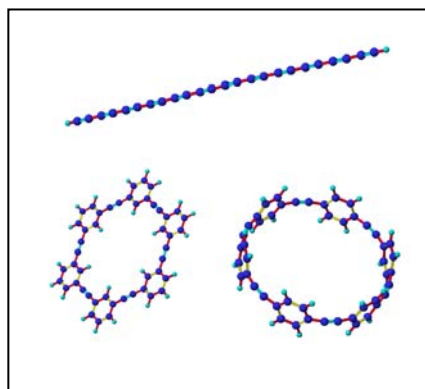


ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

大項目	13. 有機化合物の構造と物性
中項目	13-3. 共役π電子系
小項目	13-3-4. 共役オレフィン・アセチレン

概要（200字以内）

フラレン類の発見を契機に、共役オレフィン、アセチレン構造を持つ化合物群、Carbon rich compounds（分子式 C_nH_m として $n > m$ となる）が再び注目を集めるようになった。堅固な骨組みから、それらの化合物ははっきりした1～3次元構造をもち、分子設計の利点となっている。光学的、電子的特性をもつ色素や、 π 電子系間の相互作用を基に超分子構造を形成する成分として今後盛んに研究されてゆくものと思われる。



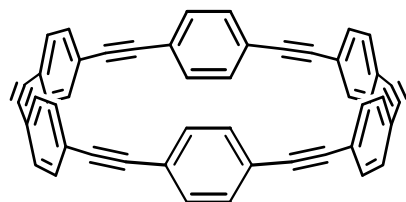
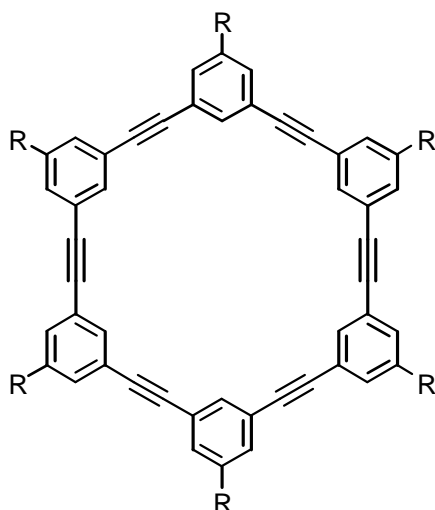
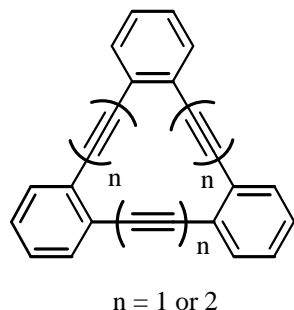
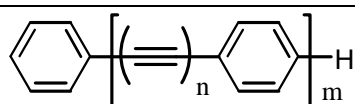
現状と最前線

共役オレフィン・アセチレンの化学はHückel 則やWoodward-Hoffman 則の検証が中心的な課題とされ、科学的命題としてはほぼ終息した感があった¹。しかし、1985年のフラレン類の発見が契機となり、Carbon rich compounds（分子式 C_nH_m として $n > m$ となる化合物群）として共役オレフィン、アセチレン構造を持つ大きな共役系（拡張 π 電子系）化合物に再び注目が集まるようになった。これらの化合物は、 π 電子数の増加から必然的にHOMOの上昇とLUMOの低下を伴い、新たな物性・機能の発現が期待された。共役系拡張の方向を一次元、二次元、三次元と分けて現状を述べる。

1 一次元共役系 分子量や鎖長が明確に規定される長鎖オリゴマーの研究が行われている。安定性を向上させるため、ベンゼン環やチオフェン環を挿入したアリレンビニレン類やエチニレン類が多く研究されている。最近では反応性が高く単離が困難と思われていた長鎖ポリアルキン類も比較的安定な物質として取り扱えることが明らかになった²。

2 二次元共役系 ベンゼン環とアセチレン結合をその構成単位とする多様な骨格をもつ環状オリゴフェニレンアセチレン、およびジアセチレン類が構築されている。分子構造を予想しやすい利点があり、 π 電子系間の相互作用を用いる自己組織化、超分子の構築、機能性色素・光応答性分子など分子機能の応用を目指した多彩な研究へと発展している³。

3 三次元共役系 最近、環状オリゴフェニレンアセチレン、およびジアセチレン構造をもつ曲面状の共役系化合物が生み出されてきた。曲面状の π 電子系間の相互作用に基づく特異な超分子構造体も構築されており、近い将来において、曲面状共役系間の相互作用を積極的に使



代表的な 1 次元、二次元、三次元系共役系化合物

った新しい超分子構造体が種々設計され、新たな分子機能が生み出されてゆくものと期待される⁴。

- 1) アヌレンの化学 中川正澄 大阪大学出版会 1996. 2) 分子ナノテクノロジー 化学フロンティア ⑥ 松重和美・田中一義(編) 化学同人 2002. 3) Spitzer, E. L.; Johnson, C. A.; Haley, M. M., *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, 5345. 4) Kawase, T.; Kurata, H., *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, 5250.

将来予測と方向性

・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

- 1 小さいバンドギャップをもつ分子ワイヤーの構築
- 2 アセチレンやジアセチレン結合で拡張されたグラファイト類縁体の多様な部分構造の合成による基本物性の解明
- 3 ベルト状の化合物の合成による曲面状共役系の基本物性の解明

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

- 1 分子ワイヤーの基板上での配列制御
- 2 上記グラファイト類縁体の構築
- 3 直径およびキラリティーのそろったカーボンナノチューブまたはその類縁体の化学合成

キーワード

分子ワイヤー、拡張パイ電子系化合物、グラファイト類縁体、曲面状共役系、超分子構造体

(執筆: 川瀬 毅)