

プロセスインテグレーションに向けた高機能ナノ構造体の創出
平成22年度採択研究代表者

H26 年度
実績報告

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 π 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 π 共役系化合物の合成
- ・CPP の酸化還元特性の解明
- ・CPP とフラレン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 研究分担グループ長: 鈴木 敏泰 (自然科学研究機構分子科学研究所、准教授)

② 研究項目

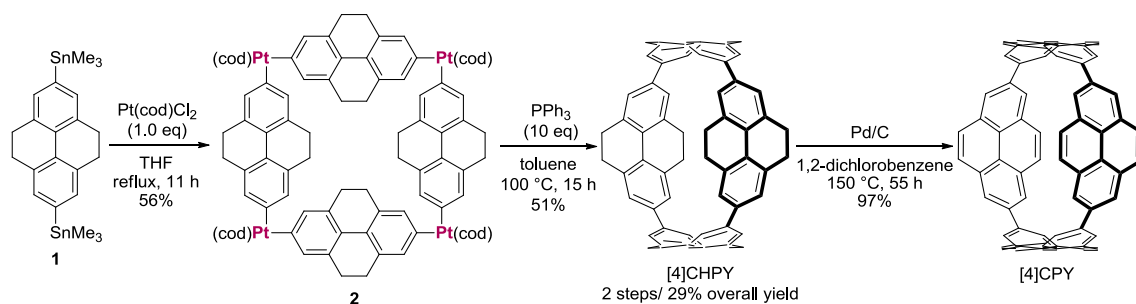
- ・電荷移動材料に向けた CPP の分子設計
- ・CPP の電荷移動材料への応用

§ 2. 研究実施の概要

本研究は、研究代表者が開発したシクロパラフェニレン (CPP) の合成法の展開を計ることで、サイズおよび置換様式の異なる種々の CPP をはじめとする、新奇な非平面 π 共役分子群を創出することを第一の目的としている。さらに、CPP の機能開発をめざすことを目的とし、ホスト-ゲスト作用による曲面 π 共役分子が積層した高次構造体の形成や、理論化学計算と物性測定により、電荷移動材料をはじめとする有機ナノエレクトロニクス材料への応用への可能性を探る点も検討している。本年度の具体的な成果を以下に要約する。

1. 環状ピレン 4 量体の合成²⁾

研究代表者が開発した白金四核錯体を用いた CPP の合成法は、全ての反応が中性で温和な条件で進行することから、種々の CPP 誘導体の合成に有利であると考えられる。そこで、本合成法の可能性を拡張すべく、種々の CPP 誘導体の合成を検討した。特に、CPP の隣り合うフェニレンユニットを種々の炭素鎖で架橋することは、共役系の拡張や分子の剛直性、ひいては分子の物性をコントロールすることが期待できる。そこで、[8]CPP の 4 つのビフェニルユニットがエチニレン鎖で架橋された [4]シクロピレニレン ([4]CPY) の合成を検討した (Scheme 1)。すなわち、有機スズ化合物 **1** に対して 1 当量の Pt(cod)Cl₂ を反応させることで、白金四核錯体 **2** を合成した後、過剰量の PPh₃ 存在下 100 °C で加熱することで、[4]シクロ(ヘキサヒドロ)ピレニレン ([4]CHPY) が合計 29% の収率 (2 steps) で得られた。さらに、Pd/C 存在下 150 °C で加熱することで、脱水素反応が進行し、ほぼ定量的に [4]CPY を得ることに成功した。[4]CHPY 及び [4]CPY は電子材料としての応用を視野にいれた基礎物性だけでなく、CNT のボトムアップ合成を行う際のシード化合物としても非常に有用であると考えている。さらに、今回の結果は、我々の CPP の合成法が、オリゴフェニレン誘導体を構成単位として持つ多置換 CPP 誘導体の合成に適した方法であることを示しており、今後、様々な環状共役分子の合成への展開が期待できる。

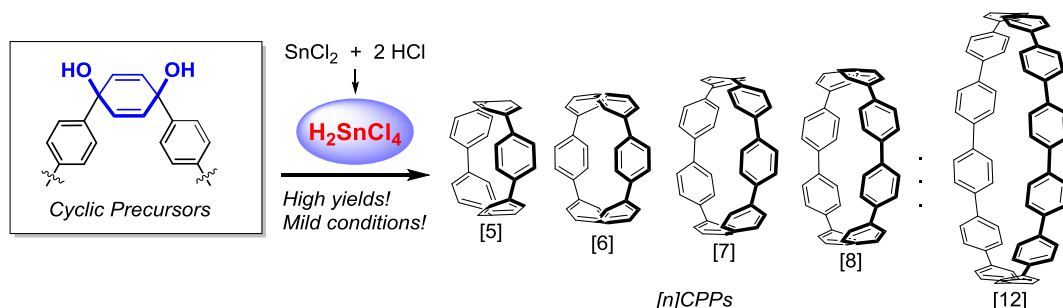


Scheme 1. Syntheses of [4]CHPY and [4]CPY.

