

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「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」
研究課題「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」

研究終了報告書

研究期間 平成22年10月～平成28年 3月

研究代表者: 山子 茂
(京都大学 化学研究所、教授)

§ 1 研究実施の概要

(1) 実施概要

π 共役分子は機能の宝庫であり、有機電子材料における電荷輸送材料や光捕集材料、センサーや分子プローブ等、幅広い用途への利用の可能性を持つ。その一方、これらの分子は一般に平面性の高い構造であり、その基本骨格のバリエーションは少ない。その点で、フラーレンやカーボンナノチューブ (CNT) に代表される曲面構造を持った π 共役分子は新しい π 共役分子群として興味深い。しかし、これらの化合物の合成はアーク放電やレーザー蒸発等の物理的な方法に限られるため、得られる分子の構造の自由度が大きく限られる。さらに、様々な化合物の混合物として得られるため、その分離も困難である。したがって、有機合成によって曲面 π 共役分子を効率的かつ選択的に合成できれば、その基礎化学や材料科学に及ぼすインパクトは極めて大きい。本研究では、アームチェアカーボンナノチューブの最小構成単位であるシクロパラフェニレン (CPP) を中心として、新しい環状 π 共役分子群を新しく創出する合成法を開発すると共に、その基礎物性の解明により、これらの分子の材料科学への利用の可能性を明らかにした。

まず第一に、合成できる環状 π 共役分子の拡張と、材料科学への応用を見据えた大量合成法の確立を行った。研究代表者が開発した白金錯体を中間体として用いる CPP 合成法を発展させることで、サイズの異なる CPP を一度に得るランダム合成法の開発、および、置換基を持つ CPP 誘導体の合成、さらに新奇な籠状曲面 π 共役分子の合成を行った。さらに、大量合成を目指した CPP の合成法にも取り組み、1,4-ジヒドロキシ-2,5-シクロヘキサジエン単位の還元的芳香族化を基盤とする新しい方法の開発に成功した。この方法により、最小の CPP である [5]CPP (カッコ内の数字は CPP を構成するベンゼン単位の数) の世界初の合成と共に、これをグラムスケールで合成することに成功した。さらに、この方法を発展させることで、[6]-[12]CPP についても、信頼性の高い大量合成法の確立に成功した。さらに、民間会社へ技術供与することで、[5]CPP を試薬としての販売することができた。

さらに、CPP の機能開発をめざすこと目的とし、1) CPP 類の酸化還元挙動の解明、2) CPP の光物性の解明、3) CPP のホストゲスト作用の解明、を中心に検討した。酸化還元に関する研究では、溶液中での酸化還元特性を CPP のサイズ依存性を含めて世界で初めて明らかにし、研究代表者が理論計算で予測していた、CPP の軌道エネルギーの興味深いサイズ依存性の証明を行った。さらに、酸化により生じる CPP のラジカルカチオン、およびジカチオンの単離同定を行い、スピンや電荷の非局在化を明確に実証すると共に、ジカチオンの異常な安定性には面内芳香族化の寄与があることを明らかにした。さらに、 γ 線ラジオリシス法を用いることで、ラジカルカチオンのみならずラジカルアニオンの初めての生成とその帰属にも成功した。これらの成果は、導電高分子の導電機構の解明にもつながる成果である。さらに、これらの成果を元に、CPP 類を有機ナノエレクトロニクス材料への応用する可能性の探求を行った。

光物性の解明においては、フェムト秒からナノ秒領域における時間分解発光測定を行うことで、励起状態の動力学をサイズ依存性も含め、励起状態のダイナミクスを世界で初めて明らかにした。特に、サイズの小さな CPP が大きな CPP に比べて長波長側で発光する興味深い観測事実が CPP の励起状態での構造緩和に依っていることを明らかにした。

さらに、CPP がホスト分子として働くことを初めて明らかにし、 C_{60} 、 C_{70} 、 LaC_{82} のフラーレン類をゲストとして包接し、曲面 π 共役分子が積層した高次構造体、最短のフラーレン-CNT ピーポッドの形成を明らかにした。包接のサイズおよび配向選択性が極めて厳密に制御されており、これがフラーレン-CNT ピーポッドにもみられる構造制御の起源であることを明らかにした。さらに、常圧では CPP とフラーレン類の電子的相互作用は極めて弱い、超高压下では容易に電子移動が起こることを明らかにした。

合成に関しては、山子グループが中心となり、鈴木グループとの連携下で行った。合成した化合物の光物性をはじめとする分光解析を真嶋グループが行なうことで、合成から物性解析を一連の流れで進めた。この有機的な連携により、世界を先導する多くの成果が得られた。

(2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1. 新規環状 π 共役分子群の創出

概要:これまで机上の化合物でしかなかった環状 π 共役分子が、有機合成により合成できることを実証した。特に、合成法が従来の有機合成には無い斬新なアイデアを含むことから、論文がすでに多く引用されるなど、高い評価を得ている。さらに、この合成法は汎用性も高いため、日本、米国、中国、シンガポール等の複数のグループによってすでに利用されており、特徴的な環状 π 共役分子が合成されてきている。

2. CPP の電子状態の予測・解明

概要:理論計算より、CPP の電子状態をいち早く予測し、鎖状の π 共役分子とは異なり、サイズの小さな CPP の方が HOMO-LUMO ギャップが小さく、電荷移動材料として興味深い可能性を示した。さらに、現在合成されている最も小さな CPP である[5]CPP の初めての合成を含め、歪のために合成が難しい小さな CPP を実際に合成し、種々物性を測定することで理論の妥当性を実験的に証明した。

3. 環状 π 共役分子の分子物性の解明

概要:サイズの異なる CPP の合成に基づき、光励起状態の動力学、酸化還元挙動、ホストゲスト化学など、CPP の実際の性質をサイズ依存性も含めて世界に先駆けて明らかにし、物性研究においてもこの領域をリードした。上記の合成を含め、科学・化学の新領域の創成に大きく寄与した。

<科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

1. CPP の大スケール合成法の開発

概要:これまでも、多くの構造及び電子的に興味深い新規分子が合成されているが、その材料科学への利用は極めて限定的であった。その最大の理由は、合成可能なサンプル量が限られている点である。本研究において、実践的な CPP の大量合成法を確立したことから、材料科学への利用に大きな弾みをつける成果である。さらに、電子物性の興味深い、最小の[5]CPP を試薬として販売することが可能になったことから、その波及効果が期待される。

2. CPP の電子状態の解明と実証

概要:化合物の光物性や電荷移動度の測定、また、ラジカルイオンやイオン化状態の解明、といった基礎的な CPP の電子状態の解明は、化合物を有機エレクトロニクスへ利用するための基礎となる重要な課題である。本研究グループでは、サイズの異なる、かつ小さなサイズの一連の CPP の合成をいち早く達成したことから、光励起状態やラジカルイオン、ジカチオンなどの活性化状態の解明にいち早く成功した。

§ 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

①「山子」グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
山子 茂	京都大学 化学研究所	教授	H22.10～
茅原 栄一	同上	助教	H22.10～
橋本 士雄磨	同上	特定助教	H26.4～
田中 剛	同上	特定研究員	H23.4～H24.12
Vijay Patel Kumar	同上	特定研究員	H25.6～
岩本 貴寛	同上	D3	H22.10～H26.3
梅田 佳孝	同上	M2	H22.10～H24.3
翟 雪	同上	M2	H24.4～H26.3
前田 祐希	同上	M2	H25.4～H27.3
大西 弘晃	同上	M2	H26.4～
河野 太郎	同上	M2	H26.4～
曲 睿	同上	M2	H26.4～
孫 連盛	同上	D1	H27.4～

研究項目

- CPP と CPP 誘導体の大量、サイズ選択的な合成法の開発
- 三次元 π 共役系化合物の合成
- 曲面 π 相互作用による超分子構造体の生成

②「真嶋」グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
真嶋 哲朗	大阪大学 産業科学研究所	教授	H22.10～
藤塚 守	同上	准教授	H22.10～
木村 巧	同上	特任研究員	H23.4～H24.3
PARK, Man Jae	同上	特任研究員	H24.11～H25.4
杉本 晃	同上	特任研究員	H25.4～H27.3

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

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
鈴木 敏泰	自然科学研究機構分子科学研究所	准教授	H22.10～
阪元 洋一	同上	助教	H22.10～
黒田 康弘	同上	研究員	H22.10～

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) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

本研究の進展に合わせ、高輝度X線発生装置を用いた単結晶構造解析、ホスト-ゲスト化学解析、電子スピン共鳴(ESR)測定、超高圧条件下でのラマン測定、電荷移動度測定の物性研究と共に、合成の分野においても、必要に応じて国内外を問わず、それぞれの分野で優れた成果を挙げている研究チーム外の専門家と共同研究を進めた。さらに、CPP の大量合成技術については、民間企業へ技術供与することで、試薬として販売に至った。

さらに、環状・曲面 π 共役分子の化学の近年の急激な進歩に対応して、関連する研究者による初めての国際ワークショップ(CURO- π)を主催し、研究交流の深化とネットワーク化を行った。なお、CURO- π は今後隔年での開催を計画しており、次回は米国、次々回はヨーロッパでの開催が予定されている。

§ 3 研究実施内容及び成果

3.1. CPP、CPP 誘導体の合成と三次元構造体への展開(京都大学 山子グループ)

3.1.1. CPP の物性の予想: CPP の合成法の開発に先立ち、物性の予測と合成ターゲットの選択を目的として、CPP 類の DFT 計算を行った。その結果、CPP の歪エネルギーはパラフェニレンユニットが少なくなると指数関数的に増大した(図 1a)。また、軌道エネルギーを求めたところ、パラフェニレンユニットが減るにつれ、HOMO、LUMO エネルギーがそれぞれ増加あるいは減少し、HOMO-LUMO ギャップが小さくなった(図 1b)。C₆₀ は[5]CPP ユニットを持つ、すなわち、直径が等しい。この[5]CPP の HOMO-LUMO ギャップ(2.71 eV)は C₆₀ のギャップ(2.88 eV)とほぼ等しいことから、その電子物性が大変興味深い可能性が示唆された。この結果は、後述の[5]CPP の合成につながった。

この HOMO-LUMO ギャップのサイズ依存性は、CPP の鎖状類縁体であるオリゴパラフェニレンにおける傾向とは逆である。これは、CPP においては、環のサイズが小さくなると環歪みの増大により各ベンゼン環ユニットの芳香属性が減少し、キノジメタン構造の寄与が増えてくるためであると考えられた。さらにこの仮説の妥当性は、後にラマンスペクトルにより実証した(後述)。なお、本研究に先立って、CPP の構造や歪エネルギーに関する理論計算が報告されているが、本研究は CPP の軌道エネルギーと HOMO-LUMO ギャップのサイズ依存性を示した初めての例である。

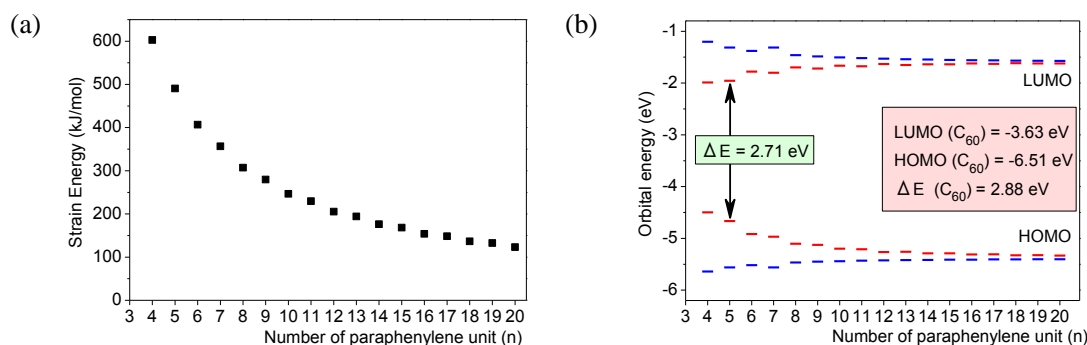


図 1. B3LYP/6-31G*基底関数形で求めた (a) CPP の歪エネルギーと (b) CPP(赤)とオリゴパラフェニレン(青)の HOMO-LUMO エネルギー。[5]CPP の HOMO-LUMO ギャップ、C₆₀ の HOMO、LUMO エネルギーとそのギャップ値(実験値)を挿入している。

3.1.2. 炭素およびヘテロ元素置換 CPP の合成: 研究代表者が開発した CPP の合成法を応用することで、様々な CPP 誘導体の合成を行った(図 2a)。すなわち、種々の炭素およびヘテロ元素置換ビフェニル誘導体 **1** (X = CMe₂, (CH₂)₂, SO₂, and S, Y = H), (X, Y = OMe and/or H) から出発することで、Pt(cod)Cl₂ 錯体 (cod = 1,5-cyclooctadiene) を用いた **1** の組織化による環状白金四核錯体 **2** の生成と、それに引き続く白金の還元的脱離により、望みの環状生成物 **3** を得ることに成功した。出発基質をターフェニル誘導体に変えることで、対応する環サイズの大きな環状四量体も得られた。合成した代表的な化合物の構造と、そのフロンティア軌道エネルギー、酸化あるいは還元電位を図 2b に示した(以下に詳述する環状ピレン誘導体、環状カルバゾール誘導体を除く)。

これまで米国のグループと名古屋大学のグループがそれぞれ独自に CPP の合成法を開発していると共に、その方法を用いた誘導体合成を行っている。それらの方法はいずれも、非芳香族六員環化合物(シクロヘキサジエン、シクロヘキサン)の構造的特徴を活かして環状構造を形成し、最終段階でそれらの環を芳香族化する手法である。このため、置換体の合成において置換基の導入数が極めて限られる。さらに、芳香族化条件が極めて強い還元性条件、あるいは強酸・高熱条件であるため、共存できる官能基が限られる。それに対し、本合成法は芳香族化のステップが不要であると共に、すべての反応が中性でせいぜい 100 °C 程度の加熱で進行する。このため、官能基の密度を高く導入できる、かつ、多くの種類の官能基を導入できる点で優れている。以下に二つの合成例を示し、それぞれの特徴を示す。

