

山子 茂

京都大学 化学研究所・教授

超分子化学的アプローチによる環状  $\pi$  共役分子の創製とその機能

## §1. 研究実施体制

### (1)「山子」グループ

① 研究代表者: 山子 茂 (京都大学化学研究所、教授)

② 研究項目

- ・シクロパラフェニレン(CPP)の大量、サイズ選択的な合成法の開発
- ・CPP 誘導体と三次元  $\pi$  共役系化合物の合成
- ・CPP と  $C_{60}$  との相互作用による超分子構造体の生成

### (2)「真嶋」グループ

① 主たる共同研究者: 真嶋 哲朗 (大阪大学産業科学研究所、教授)

② 研究項目

- ・CPP の光励起状態のサイズ依存性の解明
- ・CPP の不安定状態の解明

### (3)「鈴木」グループ

① 主たる共同研究者: 鈴木 敏泰 (自然科学研究機構分子化学研究所、准教授)

② 研究項目

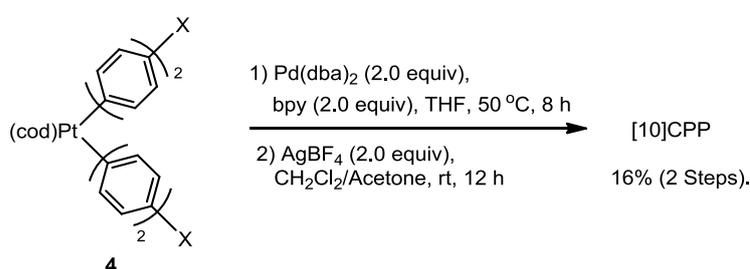
- ・CPP の酸化還元特性の解明
- ・電荷移動材料に向けた CPP の分子設計
- ・CPP の電荷移動材料への応用

## § 2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

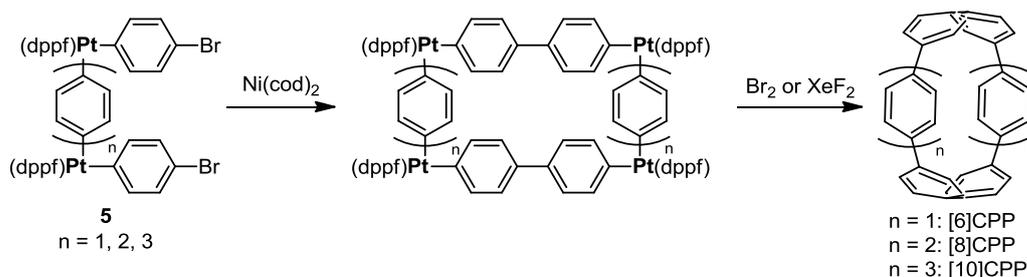
### 1. CPP の新しい合成法

これまで[8]および[12]CPP は選択的に合成を行えたが、その他の CPP については混合物でしか得られていなかった。選択的な CPP の合成を目指し、異なる合成経路について検討を行った。その結果、シスビアリール白金錯体 **4** を Pd および Ag 錯体を用いて反応させることで、[10]CPP のみを選択的に得た (Scheme 1)<sup>1)</sup>。これは[10]CPP の選択的合成の最初の例である。さらに、[10]CPP の構造を単結晶 X 線構造解析で初めて明らかにした。



**Scheme 1.** Selective synthesis of [10]CPP from **4**

一方、上記合成ルートは汎用性が乏しく、[10]CPP 以外の化合物の合成には不適であった。また、従来のトランスメタル化反応を用いた多核白金錯体の合成ルートでは、[8]CPP の前駆体が最もサイズの小さな化合物であり、物性的に興味深い小さいサイズの CPP の合成ができなかった。そこで、炭素—炭素結合により多核白金錯体を合成する新しい合成ルートの開発を行った (Scheme 2)。その結果、コの字型二核白金錯体 **5** の二量化と、それに続く還元的脱離による新しい CPP の合成法の開発に成功した。前駆体のベンゼンユニットの違いにより、これまで合成された最も小さい CPP である[6]CPP と、[8]および[10]CPP の選択的合成に成功した。なお、[6]CPP の合成においては、最後の還元的脱離ステップが従来法では困難であったため、XeF<sub>2</sub> 等の酸化剤を用いる新しい条件の開発が必要であった。この方法により、[6]CPP の合成効率が既知法に比べて約 10 倍上がった。<sup>4)</sup>



