

研究課題別中間評価結果

1. 研究課題名：超分子化学的アプローチによる環状 π 共役分子の創製とその機能

2. 研究代表者：山子 茂(京都大学化学研究所 教授)

3. 中間評価結果

自己組織化によって前駆体の超分子錯体を構築し、還元的脱離による炭素カップリング反応によって環サイズが異なる多様なシクロパラフェニレン(CPP)を得ると言う斬新な合成方法を創成し、これによって、サイズおよび3次元構造が異なる多様な π 共役分子群を創製することを目的としている。また、これらの環状 π 共役分子の光物性、酸化還元特性などの基礎物性の解明をすすめている。

本方法によって、[6]CPP から[13]CPP までの種々のサイズの CPP および CPP 誘導体を、競合研究を凌駕する高収率で得ている。さらにその合成方法を発展させ、ベンゼン環が3次元的につながった「ボール状」構造をもつ、新しい CPP 類似構造体の合成にも成功している。

ホスト-ゲスト相互作用によって、[10]CPP が C60 を、[11]CPP が C70 の楕円形長軸を、[12]CPP が C70 短軸を包接することを見出している。

これら合成された CPP の蛍光および酸化還元電位を測定し、蛍光波長と酸化電位が CPP の環サイズに依存し、小さいほど長波長シフトすること、また、酸化されやすいことを明らかにしている。また、ラマン分光により、振動バンドの帰属を行い C=C/C-C 伸縮振動に起因する振動ピーク位置は、環サイズに依存し、環サイズが小さくなるにつれてキノイド構造の寄与が大きくなることを確認している。

CPP を酸化剤で酸化することにより[8]CPP のラジカルカチオンとジカチオンを合成し、単離・同定することにも成功している。ESR や単結晶X線構造解析、および理論計算により、ラジカルカチオンにおいてスピンおよび電荷が分子全体に均等に非局在化していることを明らかにしている。

これまで未開拓の、環サイズの小さい[5]CPP の合成方法の可能性をつかんでいる。また、特異な電子、光物性を持ち、カーボンナノチューブ合成の“種”として期待できるカーボンナノベルトの合成方法開拓もめざしている。本合成手法は、種々の3次元構造をもつ π 共役分子群の合成へも展開することが可能であり、特異な光物性、電気物性をもつ分子材料の創製につながることを期待される。

共同研究者との密接なチームワークにより、合成、物性の両面から研究を進め、基礎物性を精密に測定し、解明してきている姿勢は高く評価される。[5]CPP の合成への手掛かりを得ており、今後の展開が期待される。新しい3次元構造をもつ π 共役分子群へも踏み込み、競合研究を突き抜ける独創的な成果を挙げられることを期待したい。