2. CPP の実用的な合成法の開発^{1,9)}

我々はすでに、白金錯体を用いた CPP の合成法により [6]-[13]CPP の合成に成功している。しかし、高価な白金錯体を当量用いる必要があるなど、CPP の大量合成を行う上では、必ずしも十

分な方法ではなかった。一方で、我々は最近、[5]CPP の合成法の開発に成功している。すなわち、シクロヘキサジエンジオール部位を持つ環状化合物を前駆体として用い、最終段階で還元的な芳香族化を行うことで CPP を得る方法である。この方法は白金等の高価な金属試薬を用いないと共に、鍵反応である還元的芳香族化が温和な条件で進行する特徴を持つ。そこで、本合成法の実用性を明らかにするために、[5]-[12]CPP の合成を検討した (Scheme 2)。すなわち、それぞれの CPP に対応する環状前駆体を種々のカップリング反応を用いて合成した後、スズを用いたシクロヘキサジエンジオール部位の還元的芳香族化を行った。特に、本検討において、 SnCl_2 と 2 当量の塩酸より調製されるスズアート錯体 “ H_2SnCl_4 ” を用いると、穏やかかつ短時間で芳香族化が進行することを明らかにした。本手法を用いることで、500 mg を超える [5]CPP を得ることに成功し、本手法が CPP の大量合成に有効であることを明らかにした。さらに、[6]-[12]CPP も良好な収率で合成出来ることを明らかにした。



Scheme 2. Syntheses of [5]-[12]CPPs using tin-mediated reductive aromatization.

3. CPP と金属内包フラーレンとの相互作用による超分子構造体の生成⁷⁾

CPP が C_{60} および C_{70} とサイズ選択的に錯形成を行い、最短のフラーレンピーポッドを形成することを明らかにしている。さらに、これらの錯体において、CPP とフラーレン間の主な相互作用はファンデルワールス力であることも明らかにしている。しかし、カーボンナノチューブピーポッドにおいて提唱されているホストとゲスト間の電気的な相互作用を観測した例は無かった。そこで、本年度は、空のフラーレンとは電子状態が大きく異なる La@C_{82} と CPP の相互作用について検討し、錯形成にはファンデルワールス力に加えて、電気的な相互作用が働いていることを明らかにした。

滴定実験および単結晶 X 線構造解析の結果から、[11]CPP が選択的に La@C_{82} を内包し、最短のメタロフラーレンピーポッド ($\text{La@C}_{82} \square [11]\text{CPP}$) を形成していることを明らかにした (Figure 1a)。サイクリックボルタンメトリー (CV) により、錯体の酸化還元特性を測定したところ 1,2-ジクロロベンゼン中では、 La@C_{82} の酸化還元電位はフリーなものに比べて、それぞれ 0.12 V、0.14 V 陰極側にシフトした (Figure 1b)。ニトロベンゼン中では、 La@C_{82} の酸化還元電位のさらなる大きな陰極側へのシフトが観測されたと共に、[11]CPP の酸化電位は 0.03 V 陽極側にシフトした (Figure 1c)。この結果は、錯形成に伴い [11]CPP から La@C_{82} へ部分電荷移動が起こっていることを示唆している。DFT 計算においてもこの点が示唆され、ピーポッド内において電気的な相互作用が存在することを明らかにした。

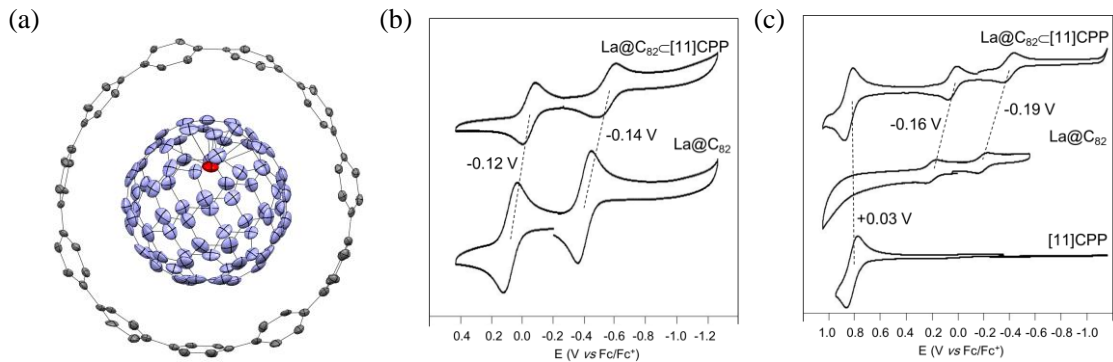


Figure 1. (a) X-ray structure of La@C₈₂@[11]CPP. CV of La@C₈₂@[11]CPP, La@C₈₂ and [11]CPP (b) in 1,2-dichlorobenzene and (c) in nitrobenzene.