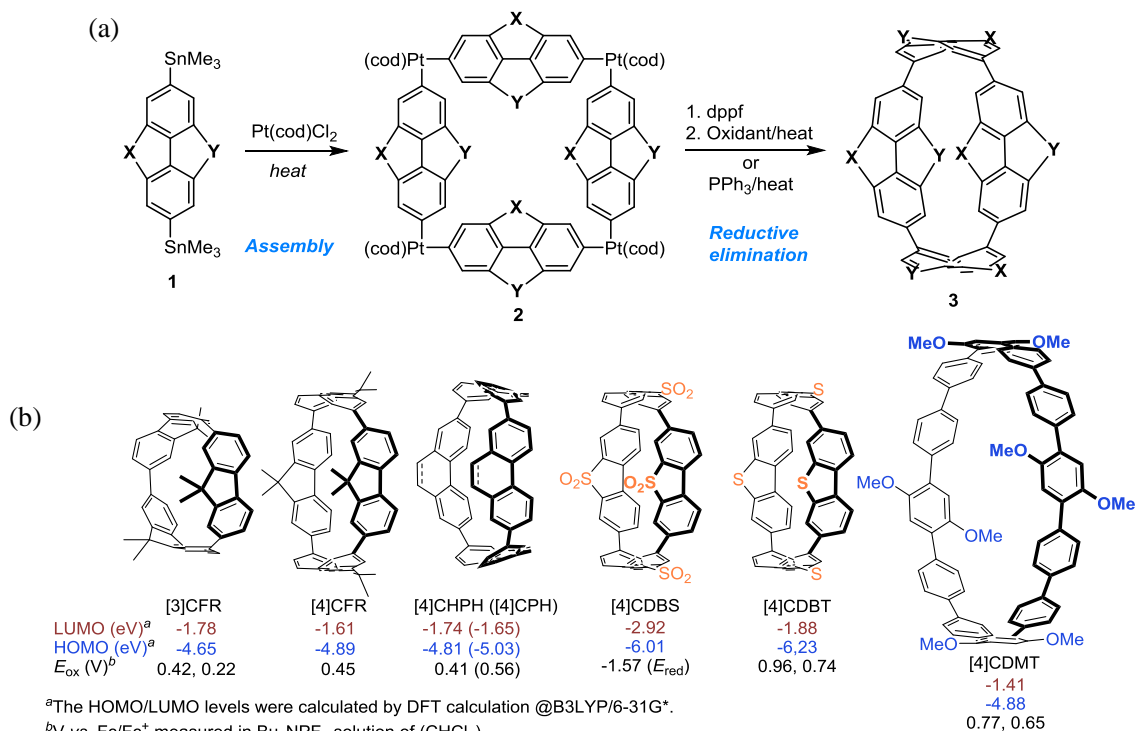


図 2. (a) 白金錯体を用いた CPP および誘導体の合成法と、(b) 合成された CPP 誘導体の構造。[3]cyclo-9,9-dimethyl-2,7-fluorene ([3]CFR)、[4]cyclo-9,9-dimethyl-2,7-fluorene ([4]CFR)、[4]cyclo-9,10-dihydro-2,7-phenanthrene ([4]CHPH)、[4]cyclo-2,7-phenanthrene ([4]CPH)、[4]cyclo-2,7-dibenzosulfone ([4]CDBS)、[4]cyclo-2,7-dibenzothiophen ([4]CDBT)、[4]cyclo-2',5'-dimethoxyterphenylene ([4]CDMT)。

a) 環状ピレン四量体の合成: ピレンは材料科学に最もよく用いられている発色団の一つであると共に、その環状四量体は CPP の π 共役系を環に直行した方向に拡張できる可能性を持つことから興味深い。一方、ピレンはビフェニルと類似した構造を持つが、電子的には全く異なっていることがすでに知られている。すなわち、ピレンの 2 および 7 位にはフロンティア軌道の係数が無いことから、ピレンを 2,7-位で連結したオリゴマーでは各ピレン単位が共役しておらず電子的に独立していることが独国の化学者により明らかにされている。実際、鎖状 4 量体のフロンティア軌道を解析すると、各ピレン単位が電子的に独立していることがわかる(図 3)。一方、計算科学から、環状体では

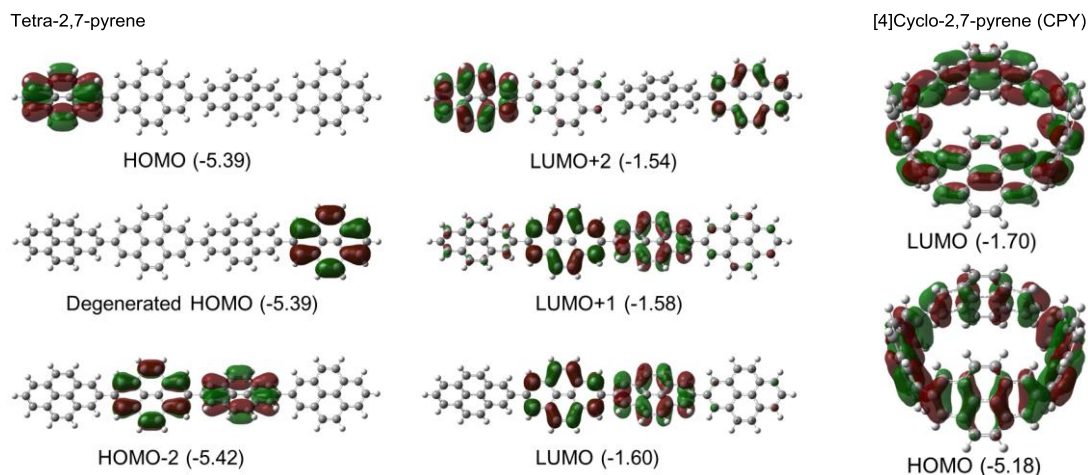


図 3. 鎖状および環状ピレン四量体のフロンティア軌道

各ピレン単位が共役していることが示唆された。そこで、合成しその電子的違いの解明を行った。

ピレンから容易に誘導できるジスタナン **4** に対し、Pt(cod)Cl₂ を作用させて加熱することで、環状白金四核錯体 **5** が 56% の収率で得た (図 4)。臭素を加える還元的脱離条件では、一部テトラヒドロピラン部位の酸化反応が観測されたが、過剰のトリフェニルホスフィンを加えて加熱したところ、対応する環状体が 51% の収率で得られた。さらに、Pd/C を用いて脱水素化することで、環状ピレン誘導体 [4]CPY が 97% の収率で得られた。さらに、[4]CPY の酸化・還元電位の測定を行うことで、実際に [4]CPY におけるピレン単位の共役の存在を実証し、フロンティア軌道トポロジーの変化も分子を環状にする一つの効果であることを提唱した。なお、[4]CPY は CNT 合成の前駆体として有用であると考えている。

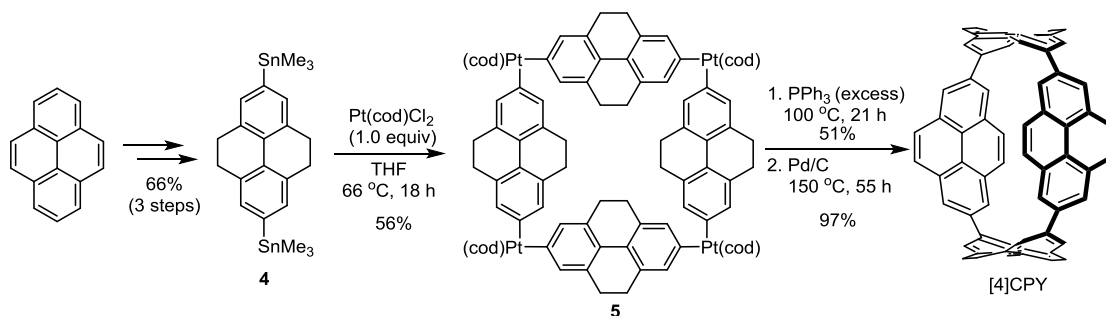


図 4. [4]cyclo-2,7-pyrene([4]CPY)の合成

b) 9,9-ジメチル-2,7-フルオレンの環状体(CFR)の合成: 前駆体 **6** と Pt(cod)Cl₂ 錯体を用いた組織化では三角形構造を持つ白金環状三核錯体 **7** が生成し、その還元的脱離により [3]CFR が主生成物として得られた (図 5)。なお、**7** の構造は単結晶 X 線構造解析により最終的に決定した。一方、白金錯体として Pd(nbd)Cl₂ (nbd = norbornadiene) を用いたところ、選択的に対応する環状四核錯体が生成し、その還元脱離により [4]CFR が得られた。このことから、白金状の配位子の選択により、異なるサイズを持つ CPP を合成できる可能性が示された。

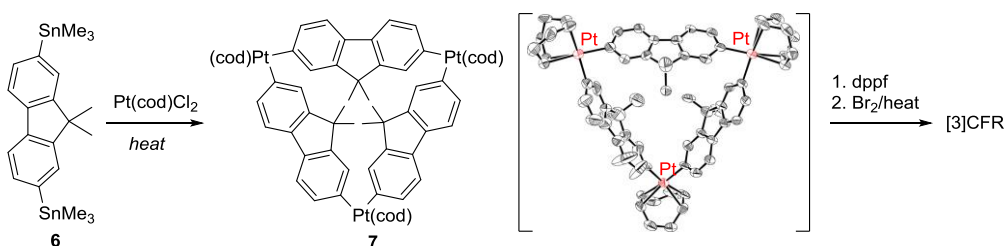


図 5. 白金三核錯体を経る [3]CFR の合成

3.1.3. CPP のランダム合成: 上記の合成法は優れた合成的特徴を持つ一方、多くの場合は出発基質の環状四量体しか得られない。得られる CPP のサイズの多様性を増すことを目的として、異なる数のベンゼンユニットを持つ前駆体を用いた CPP 合成について検討した。例えば、ビフェニル誘導体 **8** とターフェニル誘導体 **9** を用いることで、選択的に [10]CPP が合成できる可能性について検

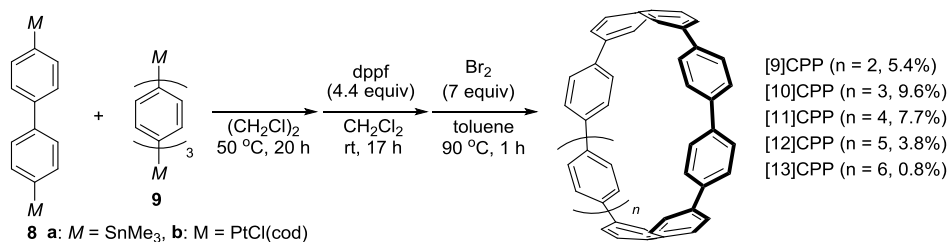


図 6. CPP のランダム合成法

討した(図 6a)。しかし、**8a**と**9a**にPtCl₂(cod)を加えた場合と、**8a**をあらかじめスズー白金トランスメタル化により**8b**に変換した後に**9a**と反応させた場合のいずれにおいても、[9]~[13]CPPの混合物が得られた。さらに、最初の加熱条件を変えることで、得られるCPPの生成比が変わった。このことから、白金錯体を用いた集積過程に平衡が存在していることが示された。得られたCPPは分子サイズの違いにより容易に分離できる。さらに、奇数のパラフェニレン単位を持つCPPも得られることから、CPPのランダム合成法として有用である。実際、この反応により[10]、[11]、[13]CPPが初めて合成された。さらに、図1bの軌道エネルギーからは[12]CPPより小さいCPPにおいて物性が大きく変化することが示唆されており、そのようなCPPが系統的に得られたことは、後述する物性の解明研究、特にサイズ選択性の解明と、CPPのホスト作用の発見につながった。

3.1.4. 白金錯体を鍵とするCPPの新しい合成ルートの開発: 上記ルートでは、正方形構造を持つ白金四核錯体を経る[8]および[12]CPPを選択的に合成できたが、その他のサイズのCPPを選択的に得ることは成功しなかった。さらに、[8]CPPよりも小さいサイズのCPPの合成も困難であった。そこで、以下に示す炭素-炭素結合により多核白金錯体を合成する二つの新しい合成ルートの開発を行った。

a) U字型白金二核錯体を前駆体にする方法: これまではSn-Pt金属交換反応を利用して白金四核錯体の合成を行ってきた。それに対し、二つの反応性官能基(臭素)を持つU字型二核白金錯体**10**を前駆体として用い、官能基を利用することで炭素-炭素結合生成により、四核錯体**11**を合成することを考えた(図7)。そこで**10**を合成し当量のNi(cod)₂との反応したところ、**11**が20~63%の収率で得られた。このステップの収率は、条件の精査により向上すると考えている。さらに、白金を還元的脱離することで、前駆体のベンゼンユニットの違いにより、選択的に[6]、[8]、[10]CPPが得られた。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の臭素を添加する方法では困難であったため、XeF₂等の酸化剤を用いる新しい条件を開発した。[6]CPPは我々に先駆けて米国のグループが合成に成功しており、この時点で合成されていた最も小さなCPPであった。しかし、その合成収率は極めて低かった(8段階、0.7%合計収率)。本合成は6段階、8.7%の合計収率で[6]CPPを合成できることから、効率が10倍以上向上した。

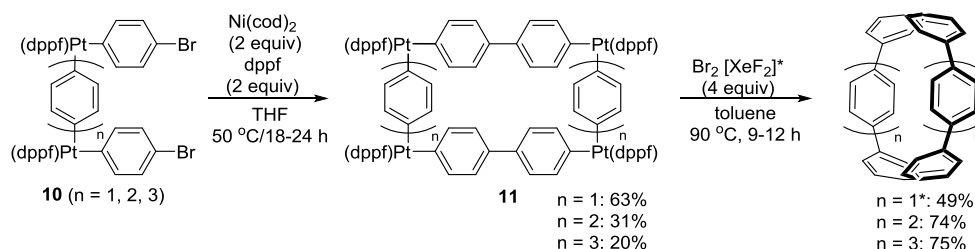


図7. [6]、[8]、[10]CPPのサイズ選択的合成

b) L字型白金単核錯体を前駆体にする方法: 二つの反応性官能基(ヨウ素)を持つL字型白金単核錯体**12**も環状白金錯体の前駆体となる可能性に着目した(図8a)。**12**は4-ヨード-4'-トリメチルスタニルビフェニルとPd(cod)Cl₂から定量的に合成できた。さらに、**12**に対して、Pd(dba)₂(dba =

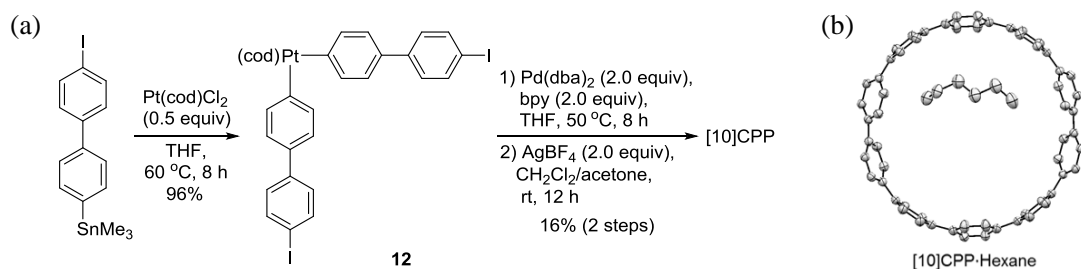


図8. (a)白金錯体**11**を経る[10]CPP合成法と、(b)単結晶X線構造解析による[10]CPPの構造

dibenzylidene acetone) および AgBF_4 を順次作用させたところ、[10]CPP が選択的に得られた。さらに、生成物の単結晶 X 線構造解析に成功した (図 8b)。

3.1.5. 三次元構造を持つ籠型 π 共役系化合物の合成: これまでの四角白金四核錯体生成における「組織化」の概念を発展させることで、従来の合成法では達成困難な、閉じた三次元構造を持つ新規 π 共役分子 (3D 共役分子) の合成に成功した (図 9)。すなわち、一分子中に三つの反応部位を持つ **13a** ($\text{M} = \text{SnMe}_3$) を出発基質として用い、スズ-白金金属交換による組織化を行うことで、八面体構造をもつ六核白金錯体 **14** を収率よく得た。さらに、**14** の白金配位子を cod から dppf へ交換した後、 XeF_2 を加える条件で白金の還元的脱離を行った結果、3D 分子 **15** が良好な収率で得られた。**15** の構造は、最終的には単結晶 X 線構造解析により同定すると共に、光物性や酸化還元特性、および、電荷移動度などの基礎物性の測定も行った。

