( $C_{60}NC_nOSO_3H$ )を合成した。それぞれのトルエン溶液を水面に展開し、 $\pi$ -A曲線を測定した。また膜構造についてTEMおよびAFM観察を行った。



$C_{60}NC_nOSO_3H$  の化学構造

**【結果と考察】** 炭素鎖C0およびC1の両親媒性フラーレンは、構造の不安定性から合成することができなかった。合成に成功したC2からC6の化合物について $\pi$ -A曲線を測定した。固体膜領域の直線部分を表面圧 $\pi \rightarrow 0$ に外挿して得られる1分子あたりの極限占有面積 $A_0$ は、水酸化体に対していずれもフラーレン骨格の大きさ  $86.6 \text{ \AA}^2$  よりも小さかった (図1)。TEM像を見ると、アルキル鎖長によらずに、類似の膜構造を形成しており、また、膜を圧縮していった崩壊するまでの占有面積の変化が大きく ( $\sim 30 \text{ \AA}^2$ )、形成されている膜が多分子膜で圧縮に対して可動性があることが分かる。図2に硫酸化体の $\pi$ -A曲線を示す。C4以外の硫酸化体の極限占有面積は、フラーレン骨格の大きさに近く、膜崩壊までの

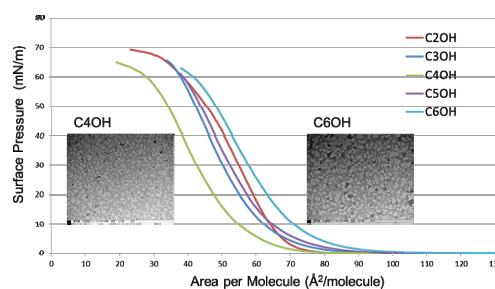


図1. 水酸化体の $\pi$ -A曲線とTEM像

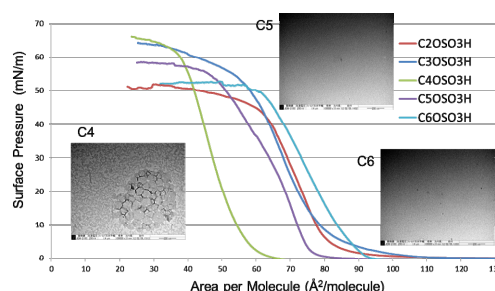


図2. 硫酸化体の $\pi$ -A曲線とTEM像

占有面積の変化が小さい ( $\sim 15 \text{ \AA}^2$ )。TEM像からも緻密で硬い単分子膜を形成していると考えられる。一方、C4の場合だけ極限占有面積が小さく、多分子膜を形成している。水酸化体もC4の場合だけ他のものと比べると値が外れている(図3)。これは、C4の場合アルキル鎖が折れ曲がってピロリジン窒素原子と分子内水素結合を形成し、水素結合を形成することによって親水性を失い、フラレン骨格が凝集しやすくなったと考えられる。

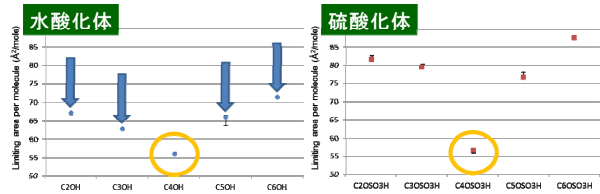
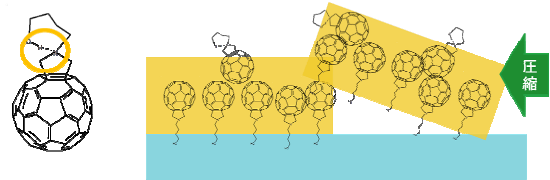


図3. 水酸化体と硫酸化体の極限占有面積の比較



次に、フェノール体の $\pi$ -A 曲線を示す(図4)。水層を純水から NaOH 水溶液に変えると、NaOH 濃度が上がるにしたがって、極限占有面積がフラレン骨格の大きさに近づいている。これは、フェノール部分がナトリウム塩として単分子膜を形成していると考えられる。純水上と NaOH 水溶液上に形成された膜の TEM 像を見ると、極限占有面積と対応して、純水上には膜が重なり合った多分子膜、NaOH 水溶液上には緻密な単分子膜を形成していることが分かる(図5)。NaOH 水溶液上に形成された膜の AFM 像を観察すると、膜厚が 1.9 nm のような膜構造となっており、これは垂直に配向した単分子膜を形成していることを示している(図6)。

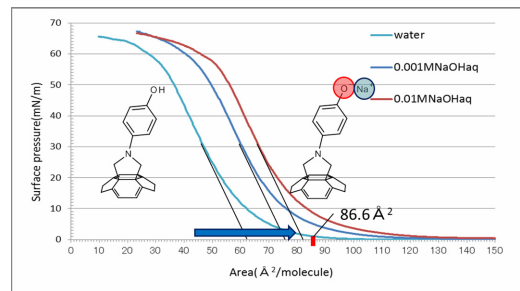


図4. フェノール体の $\pi$ -A 曲線

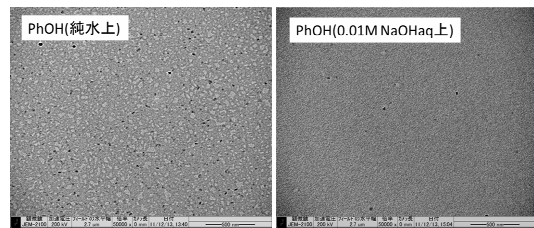


図5. フェノール体の TEM 像

まとめると、今回、硫酸基を親水基とする両親媒性フラレン誘導体をはじめて合成した。そして、水酸化体は多分子膜を形成するのに対して、硫酸化体は C4 以外で単分子膜を形成することが分かった。C4 の場合に特に極限占有面積が小さくなったのは、分子内水素結合を形成することによって親水性を失い、フラレン骨格が凝集しやすくなったためと考えられる。一方、フェノール体は NaOH 水溶液上で配向性のある単分子膜を形成することが分かった。

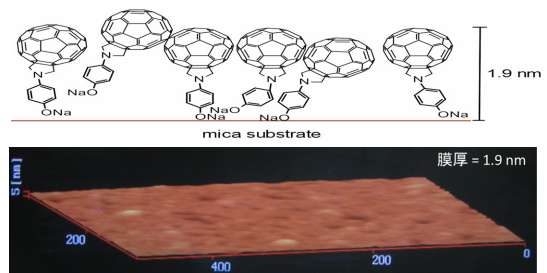


図6. NaOH 水溶液上に形成されたフェノール体膜の AFM 像

今後の予定としては、C4 の膜構造に影響を与える分子内水素結合を阻害するような化合物を合成することを考えている。例えば、N 原子や O 原子を途中に入れて、アルキル鎖の折れ曲がり方を変えたい。また、親水基を 2 個導入した化合物を合成して膜構造を調べる予定である。