4. CPPとC₆₀およびC₇₀錯体の高圧下での構造解析^{3,6)}

すでに我々が報告している、CPPのC₆₀およびC₇₀錯体の超高压下における構造と電子状態とをラマン分光を用いて解析を行った。その結果、1) 常圧ではCPPとフラーレンとの間には電子的な相互作用は観測されないが、8-10GPaの超高压ではCPPからC₆₀に電荷移動が起こり、対応する電荷移動錯体が生成することを明らかにした。さらに、2) 常圧ではフラーレンとCPPとの錯形成はvan der Waals相互作用に支配されて、厳密にサイズ選択性が発現するのに対し、超高压下では常圧では観測されない包接体が生成することを明らかにした。すなわち、[9]CPPは環サイズが小さいため常圧ではフラーレンと相互作用しないが、超高压下ではC₆₀、およびC₇₀と錯形成することを明らかにした。相互作用は可逆的であり、常圧に戻すと解離した。 π 高次構造体の新しい構築法として興味深いと考えている。

5. CPPの酸化種の解明⁸⁾

我々はCPPの酸化・還元特性について検討を行い、CPPの酸化電位はCPPのサイズに大きく依存し、小さなCPPほど酸化されやすいことを明らかにしている。さらに、[8]CPPの化学酸化により、[8]CPPラジカルカチオン、ジカチオンの合成と同定に成功している。本年度は、それら酸化種の磁気円偏光二色性(MCD)スペクトルを測定することで、電子状態に関する知見を得ることを試みた。その結果、ラジカルカチオンのMCDスペクトルにおいて、吸収スペクトルの近赤外領域に観測される縮退したHOMOからSOMOへの遷移に対応して、ファラデーA項が観測された。ジカチオンにおいても、ファラデーA項が観測され、それは、吸収スペクトル

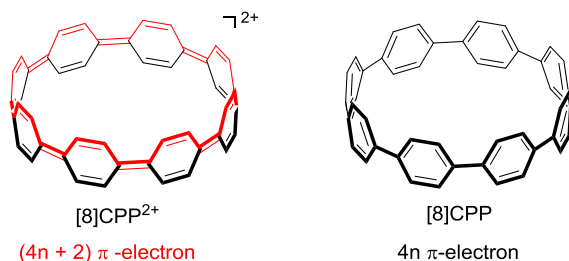


Figure 2. In-plane aromaticity.

ルの縮退した HOMO から LUMO への遷移に対応していた。

さらに、ジカチオンが、高酸化状態にも拘わらず安定であることから、その安定性に興味を持ち、その要因を理論計算より検討した。その結果、ジカチオンの電子構造が、 $4n+2\pi$ 電子系を満たしており、CPP 環上に広がる面内 π 分子軌道に由来する面内芳香族性が発現し、ジカチオンが安定化されていることが明らかになった (Figure 2)。

6. CPP の不安定活性種のサイズ依存性の解明

本年度は環状 CPP 類に γ -線照射およびパルスラジオリシス等放射線化学的手法を適用することで、不安定活性種であるラジカルイオン種の系統的な解明を行った。

(i) CPP 類のラジカルイオン種の環サイズ依存性⁵⁾

CPP を含む低温マトリックスに対し γ -線照射を行うことによりラジカルイオン種を生成し、その吸収スペクトルを近赤外領域から紫外領域まで測定した。ラジカルカチオンの場合、近赤外領域 (1148-2330 nm) および紫外可視領域 (418-445 nm) に明瞭な吸収ピークを確認した。時間依存密度汎関数法を適用することで、近赤外領域の吸収は HOMO-1 から HOMO への遷移であり、紫外可視領域の吸収は HOMO から LUMO への遷移であることを明らかにした。同様に、CPP のラジカルアニオンの吸収およびその帰属を明らかにした。ラジカルイオン種の吸収は CPP の環サイズの増加に伴い長波長化する傾向にあった。これは、中性状態 CPP の HOMO-LUMO に由来する物性とは反対の傾向である。理論計算の結果、ラジカルイオン種の近赤外領域吸収は中性状態の next HOMO から HOMO または LUMO から next LUMO への遷移に起因するため、上述の傾向が得られることを明らかにした。

(ii) シクロピレニレンのラジカルイオンの検討

4 個のピレンを 2,7 位で環状に結合した [4]cyclopyrenylene ([4]CPY) は [8]CPP と同様に (8,8) アームチェア型カーボンナノチューブの一部とみなすことができ、その物性は興味深い。本研究では [4]CPY のラジカルイオン種の吸収を [8]CPP および [4]cyclotetrahydropyrenylene ([4]CHPY) のラジカルイオン種のものと比較した。放射線化学的手法を用いることにより [4]CPY と [4]CHPY のラジカルイオン種の吸収を測定することに成功し、その吸収は [8]CPP のラジカルイオン種に類似であることを確認した。分子軌道計算の結果、[4]CHPY の場合には ethylene 結合に電子密度が存在しないため、また [4]CPY では分子軌道の対称性より [8]CPP と類似の吸収になることを明らかにした。