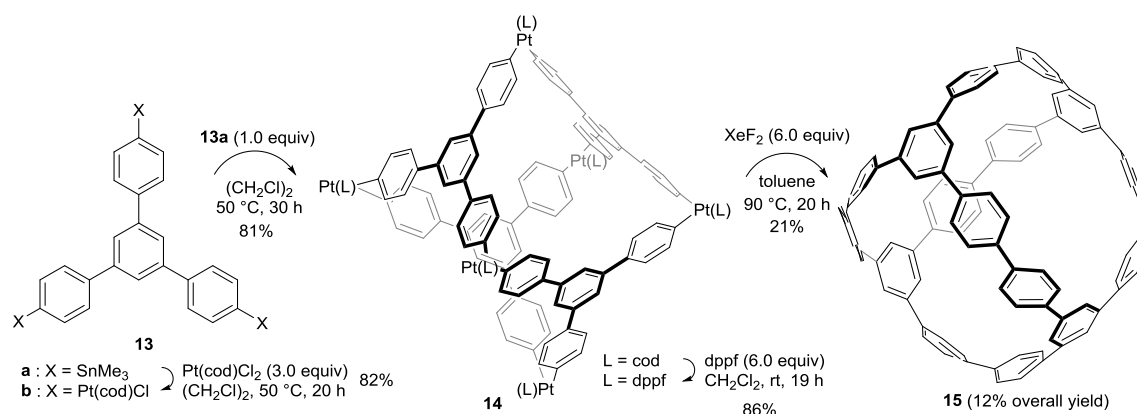


図 9. 3D 分子 **15** の合成

環状 π 共役分子はフラーレンやカーボンナノチューブの発見以来、多大の興味を集めているが、有機合成により構造の明確な分子を選択的に合成することは困難である。今回の合成法は、既存の「自己組織化」による金属-配位子錯体の構造を利用することで、様々な 3D 共役分子が合成できることを示しており、新しい構造の分子群の創製に有効であると期待できる。

3.1.6. 高歪み[5]CPP の合成: C_{60} の部分構造である[5]CPP の HOMO-LUMO ギャップが、 C_{60} のそのギャップと同程度であることを理論的に明らかにしている (図 1b)。フラーレン誘導体は有機薄膜太陽電池の有機電子受容体を初めとして、種々の分子エレクトロニクス材料として利用が始まっているが、その構造のバリエーションは大きく制限されているため、必然的にその物性の精密チューニングも困難である。一方、CPP はフラーレン類に比べて原理的に置換体の合成のバリエーションに富むと考えられることから、[5]CPP の合成は大変興味深い。従来法では[5]CPP の合成は困難であったため、金属を用いた環化反応と還元的な芳香族化を利用する新しい方法について検討した (図 10)。

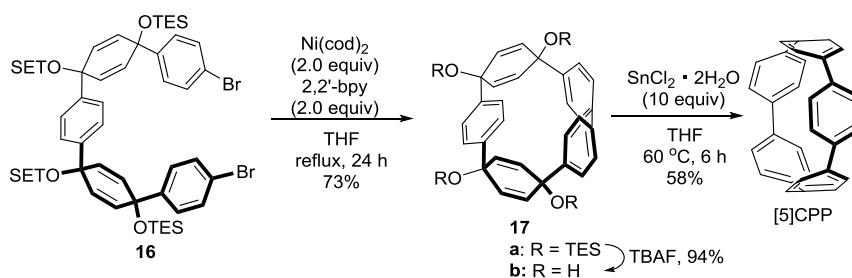


図 10. [5]CPP の合成

トリエチルシリル (TES) 保護基を有するシクロヘキサジエンジオール誘導体 **16** を合成し、白金もしくはニッケル錯体を用いた炭素-炭素結合形成反応により環化体 **17a** を得た。さらに、TES 基を脱保護してテトラオール体 **17b** へ変換した後、 SnCl_2 を用いて還元的芳香族化を行ったところ、[5]CPP が良好な収率で得られた。さらに、UV-vis、電気化学測定より[5]CPP が C_{60} に匹敵する狭い HOMO-LUMO ギャップを有していることを明らかにした。この合成の発表を行ったすぐ後に、米国のグループも同様な合成ルートを用いた[5]CPP の合成を報告した。大きな違いは、TES 基ではなくメチル基を水酸基の保護基として用いている点である。このため、最後の芳香族化に 2 ステップ必要であると共に、そのうちの最初のステップは、極めて強い塩基性の試薬をごく低温下で用いる必要がある。それに比べ、図 10 の合成では、最終ステップが温和な条件で進行することから、スケールアップに適した条件であることから、[5]CPP の大量合成と試薬としての販売につながった。

3.1.7. CPP の実用的な合成法の開発: [5]CPP を材料科学のリード化合物として用いることを考え、スケールアップを検討した。しかし、最終ステップである **17b** から[5]CPP への還元的芳香族化の再現性が悪く、50 mg を超えるサンプルの合成でさえ困難であった。そこで、この段階の条件について詳細に検討したところ、 SnCl_2 に 2.0 当量の塩酸を加えることで、室温、短時間、かつ再現性良く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、2 g を超える[5]CPP の合成に成功した。さらに、この技術を図 10 に示した合成法と共に民間企業に移転することで、[5]CPP を試薬として販売することに成功した。

この反応において過剰の塩酸を加えると、**17b** が容易に分解することから、本条件ではフリーな塩酸は存在しておらず、新たな活性種が生じていることが示唆された。そこで、 ^{119}Sn NMR 測定により調べたところ、 SnCl_2 に 2 当量の HCl が反応することで H_2SnCl_4 が生成することを明らかにした(図 11)。ここに **17b** を加えると速やかに反応すること、 H_2SnCl_4 に過剰の塩酸を加えてもピークは変化しないことから、これが活性種であることを明らかにした。

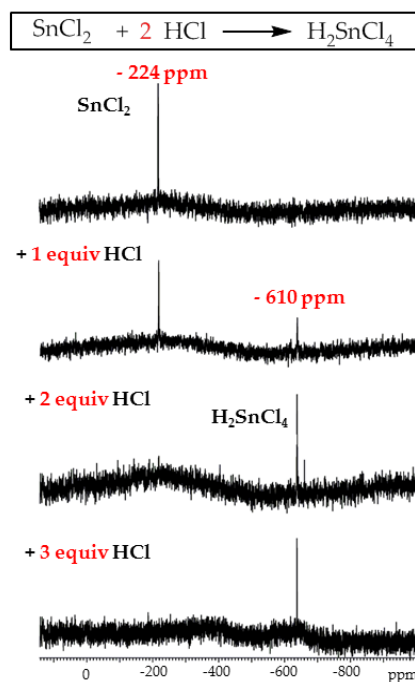


図 11. ^{119}Sn NMR (THF- d_8 , 室温) によるスズ活性種の同定

SnCl_2 に大過剰の塩酸水を加える反応条件は、ペンタセン誘導体等、平面状の π 共役分子の合成において数多くの報告例がある。しかし、実際にその反応の活性種については不明であった。本結果は、その活性種を初めて同定した結果である。さらに、この還元条件において塩酸は 2 当量で十分であることから、酸に不安定なためにこれまで利用できなかった化合物への利用の可能

性が広がるなど、 π 共役分子の合成研究に波及効果を持つ成果であると考えている。

本手法を用いることで、[7]~[12]CPP が容易に合成できることを明らかにした。米国グループが開発した。CPP 前駆体合成法を参考にし、シクロヘキサジエンジオール単位を 3 あるいは 4 つ持つ [7]~[12]CPP の前駆体をそれぞれ合成し、それを H_2SnCl_4 により芳香族化を行った (図 12)。いずれの基質を用いても収率良く対応する CPP が得られたことから、一般性の高い方法であることを明らかにした。[8]CPP においても 2g 程度の大量合成に成功した。

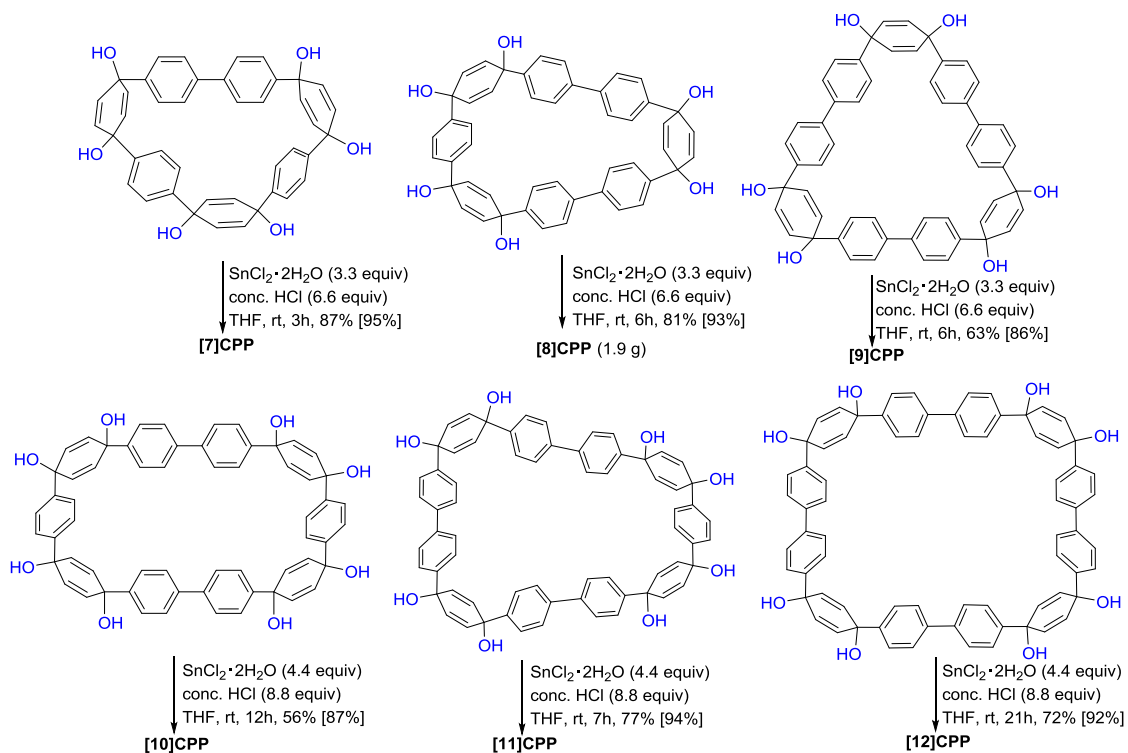


図 12. $\text{SnCl}_2/2\text{HCl}$ による還元的芳香族化による [7]-[12]CPP の合成. [] 中の数字は一つのジヒドロキシシクロヘキサジエン単位当たりの収率

一方、[6]CPP の合成は 3 環性単位 **18** の二量化を含む、新しい合成経路を開発した (図 13)。すなわち、**18a** の臭素をスズ、ホウ素、あるいはケイ素に金属交換した後、 $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$ と反応させたところ、選択的に二核白金錯体 **19** が高収率で得られた。 PPh_3 を加えて白金の還元的脱離反応を行った後、脱シリル化、さらに、 H_2SnCl_4 を用いた還元的芳香族化により、1.3g の [6]CPP が得られた。

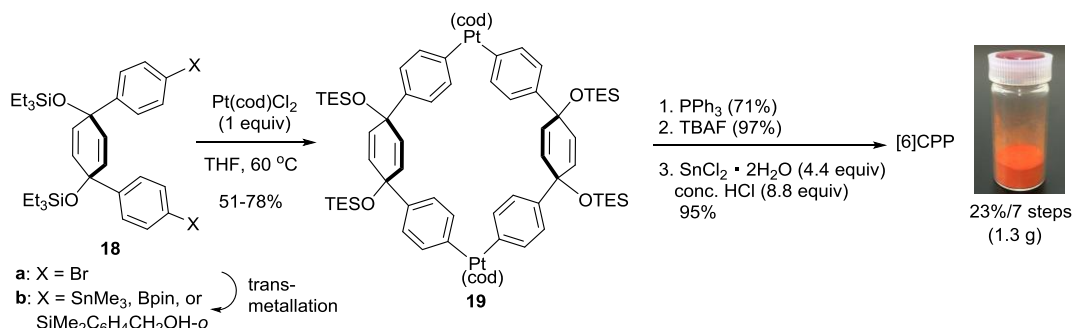


図 13. [6]CPP のグラムスケール合成

3.1.8. CPP の化学変換の検討: 上記の検討により CPP の入手が容易になったことから、CPP を出発基質とした誘導体化も可能になってきた。また、極めて歪んだ化合物である CPP がどのような反

応性を示すのかも興味深い。そこで、CPP の求電子置換反応、C-H 結合活性化反応を利用した誘導体化を検討した。

a) 臭素化反応: [5]CPP に対して 1 当量の臭素を反応させたところ、予期に反して求電子置換反応は起こらず、[5]CPP の向かい合う 2 つのベンゼン環の 1,4 位が臭素化された付加生成物 **20a** が選択的に得られた。臭素の二付加体では複数の異性体の存在が考えられるが、**18a** のみが得られた。さらに、2 当量の臭素を加えたところ、**20a** が 90% 以上の収率で得られた。さらに、[6]、[8]CPP に対しても 2 当量の臭素との反応を行った。その結果、CPP の環サイズが大きくなるに **20** の生成収率が低下するものの、2 分子の臭素が向かい合うベンゼン環に付加した **20b**、**20c** のみが得られた。一方、[12]CPP を用いたところ、反応は進行せず、[12]CPP が定量的に回収された。

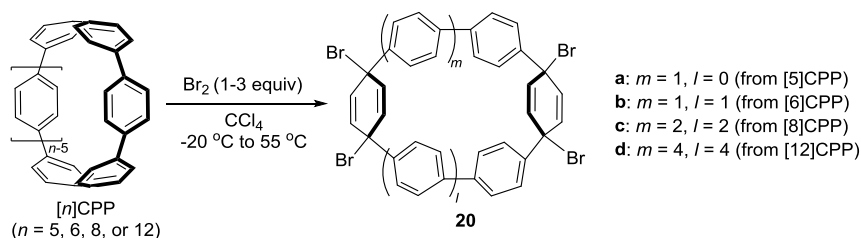


図 14. [n]CPP の臭素化反応

さらに、理論計算から、[5]、[6]、[8]CPP では臭素の付加反応により、生成物が安定化すること、さらに、一臭素付加体にさらにもう一分子の臭素が付加反応すると、より大きく安定化された。一方、[12]CPP への臭素の付加反応は吸熱的であった。さらに、[5]、[6]、[8]CPP において臭素 2 分子付加体の異性体の安定性を比べたところ、対面するベンゼン環に付加反応を起こした **20** が最も熱力学的に安定であることがわかった。これらのことから、生成物の安定性が反応の進行と位置選択性を決めていることを明らかにした。

3.2 超分子構造体の合成と機能探索(京都大学 山子グループ)

3.2.1. CPP と C₆₀ との相互作用による超分子構造体の生成: フラーレンを CNT が内包したナノピーポッドは、フルーレンの内包により CNT の電子物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。CPP はアームチェア CNT の最小構成単位であることから、これとフルーレンとの相互作用について検討したところ、サイズおよび配向選択的なホスト・ゲスト錯体を形成し、最短のナノピーポッドが形成することを初めて明らかにした(図 16a)。