**Scheme 2.** Selective synthesis of [6], [8], and [10]CPPs

### 3. CPPの不安定活性種および振動構造のサイズ依存性の解明

本年度は環状 CPP 類について、レーザーフラッシュホトリシス、パルスラジオリシス等の種々の分光法を用いることで、光励起状態とラジカルイオン種を中心とした不安定活性種の物性と反応性について系統的な解明を行った。特に環状 CPP 類のサイズに起因する性質に着目して検討を進めた。以下に得られた知見をまとめる。

(i) 環状 CPP 類に光照射することによって生成する種々の励起状態について明らかにすることを目的として、過渡吸収測定による検討を行った<sup>2)</sup>。特に[10]CPP にフェムト秒レーザー照射することにより、励起一重項に起因する過渡吸収を確認した。さらにナノ秒過渡吸収測定を一連の CPP に行うことで励起三重項状態の吸収を確認し、その寿命が数 10 マイクロ秒オーダーであることを確認した。昨年度、励起一重項状態における構造緩和が環サイズに大きく依存するため、蛍光物性が大きく異なることを明らかにしたが、今年度では基底状態分子の構造に関する知見を得るためにラマン分光を行った。一連の CPP より振動バンドを測定することに成功し、密度汎関数法を用いた計算結果と比較することにより、振動バンドの帰属を行った。その結果、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大きく依存することを見出し、特に環サイズが小さくなるにつれ、キノイド構造の寄与が大きくなることを確認した。これらの結果は直線状の *oligoparaphenylene* とは著しく異なる結果であることを確認した。

(ii) 環状 CPP 類にパルスラジオリシス適用することで、CPP 類のラジカルイオン種の吸収測定を行った。とくに次項にあげる CPP-フラーレン複合体における電荷分離を検討するため[10]CPP のラジカルカチオン種の測定を行った。

(iii) CPP-フラーレン複合体について、光照射による電荷分離過程の検討を目的としてピコ秒領域の過渡吸収測定を行った。フェムト秒レーザーにより光励起を行うと励起直後(1 ps)において吸収帯が確認されたが、この吸収帯が励起一重項およびラジカルイオン種と異なること、および溶媒極性によりシフトすることが確認されたことより、エキシプレックスが形成されたことが示唆された。

### 4. 芳香族ベルトおよびサドルの合成研究

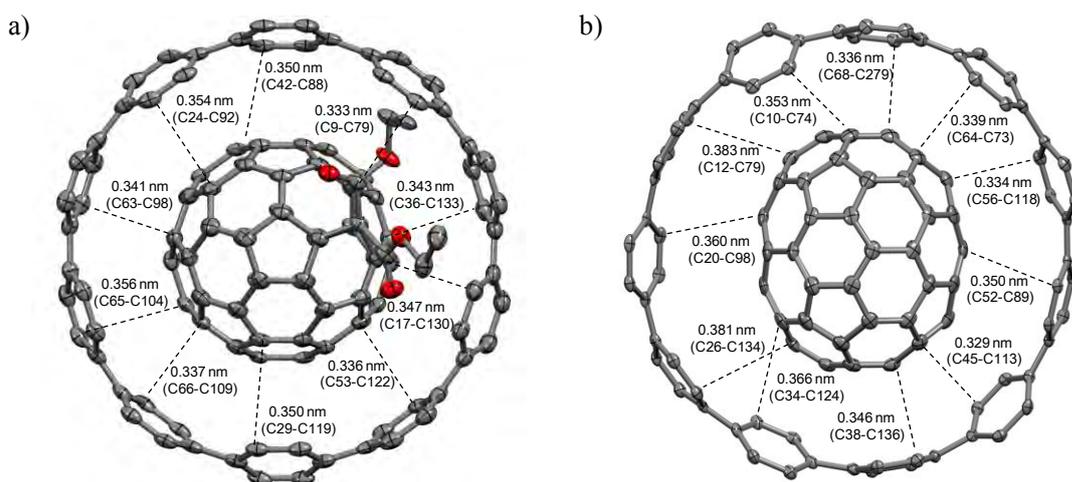
グラフェンやその変形であるカーボンナノチューブは、炭素の6員環のみから構成され、ゼロのガウス曲率をもつ。一方、C<sub>60</sub>に代表されるフラーレンは、6員環に5員環が加わることにより、正のガウス曲率となる。1991年、A. L. Mackayらは、負のガウス曲率をもつ炭素同素体を初めて提案した。これは、6員環と8員環の組み合わせにより構成され、*periodic minimal surface*のひとつである *Schwarz's P-surface* を構築する。グラフェンの  $\pi$  共役が2次元方向に伸長するのに対して、3次元的なグラフェンと見なすことができる。我々は昨年度、この3次元グラフェンの繰り返し単位であるテトラベンゾ[8]サーキュレンの合成に成功した。これは、芳香族サドルと呼ぶべき、鞍型の極端に平面性を失った新ベンゼノイド化合