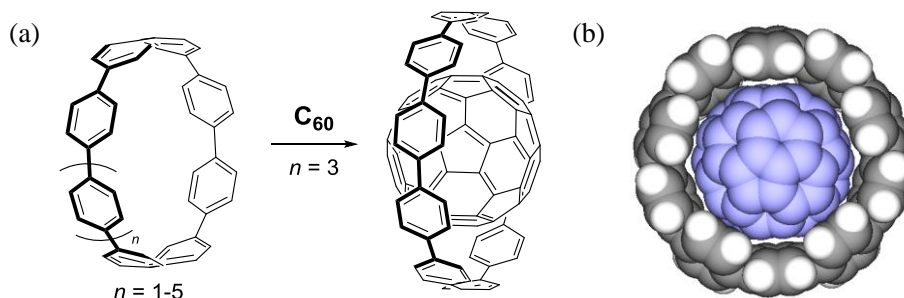


図 16. (a) [10]CPP による C₆₀ のサイズ選択的な包接と (b) 包接体の CPK モデル

この[10]CPP による C₆₀ の包接の会合定数は $3.8 \times 10^6 \text{ L}^{-1} \text{ mol}$ と極めて大きく、これが炭化水素のみからなる C₆₀ のホストとして発表当時は最大級の強さであることを明らかにした。さらに、理論化学計算の結果から、[10]CPP が C₆₀ の面間距離が 0.335 nm であり、ファンデルワールス相互作用を最大化できる、ちょうどよいサイズを持っていることが示された(図 16b)。これがサイズ選択的な包接の原因である。このような凸状と凹状の構造を持つ π 共役分子の積層構造からなる高次構造体の存在は、これまで多層 CNT やフルーレンが単層 CNT に包接された構造を持つフルーレンピーポッド

ッドなどですでによく知られているが、その構造形成を支配する因子については、必ずしも十分な理解が行われていなかった。本研究の成果は、この解明に大きく寄与をする結果であると考えている。このような錯形成を利用することで、高次フラ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。なお、我々の研究を契機として、東北大学や名古屋大学のグループからも同様な環状 π 共役分子によるフラレンの包接現象が次々と報告された。

3.2.2. CPP による C_{70} のサイズおよび配向選択的包接: 球状構造を持つ C_{60} と異なり、 C_{70} 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_{60} の場合と同様に、 C_{70} 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_{70} 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 mol L^{-1} と極めて大きく、これが炭化水素のみからなる C_{70} のホ

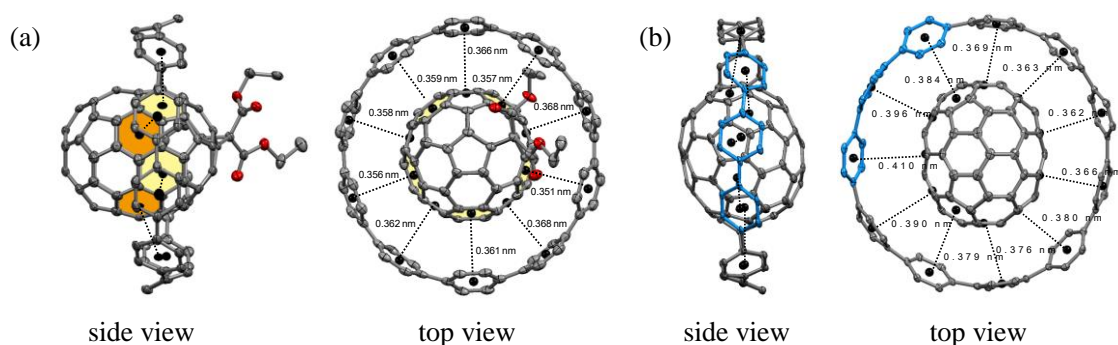


図 17. 単結晶 X 線構造解析による C_{70} と (a) [10]CPP、(b) [11]CPP との包接錯体の構造

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した (図 17)。

[10]CPP との包摂体は C_{70} の短軸方向と相互作用しており、その様式は C_{60} のものと同様であった。これは、 C_{60} の直径と C_{70} の短軸方向の直径がほぼ等しいためである。実際、面間距離 (約 0.33~0.36 nm) は sp^2 炭素の van der Waals 半径の和 (0.34 nm) とほぼ等しく、この距離も C_{60} 錯体で推定された値と良い一致を示した。一方、[11]CPP は C_{70} 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_{70} との面間距離が 0.33~0.38 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 が極めてしなやか (elastic) な分子であることが示され、これがこの "induced-fit" を可能にしたと考えられる。

C_{70} が単層 CNT に内包された C_{70} -ピーポッドでは、CNT の直径の違いにより C_{70} の配向が変化することが知られていたが、ピーポッド内における C_{70} の相互作用の可能性も指摘されており、その配向を決める因子は明らかでなかった。しかし、[10]CPP と [11]CPP のサイズがこれまで報告されている C_{70} -ピーポッドの配向の変化が起こるサイズに完全に一致したことから、ピーポッドの配向選択性が CNT の径で一義的に決まることを示した。

3.2.3. CPP と金属内包フラレンとの相互作用による超分子構造体の生成: 上記の結果においては、CPP とフラレン間の相互作用はファンデルワールス力であり、電気的な相互作用は観測されていない。しかし、カーボンナノチューブピーポッドでは、ホストとゲスト間の電気的な相互作用が提唱されている。そこで、空のフラ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することで、CPP ホストとフラレンゲスト間に電気的な相互作用が観測される可能性について検討した。

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、最短のメタロフラレンピーポッド ($La@C_{82}c[11]CPP$) を形成していることを明らかにした (図 18a)。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@C₈₂ の酸化還元電位はフリーなものとは比べて、陰極側にシフトした(図 18b)。ニトロベンゼン中では、La@C₈₂ 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 の酸化電位はわずかではあるが陽極側にシフトした(図 18c)。この結果は、錯形成に伴い [11]CPP から La@C₈₂ 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の存在が示された。

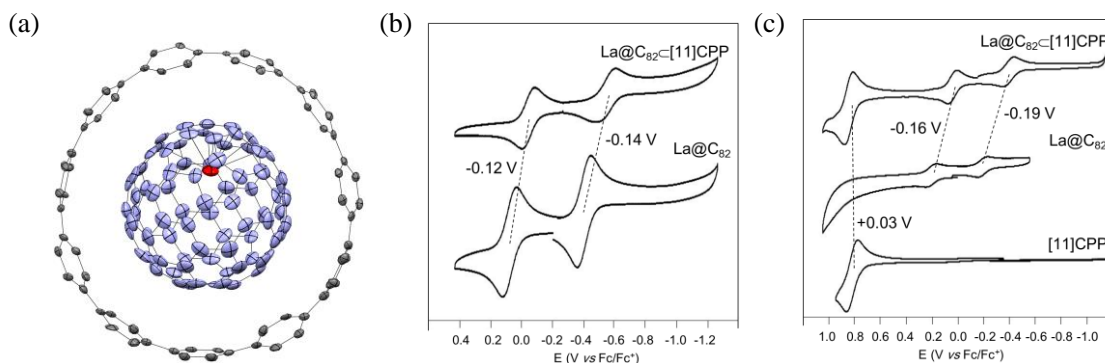


図 18. (a) 単結晶 X 線構造解析による La@C₈₂ と [11]CPP との包接錯体の構造と、錯体およびフリーの La@C₈₂、[11]CPP の (b) 1,2-ジクロロベンゼン中、および (c) ニトロベンゼン中での CV

3.2.4. CPP と C₆₀ および C₇₀ 錯体の高圧下での構造解析: CPP の C₆₀ および C₇₀ との錯形成反応を超高圧下で行い、その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、a) 常圧では CPP とフラレーンとの間には電子的な相互作用は観測されないが、8-10GPa の超高圧では 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、b) 常圧ではフラレーンと 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、超高圧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レーンと相互作用しないが、超高圧下では 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、常圧に戻すと分離した。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。

3.2.5. CPP 金属錯体の合成: CPP の環状構造に由来する曲面 π 電子系に対して多くの関心が

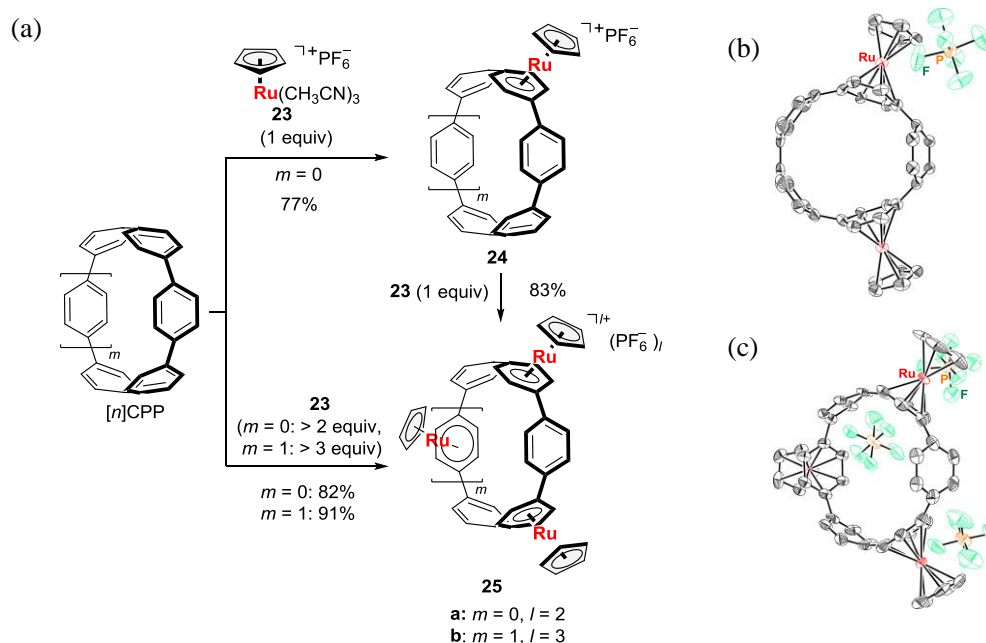


図 20. (a) Ru-CPP 錯体 **24**, **25** の合成と、(b) **25a** および(c) **25b** の単結晶 X 線構造
 寄せられている。そこで、平面 π 分子との反応性の違いや、位置選択的な CPP の変換反応の開
 発を視野に入れ、CPP の曲面 π 電子系を π アレーン配位子として用いる CPP-金属サンドイッチ錯
 体の合成を検討した(図 20a)。[5]CPP とカチオン性ルテニウム錯体 **23** (1 当量)との反応を行うと、
 ひとつの CpRu が η^6 で π 配位した錯体 **24** が高収率で得られた。さらに、**24** に対して 1 当量の **23** を
 加えると、Ru 二核錯体 **25a** が高収率で得られた。**25a** は[5]CPP と 2 当量の **23** との反応でも選択
 的に合成できた。一方、2 当量以上の **23** を用いてもさらなる錯形成は進行せず、**25a** のみが得られ
 た。さらに、[6]CPP と 3 当量以上の **23** との反応により、Ru 三核錯体 **25b** が高収率で得られた。**25a**,
25b ともの構造異性体の生成が考えられるが、いずれも単一の生成物が得られ、その構図は NMR、
 および X 線結晶構造解析により一義的に同定した(図 20b, c)。さらに、理論計算から、得られた生
 成物が異性体の中で最も熱力学的に安定であることが示された。

ここで合成した錯体、およびそれらの誘導体は CPP の物性と遷移金属の特徴を合わせ持つと考
 えられることから、CPP の選択的な官能基化への利用のみならず、特徴的な触媒機能や光、電子
 物性の発現といった観点から興味深いと考えている。

3.3. CPP 類の不安定活性種状態の解明 (大阪大学 真嶋グループ、京都大学 山子グループ)

3.3.1. CPP の酸化・還元特性と酸化種の単離・同定 (京都大学 山子グループ) : ポリパラ
 フェニレン、ポリチオフェンのような π 共役系化合物の π ラジカルカチオンやカチオン種は、有機
 電子デバイスにおける導電性と密接に関係する化学種である。そのため、それらのポリマーやオリ
 ゴマーモデルの分子構造、電子状態の解明や、デバイス特性との関連性を明らかにする研究が基
 礎化学のみならず材料科学の分野から広く研究されている。しかし、スピンや電荷がどれだけ非局
 在化しているのか、といった根本的問題がいまだ解決されていない。CPP は末端構造の無いオリゴ
 パラフェニレンとみなせることから、ポリパラフェニレンの優れたモデル化合物となると考えられる。
 また、CPP の酸化・還元化学は、理論で予想された CPP の電子状態を実証する優れた実験系であ
 る。そこで、CPP の電気化学測定に始まり、酸化種の単離・同定に至る研究を行った。

a) CPP の電気化学測定: [8]~[13]CPP の酸化・還元特性についてサイクリックボルタンメトリー
 (CV) を用いて検討したところ、いずれの CPP も可逆的な酸化反応を起こすことが分かった。
 [8]CPP の CV 測定結果を図 21a に示した。[6]CPP ではピーク形状にゆがみが生じるが、一つの可
 逆的な酸化波が観測された。一方、[5]CPP では可逆な二つの酸化波が観測された。さらに、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がわかった(図 21b)。こ
 の結果は DFT 計算において、サイズが小さい CPP が高い HOMO エネルギーを持つという結果と
 良い一致を示している。なお、この結果は CPP の酸化還元特性を実験的に明らかにした世界初の
 例であり、その後の他のグループの報告の基準となっている。

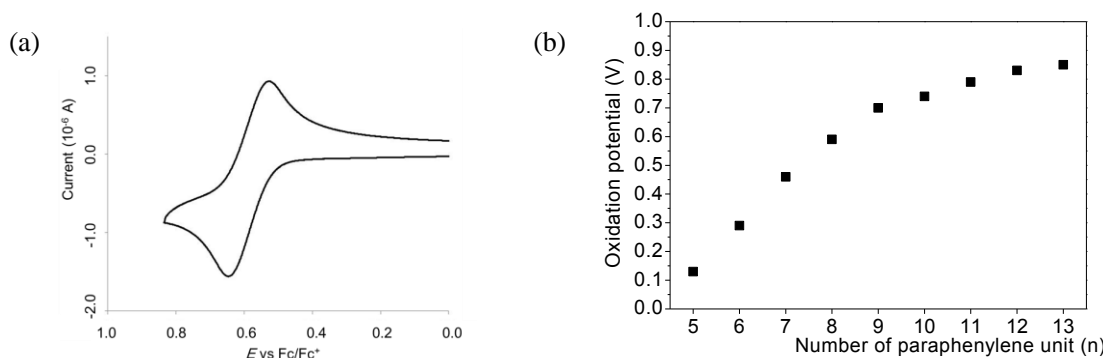


図 21. (a) [8]CPP のサイクリックボルタノグラムと、(b) CPP の酸化電位のサイズ依存性

b) [8]CPP ラジカルカチオンおよびジカチオンの単離・同定: CV における酸化ピークの優れた可
 逆性は、CPP のラジカルカチオン種が室温程度で十分に安定であることを示唆している。そこで、

その単離・同定の検討を行った。その結果、[8]CPP に対して 1 当量の NOSbF_6 を作用させることで、[8]CPP のラジカルカチオンを高収率で単離できた(図 22a)。さらに、[8]CPP に対し過剰の NOSbF_6 を作用させることでジカチオンが収率よく単離できた。さらに、ジカチオンに対し中性の[8]CPP (1 当量)を加えると、定量的にラジカルカチオンに変換された。

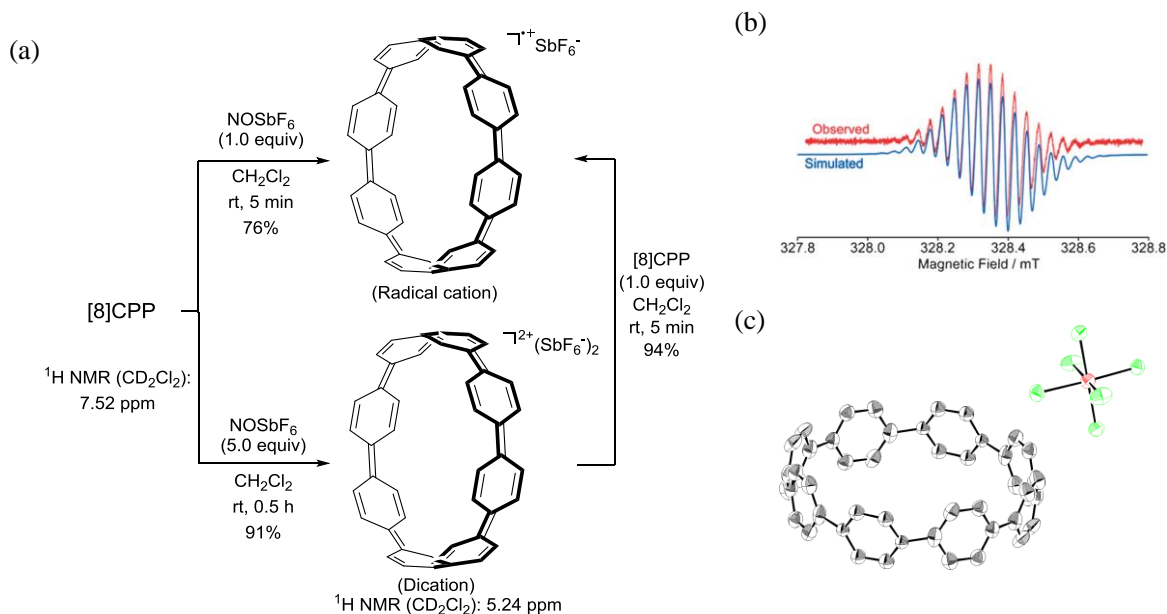


図 22. (a) [8]CPP ラジカルカチオン、ジカチオンの合成と、(b) ラジカルカチオンの ESR スペクトル、(c) ジカチオンの単結晶 X 線構造

ラジカルカチオンは ESR 活性であり、高い対称性を持った分裂パターンを示した ($g = 2.0023$ G, $H = 0.234$ mT, 図 22b)。このスペクトルは、すべての水素原子が化学的に等価であると仮定したシミュレーションパターンと完全に一致したことから、スピンの CPP のすべてのパラフェニレン単位に完全に非局在化していることが示された。一方、ジカチオンは ESR に不活性であったが、¹H NMR に活性であり 5.24 ppm に単一のピークが観測された。このことは、電荷も CPP のすべてのパラフェニレン単位に非局在化していることを示唆している。さらに、理論計算、およびジカチオンの単結晶 X 線構造解析(図 22c)からも、ラジカルカチオンおよびジカチオンにおいてそれぞれスピンおよび電荷が完全に非局在化していることが示された。さらに、理論計算および単結晶 X 線構造解析の結果から、中性の化合物からラジカルカチオン、さらにジカチオンになるにつれ、パラフェニレン単位のなす二面角が小さくなり共平面に近づくと共に、結合交代が起こり、ベンゼノイド構造からキノイド構造へと構造変化が起こっていることがわかった。

一方、我々の上記報告とほぼ同じくして、米国のグループが[8]CPP ラジカルカチオンと、ラジカルカチオンと中性[8]CPP とのラジカルカチオンダイマー錯体の単離を報告した。しかし、その吸収スペクトルからは我々の結果と矛盾することが示唆された。そこで、我々の実験結果の妥当性を確認するため、いくつかのコントロール実験を行った。その一つが、磁気円二色性(MCD)スペクトルを用いて酸化種の吸収スペクトルの帰属を詳細に行った。その結果、ジカチオンでは 1200 nm 付近および 500 nm 付近に極大吸収を持つ吸収のいずれにおいても、正のファラデー A 項に由来する特徴的な分裂した吸収が観測された(図 23 左)。これは、それぞれ縮重した HOMO から LUMO、および LUMO+1 への遷移と考えられることから、観測結果と良い一致を示した。さらに、ラジカルカチオンにおいても、1800 nm 付近に極大吸収が正のファラデー A 項に由来する顕著なシグナルを示した(図 23 右)。この吸収は縮重した HOMO から SOMO への遷移であり、観測結果と良い一致を示している。一方、米国のグループの報告しているラジカルカチオンダイマー(我々の報告したラジカルイオンと同じ吸収を持つ)では、縮重した軌道が関与する電子遷移は一般に考えられないことからファラデー A 項は観測されないと予想されるため、我々の結果の妥当性が確認された。

一般に、ジカチオンはラジカルカチオンより不安定な化学種であるが、上記の結果は CPP では

ジカチオンが極めて安定である可能性を示唆している。その安定性の起源を明らかにするため、

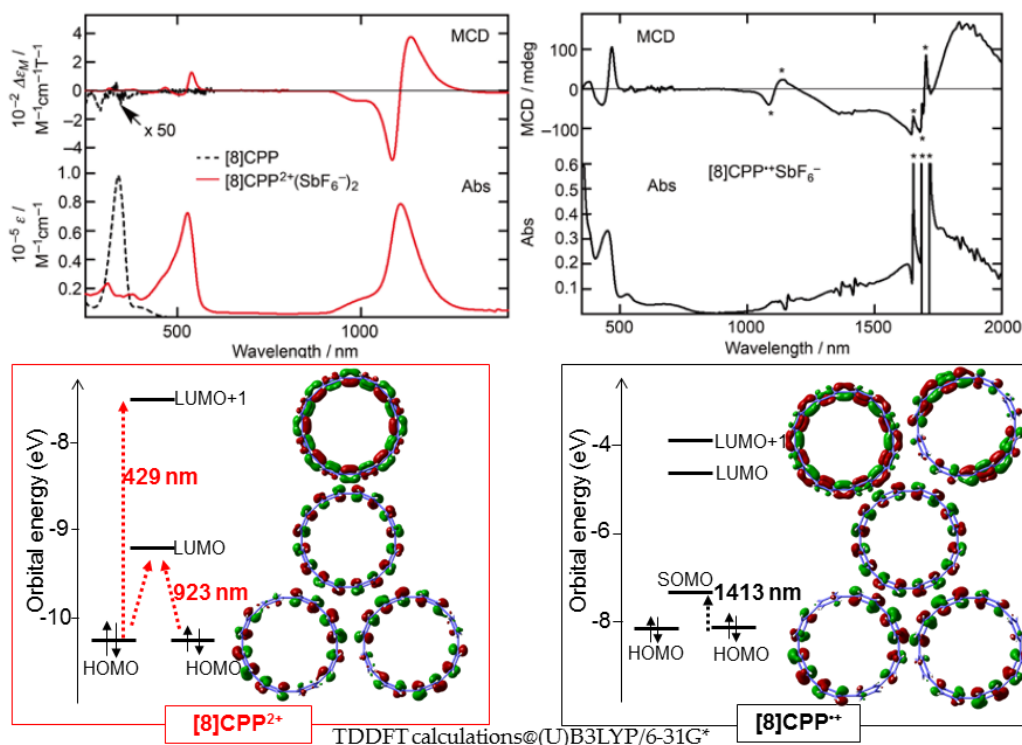


図 23. [8]CPP ジカチオン、ラジカルカチオンの MCD および UV-vis-NIR スペクトルと、TD-DFT 計算による吸収の帰属

理論計算により種々検討した。その結果、[8]CPP ジカチオンのフロンティア軌道の節の分布が平面内環状芳香族性を示すと予想されている *cis*-[32]アヌレンと同じであることと同じであること、さらに、NICS 計算と GIAO 計算から CPP の面内・外で大きな芳香族性と反芳香族性が示された。これらのことから、ジカチオンにおいては CPP のパラフェニレン単位が共役して、面内方向性を持つ可能性が示唆された(図 24)。すなわち、ジカチオンの赤色で示した π 結合の数は 30 電子系であり、これは $(4N + 2)\pi$ 電子系の $N = 7$ に相当する。この結果は、ジカチオンでキノイド性が向上した結果と良い一致をしている。したがって、この面内芳香族性がジカチオンの異常な安定性の起源であることが示唆された。一方、中性の[8]CPP において面内共役に関与する π 電子は 32 電子系であり、 $4N\pi$ 電子系の $N = 8$ に相当することから、この面内共役が起こると反芳香族性が生じてしまう。このため、中性の CPP ではそれぞれのパラフェニレン単位は共役せず、ベンゼノイド構造を取っていることが示唆された。

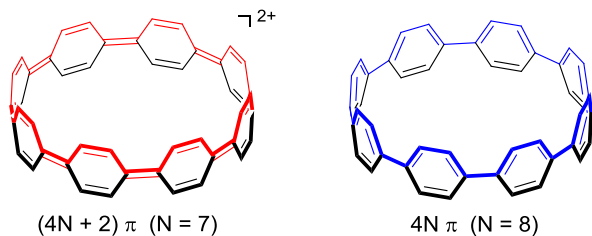


図 24. [8]CPP ジカチオンおよび[8]CPP の面内共役

さらに、上記の結果は $[n]$ CPP のジカチオンでは面内共役 π 電子数は $(4[n-1] + 2)\pi$ 系になることから、常に芳香族性を持つと考えられる。一方、中性な $[n]$ CPP を 2 電子還元したジアニオン種も、電荷が非局在化した場合には $(4N + 2)\pi$ 系を持つことから、面内芳香族性を持つことが予想される。そこで、種々の $[n]$ CPP のジカチオン及びジアニオンについても面内芳香族性の有無について理論的に検討を行ったところ、いずれも芳香族性を持つことが示された。ジカチオンについては、以

下に示すようにサイズを異なる化合物の合成に成功したが、ジアニオンに関してはこれまで報告例はない。今後、その合成と単離についても検討したい。

c) [n]CPP (n = 5, 6, 8, 10, 12)ラジカルカチオンとジカチオンの単離・同定:サイズの異なる CPP ラジカルカチオン、ジカチオンの合成・単離に成功した。それぞれの化合物の吸収スペクトル、ラジカルカチオンにおける ESR パラメーター、ジカチオンにおける ^1H NMR の化学シフト値を表 1 にまとめた。なお、いずれの化合物も、ラジカルカチオンでは ESR で等価な水素に由来するシグナル分裂が観測され、ジカチオンではシングレットのピークのみが観測されたことから、スピンおよび電荷が完全に非局在化していることが示された。ラジカルイオン、およびジカチオンの吸収スペクトルは CPP のサイズが大きくなるにつれて長波長シフトし、ラジカルカチオンでは極大吸収波長が 2500 nm を超える領域にまでシフトした。一方、ジカチオンの長波長側の吸収も 2000 nm にまで長波長シフトした。これらの結果は、CPP のパラフェニレン単位が共役していることと良い一致を示している。ジカチオンの ^1H NMR 化学シフト値も CPP の環サイズが大きくなるにつれ高磁場シフトしているが、これも芳香族性による環電流の効果が大きな CPP 程大きいと、水素原子が大きく遮蔽されたためと理解できる。

表 1. [n]CPP (n = 5, 6, 8, 10, 12)ラジカルカチオン、ジカチオンの UV-vis-NIR, ESR, ^1H NMR スペクトルデータ

n	Radical Cation		Dication	
	Absorption (nm)	ESR (g, Hc)	Absorption (nm)	^1H NMR (ppm)
5	876	2.0043, 0.046	428, 654	5.53
6	1136	2.0037, 0.043	464, 792	5.30
8	1770	2.0033, 0.034	528, 1102	5.24
10	2110	2.0031, 0.030	549, 1568	4.72
12	>2700	2.0030, 0.025	600, 2109	4.57

上記の検討から、CPP の CV 測定で観測された単一の酸化波が 2 電子移動を含むことが示唆される。その直接的な証明は、電極反応に関与する電子数を直接見積もることである。そこで、CV と回転ディスク電極とを用いる方法を用い、CV の時間スケールで一段階と観測される[7]~[12]CPP 酸化過程に関与する電子数を見積もったところ、いずれの場合も 2 電子酸化過程であることが示された。さらに、[6]CPP の対称性の悪い酸化波も 2 電子酸化であることが示唆され、二つの酸化波が観測される[5]CPP も含め、いずれも電気化学的酸化により容易にジカチオンへと酸化されていることが示唆された。

3.3.2. CPP の不安定活性種のサイズ依存性の解明 (大阪大学 真嶋グループ):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 (図 25)。

a) CPP 類のラジカルイオン種の環サイズ依存性:CPP を含む塩化ブチル低温マトリックス中において γ 線照射を行うことによりラジカルカチオンイオン種を生成し、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。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 から SOMO への遷移であり、紫外可視域の吸収は SOMO から LUMO への遷移であることを明らかにした。同様に、CPP を含むメチルテトラヒドロフラン低温マトリックス中において γ 線照射を行うことで、CPP のラジカルアニオン種を生成し、その吸収およびその帰属を明らかにした。これはラジカルアニオン種を同定した初めての結果である。いずれの場合においても、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。

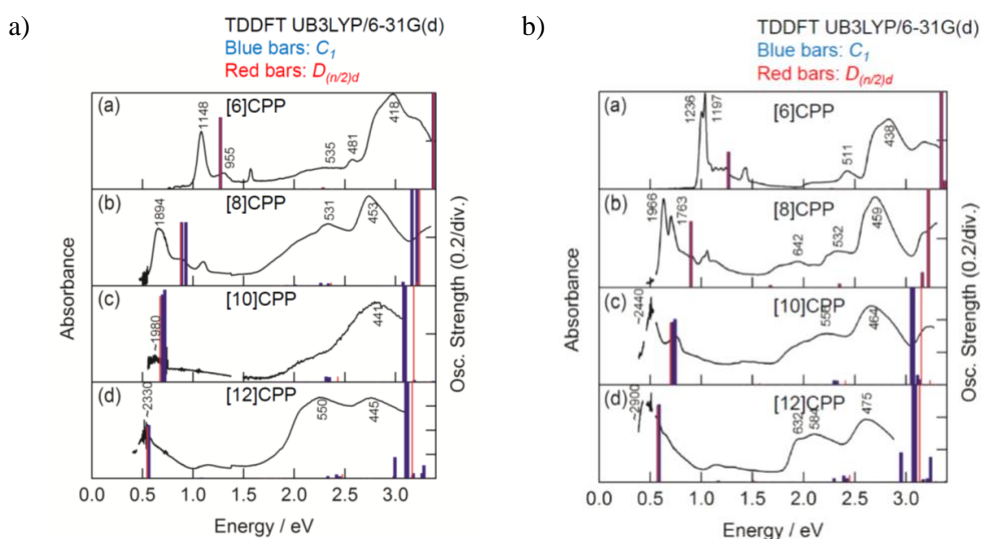


図 25. ガンマ線ラジオリシスにより生成した[n]CPP (n = 6, 8, 10, 12) a) ラジカルカチオン、b) ラジカルアニオンの吸収スペクトル。

3.3.3. CPP 類の光照射によって生成する励起状態、短寿命活性種の評価(大阪大学 真嶋グループ): [8]~[13]CPP の紫外・可視吸収、および蛍光スペクトルを図 26a に示した。極大吸収波長は CPP の大きさに依存しないが、長波長側の微細構造に顕著な違いがみられることが明らかになった。理論計算により、HOMO-LUMO 遷移は禁制であり、極大吸収波長は HOMO-1 から LUMO および HOMO から LUMO+1 の吸収に由来し、その軌道エネルギーにサイズ依存性が無いため、吸収波長にサイズ依存性が無いことを明らかにした。一方、蛍光は大きなサイズ依存性を示し、通常の共役分子とは異なり、共役長の短い小さな CPP ほど大きなストークスシフトを起こし、長波長側で発光することがわかった。