物である。しかしながら、収率が数%程度であったため、材料としての評価が十分ではなかった。今回、2量化を防ぐための8個のメチル基を導入することにより、数100 mg単位の昇華精製したサンプルを得ることができた。まず、有機トランジスタを作成することにより、p型半導体として機能を検討した。真空蒸着により形成した薄膜は、分子の非平面性を反映してアモルファスとなった。このため、ホール移動度は $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度であった。今後は、基板温度を上げ結晶化を促進させるか、単結晶トランジスタを検討する必要がある。さらに、この新規芳香族サドルからユニークな物性を引き出すことに取り組んでいきたい。

## 5. CPPとC<sub>70</sub>との相互作用による超分子構造体の生成

フラーレンをカーボンナノチューブが内包したフラーレンナノピーポッドは、内包によりナノチューブの電子的特性が変化することから、新しい電子・電気材料として興味を持たれている。昨年、我々はC<sub>60</sub>が[10]CPPにサイズ選択的に内包され、最短のC<sub>60</sub>ナノピーポッドが生成することを明らかにした。そこで、本年はC<sub>70</sub>を研究対象に選び、CPPとの相互作用について検討した。球状構造を持つC<sub>60</sub>と異なり、C<sub>70</sub>は楕円構造を持つことから、これが同心円状の構造を持つCPPとどのように相互作用するか、大変興味深い。

C<sub>70</sub>とCPPとの相互作用についてNMRおよびUV-vis測定を用いて検討したところ、[10]CPPと[11]CPPとが選択的にC<sub>70</sub>と相互作用し、1:1包摂錯体を形成することがわかった。この包摂体の会合定数は $10^5 \text{ mol L}^{-1}$ と極めて大きく、これが炭化水素のみからなるC<sub>70</sub>のホストとして最大級の強さを持つことがわかった。包摂体の構造は最終的には単結晶X線構造解析により明らかになった (Figure 1)。



**Figure 1.** Single crystal X-ray structure of a) [10]CPP⊃C<sub>70</sub> derivative and b) [11]CPP⊃C<sub>70</sub>

[10]CPPとの包摂体はC<sub>70</sub>の短軸方向と相互作用しており、その様式はC<sub>60</sub>のものと同様であった。これは、C<sub>60</sub>の直径とC<sub>70</sub>の短軸方向の直径がほぼ等しいためであると考え

られる。実際、面間距離（約 3.3~3.6 nm）は  $sp^2$  炭素の van der Waals 半径の和（3.4 nm）とほぼ等しく、この距離も [10]CPP $\rightarrow$ C<sub>60</sub> で理論計算により推定された値と良い一致を示した。一方、[11]CPP は C<sub>70</sub> の長軸方向と相互作用しており、それに伴って [11]CPP は同心円から楕円へと構造変化をしていた。[11]CPP と C<sub>70</sub> との面間距離が 3.3~3.8 nm であることから、van der Waals 相互作用を最大化するために [11]CPP は変形したものと考えられる。理論計算によると、その変形に必要なエネルギーは 4 kJ/mol と極めて小さく、CPP の環ひずみに対する高い弾性が C<sub>70</sub> のような異方性分子との相互作用で重要であることが強く示唆された。

この結果は、このような錯形成を利用した高次フラーレンやカーボンナノチューブなどの分離・抽出などに繋がるものと考えている。

### §3. 成果発表等

#### (3-1) 原著論文発表

##### ●論文詳細情報

1. Kayahara, E.; Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Yamago, S. “Selective Synthesis and Crystal Structure of [10]Cycloparaphenylene”, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3284-3287 (DOI: 10.1021/ol301242t).
2. Fujitsuka, M.; Cho, D. W.; Iwamoto, T.; Yamago, S.; Majima, T. “Size-Dependent Fluorescence Properties of [n]Cycloparaphenylenes ( $n = 8 - 13$ ), Hoop-Shaped  $\pi$ -Conjugated Molecules”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 14585-14588 (DOI:10.1039/C2CP42712E).
3. Fujitsuka, M.; Iwamoto, T.; Kayahara, E.; Yamago, S.; Majima, T. “Enhancement of quinoidal character of smaller [n]cycloparaphenylenes probed by Raman spectroscopy”, *ChemPhysChem* **2013**, early view (DOI: 10.1002/cphc.201300144).
4. Kayahara, E.; Iwamoto, T.; Suzuki, T.; Yamago, S. “Selective Synthesis of [6], [8], and [10]Cycloparaphenylenes”, *Chem. Lett.* accepted for publication.