CPP の光励起状態の解明のため、フェムト秒からナノ秒領域における発光測定を行なった。その結果、時間分解蛍光測定において蛍光減衰の波長依存性と溶媒の極性依存性が無いことから、CPP の発光に CT 状態などの寄与が無いことが示された。このことから、CPP の発光における環サイズ依存性が HOMO-LUMO ギャップの減少に起因することを明らかにした。さらに、輻射速度は環サイズの減少とともに遅くなることを確認した。これは励起状態における構造緩和が大きいことに起因すると考えられ(図 26b, c)、実際、構造緩和の時定数が数ピコ秒のオーダーであることをフェムト秒アップコンバージョンより明らかにした。さらに、時間依存の密度汎関数法を用いて励起状態の構造を求めることで、構造緩和は環サイズが減少するほど大きくなることを理論的に実証した。さらに、過渡吸収測定の測定により、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。また、励起三重項エネルギーは励起一重項状態と同様に環サイズの増加とともに高エネルギー化し、またその収率が低下することを確認した。これらの知見より CPP 類の励起緩和過程が明らかになり、各励起状態の生成収率および速度において、輻射速度が支配的であることを確認した。

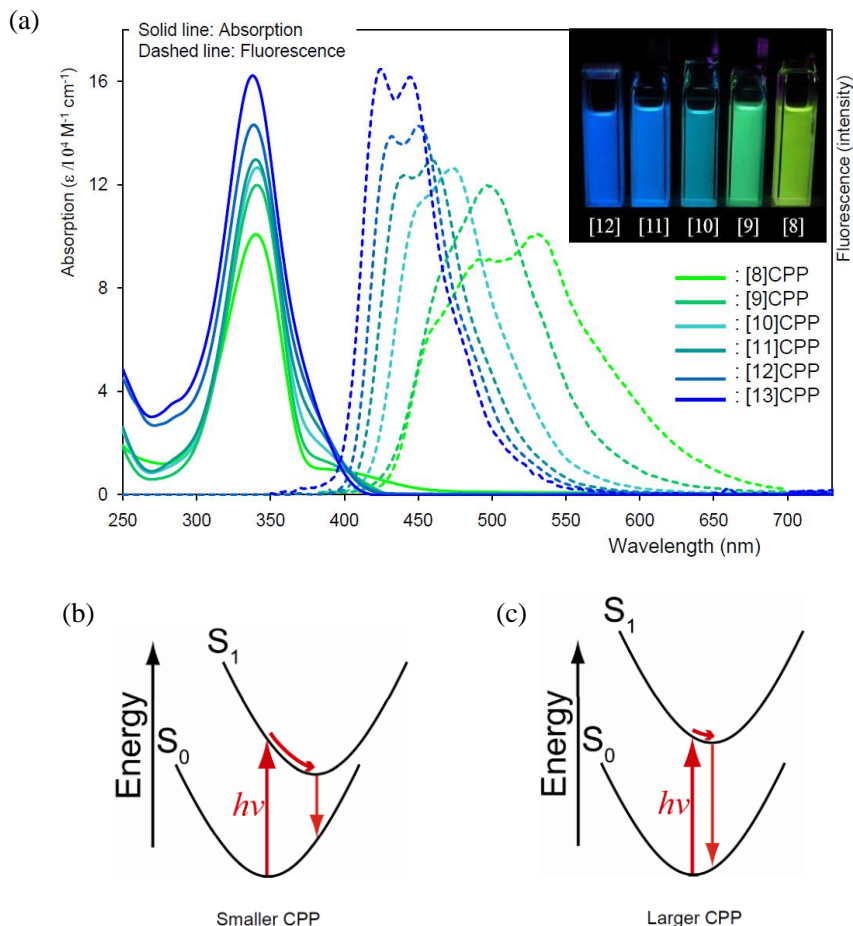


図 26. (a)[8]~[13]CPP の紫外可視吸収と蛍光と(b, c) CPP の光励起状態のサイズ依存性の概略図

我々の研究に先立ち、[9], [12], [18]CPP において吸収波長のサイズ依存性が無い一方、蛍光はサイズ依存性があることが示されていたが、その原因は不明であった。本研究では、吸収のサイズ非依存性と蛍光のサイズ依存性をより明確に示すと共に、光励起状態のダイナミクスを初めて明らかにした。

3.3.4. CPP 類の構造緩和の解明 (大阪大学 真嶋グループ): 励起状態のみならず、基底状態の CPP 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。

3.4 CPP 類の有機エレクトロニクスへの応用 (分子化学研究所 鈴木グループ、京都大学 山子グループ)

3.4.1. テトラシクロカルバゾール[8]CPP の合成: カルバゾール誘導体は、ホール輸送性および光導電性の点で興味深い。この点を明らかにするため、まずテトラシクロ(2,7-カルバゾール)の 9-メチル体([4]CMCZ)およびフェニル体([4]CPCZ)の合成を行った(図 27a)。N-メチル、あるいは N-フェニル 2,7-ジブromoカルバゾールから容易に誘導できるジスタナン体 **26** を用い、白金錯体を用いた集積化により環状四核錯体 **27** を得た。これに dppf を加えて **28** へと配位子交換を行った後、臭素を用いた還元的脱離反応により、[4]CMCZ を 4 段階収率 10%、[4]CPCZ を 10% で得た。

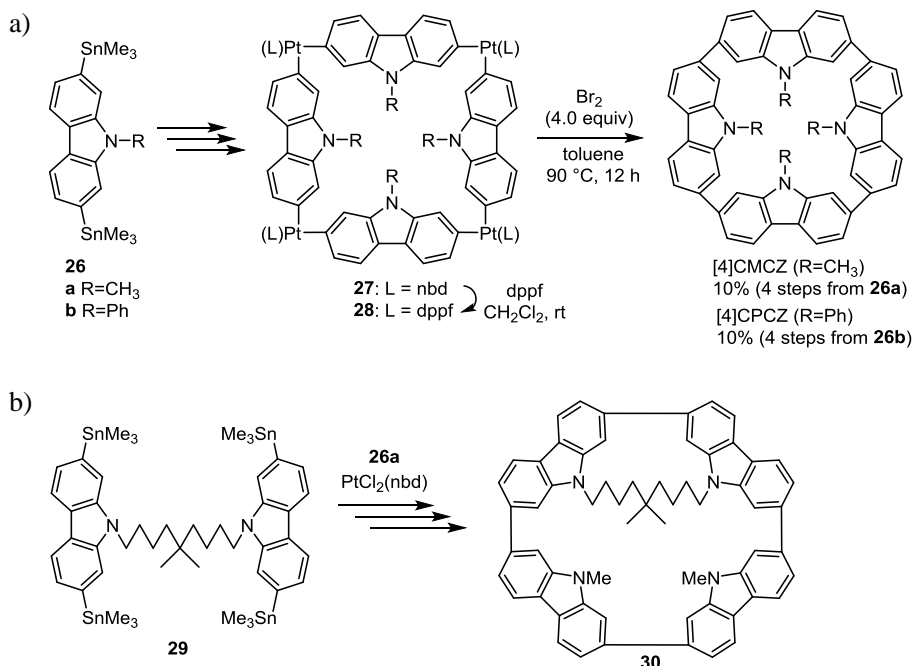


図 27.カルバゾール環状四量体[4]CMCZ と[4]CPCZ と b)分子内 *N,N*-架橋環状カルバゾール **30** の合成

26 の ¹H NMR では、環内に位置する水素が直鎖状のオリゴマーと比べ、1 ppm 以上遮蔽されていることが分かった。この原因を探るため、GIAO 法による NMR 計算を行った。30×30×30 Å の空間を 0.5 Å 間隔のグリッドに分け、すべての点における nucleus-independent chemical shift (NICS) 値を求めた。これを NICS grid 法 (2D) および iso-chemical-shielding surface 法 (3D) により、等高線図または isosurface で可視化した。ナノフープの環内はジアトロピック、環外はパラトロピックときれいに別れており、このために水素原子の遮蔽が起こることがわかった。これは、CPP の各ベンゼン環がナノフープの中心に向かっており、ベンゼンの環電流によるパラトロピックの成分はナノフープの接線方向に伸びる。このため、環内に入ることができるのは、環の中心方向に伸びるジアトロピックの成分だけとなる。次に、各ベンゼン環のローカル環電流とナノフープ全体を巡るグローバル環電流の分離を試みた。NICS_{xx}+NICS_{yy} は主にローカル π 環電流、NICS_{zz} は主にグローバル π 環電流とローカル σ 成分に由来する。CPP のベンゼン環の一つの 1,4 位に水素原子 2 個を加えることにより、グローバル環電流の流れを遮断する。CPP と CPPH₂ の NICS_{zz} の差を取ることで、グローバル環電流に由来する NMR 遮蔽の様子を描き出すことができた。その結果、4CPP から 7CPP ではパラトロピックのグローバル環電流が生じ、8CPP 以上ではグローバル環電流は発生しないことが分かった。これにより、8CPP 以上の CPP では環が小さいほど ¹H NMR の遮蔽が大きく、7CPP 以下の CPP では逆の傾向になる理由が明らかになった。

さらに、カルバゾールの環内の遮蔽効果をより明確に知るため、*N,N*-アルキル架橋したカルバゾール二量体 **29** を出発物質とすることで、架橋アルキル差を持つ環状カルバゾール **30** の合成にも成功した (図 27b)。**30** のアルキルブリッジにあるメチル基の ¹H NMR は -2.70 ppm と大きく遮蔽されていることから、上記の考察の妥当性が示唆された。

3.4.2. 曲面グラフェン分子の開発 (鈴木グループ): グラフェンや CNT 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ものに対し、C₆₀ に代表されるフラーレンは、6 員環に 5 員環が加わることで、正のガウス曲率となる。一方、負のガウス曲率をもつ炭素同素体は 6 員環と 8 員環の組み合わせにより構成され、3 次元的方向に伸長する持つグラフェンと見なすことができる。我々はチューブ状分子の新奇合成法の探索の過程において、比較的容易に合成できる環状化合物 **31** を適切な条件で酸化することで分子内縮合反応が進行し、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**32**の合成に成功した(図28a)。さらに単結晶X線構造解析により、実際に**32**が負のガウス局面を持つことを明らかにした(図28b)。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。

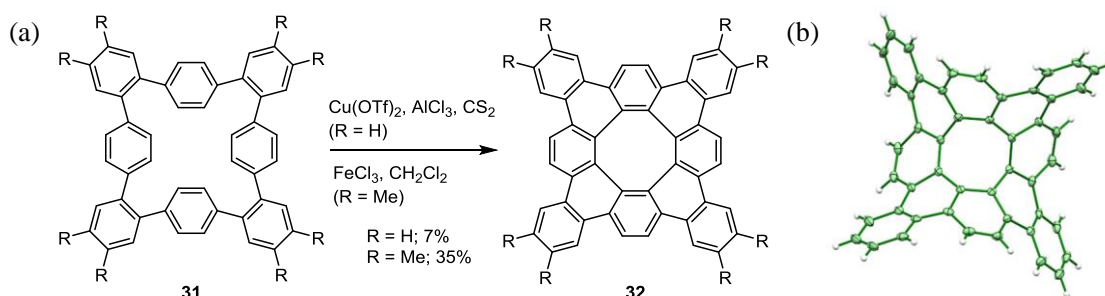


図 28. (a) Tetrabenzo[8]circulene の合成と、(b)その単結晶 X 線構造図

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。そこで、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。

§ 4 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内(和文)誌 0 件、国際(欧文)誌 25 件)

1. Iwamoto, T.; Watanabe, Y.; Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Yamago, S. “Selective and Random Syntheses of [n]Cycloparaphenylenes ($n = 8-13$) and Size-Dependence of Their Electronic Properties”, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8354-8361. (DOI: 10.1021/ja2020668) (被引用回数 128)
2. Iwamoto, T.; Watanabe, Y.; Sadahiro, T.; Haino, T.; Yamago, S. “Size-Selective Encapsulation of C_{60} by [10]Cycloparaphenylene. Formation of the Shortest Fullerene-Peapod”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8342-8344. (DOI: 10.1002/anie.201102302) (被引用回数 97)
3. 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) (被引用回数 52)
4. Fujitsuka, M.; Cho, D. W.; Iwamoto, T.; Yamago, S.; Majima, T. “Size-Dependent Fluorescence Properties of [n]Cycloparaphenylenes ($n = 8 - 13$), Hoop-Shaped π -Conjugated Molecules”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 14585-14588. (DOI:10.1039/C2CP42712E) (被引用回数 44)
5. Fujitsuka, M.; Iwamoto, T.; Kayahara, E.; Yamago, S.; Majima, T. “Enhancement of quinoidal character of smaller [n]cycloparaphenylenes probed by Raman spectroscopy”, *ChemPhysChem* **2013**, *14*, 1570-1572. (DOI: 10.1002/cphc.201300144) (被引用回数 20)
6. Kayahara, E.; Iwamoto, T.; Suzuki, T.; Yamago, S. “Selective Synthesis of [6], [8], and [10]Cycloparaphenylenes”, *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 621-623. (DOI: 10.1246/cl.130188) (被引用回数 42)
7. Iwamoto, T.; Watanabe, Y.; Takaya, H.; Haino, T.; Yasuda, N.; Yamago, S. “Size- and Orientation-Selective Encapsulation of C_{70} by Cycloparaphenylenes”, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 14061-14068 (VIP article). (DOI: 10.1002/chem.201302694) (被引用回数 40)
8. **Kayahara, E.; Iwamoto, T.; Takaya, H.; Suzuki, T.; Fujitsuka, M.; Majima, T.; Yasuda, N.; Matsuyama, N.; Seki, S.; Yamago, S. “Synthesis and Physical Properties of a Ball-like Three-dimensional π -Conjugated Molecule”, *Nature Commun.* **2013**, *4*, 2694. (DOI: 10.1038/ncomms3694) (被引用回数 23)**
9. Kayahara, E.; Kouyama, T.; Kato, T.; Takaya, H.; Yasuda, N.; Yamago, S. “Isolation and Characterization of Cycloparaphenylene Radical Cation and Dication”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13722. (DOI: 10.1002/anie.201306881) (被引用回数 22)
10. Sakamoto, Y.; Suzuki, T. “Tetrabenzo[8]circulene: Aromatic Saddles from Negatively Curved Graphene”, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14074 - 14077. (DOI: 10.1021/ja407842z) (被引用回数 22)
11. Kayahara, E.; Patel, V.; Yamago, S. “Synthesis and Characterization of [5]Cycloparaphenylene”, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2284-2287. (DOI: 10.1021/ja413214q) (被引用回数 42)
12. Iwamoto, T.; Kayahara, E.; Yasuda, N.; Suzuki, T.; Yamago, S. “Synthesis, Characterization, and Properties of [4]Cyclo-2,7-pyrenylene: Effect of Cyclic Structure on the Electronic Properties of Pyrene Oligomers”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6430-6434. (DOI: 10.1002/anie.201403624) (被引用回数 30)
13. Alvarez, M. P.; Burrezo, P. M.; Kertesz, M.; Iwamoto, T.; Yamago, S.; Xia, J.; Jasti, R.; Navarrete, J. T. L.; Taravillo, M.; Baonza, V. G.; Casado, J. “Properties of Sizeable [n]Cycloparaphenylenes as Molecular Models of Single-Wall Carbon Nanotubes Elucidated by Raman Spectroscopy: Structural and Electron-Transfer Responses under Mechanical Stress”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7033-7037. (DOI: 10.1002/anie.201400719) (被引用回数 14)
14. Fujitsuka, M.; Lu, C.; Iwamoto, T.; Kayahara, E.; Yamago, S.; Majima, T. “Properties of Triplet-Excited [n]Cycloparaphenylenes ($n = 8-12$): Excitation Energies Lower than Those of Linear Oligomers and Polymers”, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 4527-4532. (DOI: 10.1021/jp504689q) (被引用回数 14)

15. Fujitsuka, M.; Tojo, S.; Iwamoto, T.; Kayahara, E.; Yamago, S.; Majima, T. "Radical Ions of Cycloparaphenylenes: Size-Dependence Contrary to the Neutral Molecules", *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 2302-2305. (DOI: 10.1021/jz5009054) (被引用回数 12)
16. Alvarez, M. P.; Burrezo, P. M.; Iwamoto, T.; Qiu, L.; Kertesz, M.; Taravillo, M.; Baonza, V. G.; Navarrete, J. T. L.; Yamago, S.; Casado, J. "Chameleon-like Behaviour of Cyclo[n]paraphenylenes in Complexes with C₇₀. On Their Impressive Electronic and Structural Adaptability as probed By Raman spectroscopy", *Faraday Discuss.* **2014**, *173*, 157-171. (DOI: 10.1039/C4FD00103F) (被引用回数 5)
17. Iwamoto, T.; Slanina, Z.; Mizorogi, N.; Guo, J.; Akasaka, T.; Nagase, S.; Takaya, H.; Yasuda, N.; Kato, T.; Yamago, S. "Partial Charge Transfer in Shortest Possible Metallofullerene Peapod, La@C₈₂ ⊂ [11]Cycloparaphenylene", *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 14403-14409. (DOI: 10.1002/chem.201403879) (被引用回数 19)
18. Toriumi, N.; Muranaka, A.; Kayahara, E.; Yamago, S.; Uchiyama, M. "In-Plane Aromaticity in Cycloparaphenylene Dications: A Magnetic Circular Dichroism and Theoretical Study", *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 82-85. (DOI: 10.1021/ja511320f) (被引用回数 12)
19. Patel, V. K.; Kayahara, E.; Yamago, S. "Practical Synthesis for [n]Cycloparaphenylenes (n = 5, 7-12) by H₂SnCl₄-Mediated Aromatization of 1,4-Dihydroxylcyclo-2,5-diene Precursors", *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 5742-5749 (Hot paper). (DOI: 10.1002/chem.201406650) (被引用回数 10)
20. Kayahara, E.; Patel, V. K.; Xia, J.; Jasti, R.; Yamago, S. "Selective and Gram-scale Synthesis of [6]Cycloparaphenylene." *Synlett* **2015**, *26*, A-E. (Invited paper for the Peter Vollhardt issue) (DOI: 10.1055/s-0034-1380714) (被引用回数 4)
21. Fujitsuka, M.; Tojo, S.; Iwamoto, T.; Kayahara, E.; Yamago, S.; Majima, T. "Radical Ions of Cyclopyrenylene: Comparison of Spectral Properties with Cycloparaphenylene", *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 4136-4141. (DOI: 10.1021/acs.jpca.5b01189) (被引用回数 0)
22. Kayahara, E.; Qu, R.; Kojima, M.; Iwamoto, T.; Suzuki, T.; Yamago, S. "Ligand-controlled Synthesis of [3]- and [4]Cyclo-9,9-dimethyl-2,7-fluorenes through Triangle- and Square-shaped Platinum Intermediates", *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 18939-18943. (DOI: 10.1002/chem.201504369) (被引用回数 2)
23. Kayahara, E.; Patel, V. K.; Mercier, A.; Kündig, E. P.; Yamago, S. "Regioselective Synthesis and Characterization of Multinuclear Convex-bounded Ruthenium-[n]Cycloparaphenylene (n = 5 and 6) Complexes", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 302-306. (DOI: 10.1002/anie.201508003) (被引用回数 1)
24. Alvarez, M. P.; Qiu, L.; Delgado, M. C. R.; Taravillo, M.; Baonza, V. G.; Yamago, S.; Jasti, R.; Navarrete, J. T. L.; Casado, J.; Kertesz, M. "From Linear to Cyclic Oligoparaphenylenes: Electronic and Molecular Changes Traced in the Vibrational Raman Spectra and Reformulation of the Bond Length Alternation Pattern", *Phys. Chem. Chem. Phys.* in press. (DOI: 10.1039/c5cp05500h) (被引用回数 0)
25. Kahayara, E.; Kouyama, T.; Kato, T.; Yamago, S. "Synthesis and Characterization of [n]CPP (n = 5, 6, 8, 10, and 12) Radical Cation and Dications: Size-Dependent Absorption, Spin, and Charge Delocalization", *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 338-344. (10.1021/jacs.5b10855) (被引用回数 0)

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

1. Yamago, S.; Kayahara, E.; Iwamoto, T. "Organoplatinum-Mediated Synthesis of Cyclic π -Conjugated Molecules: Towards a New Era of Three-Dimensional Aromatic Compounds", *Chem. Rec.* **2014**, *14*, 84-100. (DOI: 10.1002/tcr.201300035) (被引用回数 37)
2. 茅原栄一, 山子茂 "ついに完成! 世界最小の炭素ナノリング —五つのベンゼン環をリング状につなげる合成法の開発—", *化学* **2014**, *69*, 32-36.
3. 山子茂, 茅原栄一, 岩本貴寛 "三次元状 π 共役分子の新しい有機化学", *有機合成化学協会誌* **2014**, *72*, 992-1005.
4. Yamago, S.; Kayahara, E.; Hashimoto, S. "Cycloparaphenylenes and carbon nanorings",

Polycyclic Arenes and Heteroarenes: Synthesis, Properties, and Applications, Qian, M. Ed., John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK, 2015, Part I, Chapter 6, pp143-162.

5. 岩本貴寛, 高谷光, 山子茂 “放射光 X 線および理論計算を用いたシクロパラフェニレンーフラレン超分子錯体の構造解析”, *日本結晶学会誌* 2015, 57, 239-244.

(3) 国際学会発表及び主要な国内学会発表

① 招待講演 (国内会議 15 件、国際会議 19 件)

〈国内〉

1. 山子茂, “有機合成に先導される新材料の創製”, 早稲田大学招待講演、東京、2013 年 6 月 3 日
2. 山子茂、真嶋哲朗、鈴木敏泰, “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”, CREST「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」第 3 回公開シンポジウム、東京、2013 年 6 月 4 日
3. 山子茂, “有機合成に先導される新材料の創製”, 神戸大学 特別講義、神戸、2013 年 6 月 28 日
4. 茅原栄一, “環状炭素 π 共役系化合物の合成とその物性”, 第 20 回化学研究所若手の会、京都、2013 年 10 月 16 日
5. 山子茂, “環状 π 共役分子の新しい有機化学”, 平成 25 年度有機合成化学協会九州山口支部講演会、熊本、2013 年 11 月 28 日
6. 山子茂, “シクロパラフェニレンラジカルイオンおよびジカチオンの合成と物性”, 短期研究会「有機固体化学の最前線」、松山、2013 年 12 月 5 日
7. 山子茂, “環状 π 共役分子の新しい有機化学”, 東北大学 招待講演、仙台、2013 年 12 月 13 日
8. 山子茂, “環状 π 共役分子の新しい有機化学”, 第 8 回有機 π 電子系シンポジウム、佐賀市、2014 年 11 月 21 日
9. 茅原栄一, “Synthesis and physical properties of a ball-like three-dimensional π -conjugated molecule”, 化学研究所第 114 回研究発表会、宇治市、2014 年 12 月 12 日
10. 山子茂, “環状 π 共役分子の新しい有機化学”, 平成 26 年度 JST ACT-C シンポジウム in 岡山、岡山市、2015 年 2 月 21 日
11. 茅原栄一, “放射光によるナノカーボン類の分子構造解析”, 日本化学会第 95 春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス、2015 年 3 月 29 日
12. 山子茂, “環状 π 共役分子の新しい有機化学”, 産総研第 19 回触媒化学融合センター講演会、つくば市、2015 年 4 月 16 日
13. 山子茂, “環状 π 共役分子の新しい有機化学・材料科学”, CREST「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」第 5 回公開シンポジウム、東京、2015 年 6 月 4 日
14. 山子茂, “環状 π 共役分子の新しい有機化学”, 公益財団法人 新科学技術推進協会 (JACI) 先端化学・材料技術部会 高選択性反応分科会講演会、東京、2015 年 10 月 29 日
15. 山子茂, “シクロパラフェニレン類の実践的合成法の開発”, 有機合成化学研究所講演会 (第 30 回)、京都市、2015 年 11 月 24 日

〈国際〉

1. Yamago, S., “Synthesis and Properties of Cycloparaphenylenes”, Japan-Taiwan Joint Symposium on Innovative Synthesis for New Materials Chemistry, Uji, Japan, October 4-5, 2010.
2. Yamago, S., “Synthesis and Properties of Cycloparaphenylenes”, The 5th Taiwan-Japan Bilateral Symposium on Architecture of Functional Organic Molecules, Taipei, Taiwan, October 17-20, 2011.
3. Yamago, S., “Development of New Materials Powered by Organic Synthesis”, ACP

- Lectureship Award Lecture at National University of Singapore, Singapore, November 21, 2011.
4. Yamago, S., “Development of New Materials Powered by Organic Synthesis”, ACP Lectureship Award Lecture at Nanyang Technological University, Singapore, November 22, 2011.
 5. Yamago, S., “Synthesis of Cycloparaphenylenes and Their Derivatives” The 7th Taiwan-Japan Bilateral Symposium on Architecture of Functional Organic Molecules, Hsinchu, Taiwan, October 22, 2012.
 6. Yamago, S., “Synthesis and Properties of Cycloparaphenylenes and Their Derivatives”, Invited lecture, Anaspec Co., Fremont, CA, USA, April 5, 2013.
 7. Yamago, S.; Kayahara, E.; Iwamoto, T., “Synthesis and Properties of Cycloparaphenylenes and Their Derivatives”, 245th ACS National Meeting & Exposition, New Orleans, USA, April 9, 2013.
 8. *Yamago, S., “Synthesis and Properties of Cycloparaphenylenes and Their Derivatives”, 15th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA), Taipei, Taiwan, August 1, 2013.
 9. Yamago, S., “Organoplatinum-Mediated Synthesis of Cyclic π -Conjugated Molecules”, 22nd IUPAC International Conference on Physical Organic Chemistry, Ottawa, Canada, August 14, 2014.
 10. Yamago, S.; Kayahara, E.; Iwamoto, T., “Organoplatinum-Mediated Synthesis of Cyclic π -Conjugated Molecules”, Kyoto University & Taiwan National University Symposium 2014, Uji, Japan, September 1, 2014.
 11. *Yamago, S., “Organoplatinum-Mediated Synthesis of Cyclic π -Conjugated Molecules”, Fusion Conference “From Carbon-Rich Molecules to Carbon-Based Materials”, El Jadida, Morocco, September 22, 2014.
 12. Kayahara, E., “Synthesis and Properties of Curved π -conjugated molecules”, 3rd International Conference and Exhibition on Materials Science & Engineering, San Antonio, USA, October 8, 2014.
 13. Yamago, S., “Organoplatinum-Mediated Synthesis of Cycloparaphenylenes and Their Derivatives”, International Symposium on the Synthesis and Application of Curved Organic π -Molecules and Materials (CURO- π), Uji, Japan, October 19, 2014.
 14. Yamago, S., “Toward New Organic Chemistry of Cyclic π -Conjugated Molecules”, Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCOO|N) 2015, Bangkok, Thailand, January 23, 2015.
 15. Fujitsuka, M.; Lu, C.; Iwamoto, T.; Kayahara, E.; Yamago, S.; Majima, T. “Properties of Triplet-Excited [n]Cycloparaphenylenes (n = 8–12)”, The 11th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Jeju, Korea, June 26-28, 2015.
 16. Yamago, S., “Radical Cations and Dications of Cycloparaphenylenes”, 7th Pacific Symposium on Radical Chemistry, Nanyang Technological University, Singapore, July 16, 2015.
 17. Yamago, S., “Synthesis and Functionalization of Cycloparaphenylenes”, 2nd Annual Symposium of the International Research Training Group 2027, Muenster, Germany, October 6, 2015.
 18. Yamago, S., “Radical Cations and Dications of Cycloparaphenylenes”, International Symposium on Construction and Application of Functional Molecules/Systems, Yilan, Taiwan, October 19, 2015.
 19. Yamago, S., “Syntheses of π -conjugated tubes and cages and their properties”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem) 2015, Honolulu, USA, December 18, 2015.

② 口頭発表 (国内会議 35 件、国際会議 2 件)
 〈国内〉

1. 山子茂、岩本貴寛、渡邊由城、貞廣達也、灰野岳晴、“シクロパラフェニレンによるフラレンとのサイズ選択的包接”、第7回ホスト・ゲスト化学シンポジウム、広島、2011年5月29日

2. 田中剛、茅原栄一、岩本貴寛、山子茂、“シクロパラフェニレン前駆体である環状白金四核錯体の段階的合成”、日本化学会第 92 春季年会、横浜、2012 年 3 月 25 日
3. 茅原栄一、山子茂、“還元的カップリング反応を用いた有機白金錯体からのシクロパラフェニレンの合成”、日本化学会第 92 春季年会、横浜、2012 年 3 月 25 日
4. 茅原栄一、児島満、山子茂、“環状白金多核錯体を前駆体とした[N]-シクロフルオレン誘導体の合成”、日本化学会第 92 春季年会、横浜、2012 年 3 月 25 日
5. 梅田佳孝、岩本貴寛、灰野岳晴、山子茂、“[10]、[11]シクロパラフェニレンによる選択的な C₇₀包摂錯体の形成”、日本化学会第 92 春季年会、横浜、2012 年 3 月 25 日
6. 藤塚守、趙大源、岩本貴寛、山子茂、真嶋哲朗、“シクロパラフェニレンの蛍光の環サイズ依存性”、日本化学会第 92 春季年会、横浜、2012 年 3 月 25 日
7. 茅原栄一、児島満、岩本貴寛、山子茂、“A New Synthetic Route for Cycloparaphenylenes and Their Derivatives through Cyclic Bisaryl Platinum Complexes”、第 59 回有機金属化学討論会、吹田市、2012 年 9 月 15 日
8. 岩本貴寛、茅原栄一、児島満、山子茂、“白金四核錯体を前駆体としたシクロフェナントレンとその誘導体の合成”、第 23 回基礎有機化学討論会、京都、2012 年 9 月 19 日
9. 茅原栄一、児島満、岩本貴寛、山子茂、“環状白金多核錯体を用いたシクロパラフェニレン類の新しい合成法の開発”、第 102 回有機合成シンポジウム、東京、2012 年 11 月 8 日
10. 岩本貴寛、児島満、茅原栄一、山子茂、“種々の炭素架橋鎖を持つシクロパラフェニレン誘導体の合成”、日本化学会第 93 春季年会、草津市、2013 年 3 月 22 日
11. 茅原栄一、Zhai Xue、山子茂、“環状白金多核錯体を前駆体とした含硫黄環状π-共役系化合物の合成”、日本化学会第 93 春季年会、草津市、2013 年 3 月 22 日
12. 茅原栄一、岩本貴寛、高谷光、鈴木敏泰、山子茂、“かご型白金多核錯体を用いた含歪み三次元π共役系化合物の合成とその基礎的物性”、日本化学会第 93 春季年会、草津市、2013 年 3 月 22 日
13. 岩本貴寛、倉知大介、高谷光、山子茂、“シクロパラフェニレンによるオニオン型超分子構造体の形成”、日本化学会第 93 春季年会、草津市、2013 年 3 月 23 日
14. 茅原栄一、香山貴彦、加藤立久、高谷光、安田伸広、山子茂、“シクロパラフェニレンラジカルカチオン、ジカチオンの単離と同定”、第 24 回基礎有機化学討論会、東京、2013 年 9 月 5 日
15. 岩本貴寛、“シクロパラフェニレンの新規合成法の開発とそのホスト・ゲスト化学”、平成 25 年度化学研究所大学院生研究発表会、京都、2014 年 2 月 28 日
16. タクセツ、前田祐希、茅原栄一、山子茂、“長鎖アルキル基を有するジエン配位子を用いた白金四核錯体及び含硫黄シクロパラフェニレン類の合成”、日本化学会第 94 春季年会、名古屋市、2014 年 3 月 27 日
17. 深山慧、茅原栄一、西長亨、山子茂、“[N]シクロパラフェニレンの酸化特性の解明”、日本化学会第 94 春季年会、名古屋市、2014 年 3 月 27 日
18. 茅原栄一、深山慧、香山貴彦、加藤立久、山子茂、“[N]シクロパラフェニレンラジカルカチオンおよびジカチオンの合成と物性”、日本化学会第 94 春季年会、名古屋市、2014 年 3 月 27 日
19. 大西弘晃、岩本貴寛、茅原栄一、山子茂、“酸素官能基を持つ CPP 類縁体の合成”、日本化学会第 94 春季年会、名古屋市、2014 年 3 月 29 日
20. 岩本貴寛、Slanina Zdenek、Guo Jingdong、溝呂木直美、赤阪健、加藤立久、永瀬茂、高谷光、安田伸広、山子茂、“シクロパラフェニレンと La@C₈₂ との最短メタロフラーレンピーポッドの形成”、日本化学会第 94 春季年会、名古屋市、2014 年 3 月 29 日
21. 山子茂、岩本貴寛、渡辺由城、高谷光、安田伸広、灰野岳晴、赤阪健、Guo Jingdong、永瀬茂、“シクロパラフェニレンによるサイズ選択的な高次フラーレンの包接による最短のフラーレンピーポッドの形成”、第 12 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム、東京、2014 年 5 月 31 日

22. 茅原栄一、深山慧、香山貴彦、加藤立久、西長亨、山子茂、“シクロパラフェニレンの酸化特性の解明”、第 25 回基礎有機化学討論会、仙台市、2014 年 9 月 9 日
23. 茅原栄一、Patel Vijay Kumar、山子茂、“Synthesis of [5]Cycloparaphenylene”、第 61 回有機金属化学討論会、福岡市、2014 年 9 月 23 日
24. 藤塚守、藤乗幸子、岩本貴寛、茅原栄一、山子茂、真嶋哲朗、“シクロパラフェニレンラジカルイオン種の環サイズ依存性”、日本化学会第 95 春季年会、船橋市、2015 年 3 月 26 日
25. Patel Vijay Kumar、茅原栄一、山子茂、“A Practical Synthesis of [n]CPPs Using Tin-mediated Reductive Aromatization”、日本化学会第 95 春季年会、船橋市、2015 年 3 月 27 日
26. 茅原栄一、Patel Vijay Kumar、Kündig Peter E、Mercier Audrey、山子茂、“シクロパラフェニレンールテニウム錯体の合成と同定”、日本化学会第 95 春季年会、船橋市、2015 年 3 月 27 日
27. 茅原栄一、Patel Vijay Kumar、山子茂、“[5]シクロパラフェニレンの直接官能基化”、日本化学会第 95 春季年会、船橋市、2015 年 3 月 27 日
28. 河野太郎、橋本土雄磨、茅原栄一、黒田康弘、鈴木敏泰、山子茂、“白金多核錯体を用いたペルフルオロシクロパラフェニレンの合成”、日本化学会第 95 春季年会、船橋市、2015 年 3 月 27 日
29. 前田祐希、茅原栄一、山子茂、“白金多核錯体を用いた環状共役ポルフィリンオリゴマーの合成”、日本化学会第 95 春季年会、船橋市、2015 年 3 月 27 日
30. 大西弘晃、茅原栄一、山子茂、“酸素官能基を持つシクロパラフェニレンの酸化還元挙動”、日本化学会第 95 春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス、2015 年 3 月 27 日
31. 黒田康弘、阪本洋一、鈴木敏泰、茅原栄一、山子茂、“テトラシクロ(2,7-カルバゾール): 芳香環内部における環電流”、日本化学会第 95 春季年会、船橋市、2015 年 3 月 27 日
32. 曲睿、茅原栄一、山子茂、“シクロパラフェニレンの臭素化反応”、第 26 回基礎有機化学討論会、愛媛市、2015 年 9 月 27 日
33. 茅原栄一、Patel Vijay Kumar、山子茂、“[6]シクロパラフェニレンのグラムスケール合成”、日本化学会第 96 春季年会、京田辺市、2016 年 3 月 25 日
34. 大西弘晃、孫連盛、茅原栄一、山子茂、“環状白金錯体と還元的芳香族化を用いたシクロパラフェニレン誘導体の合成”、日本化学会第 96 春季年会、京田辺市、2016 年 3 月 25 日
35. 曲睿、茅原栄一、山子茂、“シクロパラフェニレンの臭素付加反応”、日本化学会第 95 春季年会、日本化学会第 96 春季年会、京田辺市、2016 年 3 月 25 日

〈国際〉

1. Fujitsuka, M.; Cho, D. W.; Iwamoto, T.; Yamago, S.; Majima, T. “Size-Dependent Fluorescence Properties of [n]Cycloparaphenylenes ($n = 8 - 13$), Hoop-Shaped π -Conjugated Molecules” The 10th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience– 2014, Ewha Campus Complex, Ewha Womans University, Seoul, Korea, June 23, 2014.
2. Maeda, Y.; Kayahara, E.; Yamago, S. “Synthetic Study of Porphyrin-Containing Cycloparaphenylene Derivative”, 18th International Research Training Group Joint Symposium, Munster, Germany, November 29, 2014.

③ ポスター発表 (国内会議 21 件、国際会議 25 件)

〈国内〉

1. 岩本貴寛、渡邊由城、山子茂、“白金多核錯体を前駆体としたシクロパラフェニレンの合成とその物性”、第 8 回有機元素セミナー、京都、2013 年 11 月 12 日
2. 香山貴彦、茅原栄一、山子茂、加藤立久、“ESR Measurements of Series of [n]Cycloparaphenylene Cation Radicals in Solution”、第 44 回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、東京、2013 年 3 月 12 日
3. 岡本光弘、岩本貴寛、山子茂、加藤立久、“ESR Measurements of N@C60 with

- [10]Cycloparaphenylene in Solution”, 第44回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、東京、2013年3月12日
4. 茅原栄一、岩本貴寛、高谷光、鈴木敏泰、山子茂、“かご型三次元 π 共役系化合物の合成とその基礎的物性”、第2回新化学技術推進協会シンポジウム、大阪、2013年6月7日
 5. Zhai Xue、茅原栄一、山子茂、“Synthesis of Sulfur-Containing Cycloparaphenylene Analogue from Cyclic Organoplatinum Complex and Its Physical Properties”、第60回有機金属化学討論会、東京、2013年9月12日
 6. 山子茂、“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”、CREST 3 領域合同シンポジウム、東京、2013年9月17日
 7. 前田祐希、タクセツ、茅原栄一、山子茂、“長鎖アルキル基を有するジエン白金錯体を用いたシクロパラフェニレン誘導体の合成”、第三回 JACI-GSC シンポジウム、東京、2014年5月23日
 8. 大西弘晃、岩本貴寛、茅原栄一、山子茂、“酸素官能基を持つ CPP 誘導体の合成”、第三回 JACI-GSC シンポジウム、東京、2014年5月23日
 9. 茅原栄一、岩本貴寛、Patel Vijay Kumar、鈴木敏泰、藤塚守、真嶋哲朗、山子茂、“シクロパラフェニレン類の合成と物性”、「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」研究領域第4回公開シンポジウム、東京、2014年6月3日
 10. 大西弘晃、岩本貴寛、茅原栄一、山子茂、“酸素官能基を持つシクロパラフェニレン誘導体の合成とその酸化還元特性”、第25回基礎有機化学討論会、仙台市、2014年9月9日
 11. 曲睿、前田祐希、タクセツ、茅原栄一、山子茂、“Synthesis of Diene Ligands having Long Alkyl Chains and Their Applications”、第61回有機金属化学討論会、福岡市、2014年9月24日
 12. 山子茂、茅原栄一、岩本貴寛、Patel Vijay Kumar、鈴木敏泰、真嶋哲朗、藤塚守、“環状 π 共役系分子の合成とその物性”、「プロセスインテグレーションによる次世代ナノシステムの創製」3研究領域第2回合同公開シンポジウム、東京、2014年10月1日
 13. 前田祐希、茅原栄一、山子茂、“環状共役ポルフィリンオリゴマーの合成研究”、化学研究所第114回研究発表会、宇治市、2014年12月12日
 14. 前田祐希、“環状共役ポルフィリンオリゴマーの合成研究”、平成26年度化学研究所大学院生研究発表会、宇治市、2015年2月28日
 15. 茅原栄一、“環状 π 共役系化合物の合成とその物性”、CREST「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」第5回公開シンポジウム、東京、2015年6月4日
 16. 黒田康弘、“テトラシクロカルバゾール：シクロパラフェニレンにおける芳香族性”、CREST「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」第5回公開シンポジウム、東京、2015年6月4日
 17. Patel Vijay Kumar、茅原栄一、山子茂、“Practical Synthesis for [n]Cycloparaphenylenes by H_2SnCl_4 -Mediated Aromatization”、第62回有機金属化学討論会、吹田市、2015年9月8日
 18. 茅原栄一、Patel Vijay Kumar、Mercier Audrey、Kündig Peter E、山子茂、“Synthesis and Characterization of Mono- and Multinuclear Ruthenium-Cycloparaphenylene Complexes”、第62回有機金属化学討論会、吹田市、2015年9月9日
 19. 河野太郎、“サイズの異なるシクロパラフェニレンを用いたホストゲスト化学の研究”、平成27年度化学研究所大学院生研究発表会、宇治市、2016年2月26日
 20. 大西弘晃、“ヒドロキノン骨格を持つシクロパラフェニレンの合成”、平成27年度化学研究所大学院生研究発表会、宇治市、2016年2月26日
 21. 曲睿、“シクロパラフェニレンの臭素化反応に基づく誘導体合成”、平成27年度化学研究所大学院生研究発表会、宇治市、2016年2月26日

〈国際〉

1. Yamago, S., Iwamoto, T., Watanabe, Y., "Synthesis of Cycloparaphenylenes from Square-Shaped Tetranuclear Platinum Complexes", The 5th International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia, and The 1st New Phase International Conference on cutting-Edge Organic Chemistry in Asia, Hsinchu, Taiwan, November 7-11, 2010.
2. Iwamoto, T., Watanabe, Y., Yamago, S., "Synthesis of substituted cycloparaphenylenes from square-shaped tetranuclear platinum complexes", The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, USA, December 15-20, 2010.
3. Yamago, S., Iwamoto, T., Watanabe, Y., Sakamoto, Y., Suzuki, T., "Synthesis of [n]Cycloparaphenylenes (n = 8~13) and Size Dependence of Their Electronic Properties", Gordon Research Conference on Physical Organic Chemistry, Holdness, NH, USA, June 28, 2011.
4. Yamago, S., Iwamoto, T., Watanabe, Y., Sadahiro, T., Haino, T., "Size Selective Encapsulation of Fullerenes by Cycloparaphenylene", Gordon Research Conference on Physical Organic Chemistry, Holdness, NH, USA, June 28, 2011.
5. Iwamoto, T., Watanabe, Y., Yamago, S., "Synthesis of [n]Cycloparaphenylenes (n = 8~13) from Cyclic Oligonuclear Platinum Complexes and Their Properties" 10th International Symposium on Functional π -Electron System, Beijing, China, October 14, 2011.
6. Kayahara, E., Kojima, M., Iwamoto, T., Yamago, S., "Synthesis of [N]Cyclic Fluorene Derivatives from a Cyclic Multinuclear Platinum Complexes and Their Physical Properties", The 10th International Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC-10) , Kyoto, May 23, 2012.
7. Iwamoto, T., Kojima, M., Kayahara, E., Yamago, S., "Synthesis of Cycloparaphenylene Derivatives Having Various Carbon Bridges", The 12th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-12, Kyoto, November 12, 2012.
8. Kayahara, E., Kojima, M., Iwamoto, T., Yamago, S., "Synthesis of Highly Strained Cycloparaphenylenes", The 12th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-12) , Kyoto, November 15, 2012.
9. Kayahara, E., Iwamoto, T., Takaya, H., Suzuki, T., Yamago, S., "Synthesis of a Ball-like Three Dimensional π -Conjugated Compound and Its Physical Properties", Gordon Research Conference on Physical Organic Chemistry, Holderness, NH, USA, June 29, 2013.
10. Iwamoto, T., Kayahara, E., Yamago, S., Synthesis of Carbon-bridged Cycloparaphenylene Derivatives, 15th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, Taipei, Taiwan, July 28, 2013.
11. Onishi, H.; Iwamoto, T.; Kayahara, E.; Yamago, S. "Synthesis of Oxygen-Containing Cycloparaphenylene Derivatives", The 17th Joint Symposium of Core to Core/ IRTG program, Nagoya, Japan, June 13, 2014.
12. Maeda, Y.; Kayahara, E.; Zhai, X.; Kobayashi, G.; Yamago, S. "Synthesis of Diene Ligands with Long-Chain Alkyl Groups for Tetranuclear Platinum Complexes", Institute for Chemical Research International Symposium 2014 (ICRIS '14), Uji, Japan, March 10, 2014.
13. Maeda, Y.; Zhai, X.; Kayahara, E.; Yamago, S. "Synthesis of Diene Ligands with Various Alkyl Groups for Tetranuclear Platinum Complexes", XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2014), Sapporo, Japan, July 14, 2014.
14. Kayahara, E.; Patel, V. K.; Yamago, S. "Synthesis of Highly Strained [5]Cycloparaphenylene", XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2014), Sapporo, Japan, July 17, 2014.
15. Patel, V. K.; Kayahara, E.; Yamago, S. "Practical Synthesis of Highly Strained [5]Cycloparaphenylene", International Symposium on the Synthesis and Application of Curved Organic π -Molecules and Materials (CURO- π), Uji, Japan, October 19, 2014.
16. Qu, R.; Zhai, X.; Maeda, Y.; Kayahara, E.; Yamago, S. "Synthesis of Diene Ligands with Long Alkyl Groups and Their Applications to the Synthesis of Curved π Molecules", International Symposium on the Synthesis and Application of Curved Organic π -Molecules and Materials (CURO- π), Uji, Japan, October 19, 2014.
17. Onishi, H.; Iwamoto, T.; Kayahara, E.; Yamago, S. "Synthesis of Oxygenated Cycloparaphenylenes and Their Redox Properties", International Symposium on the

Synthesis and Application of Curved Organic π -Molecules and Materials (CURO- π), Uji, Japan, October 19, 2014.

18. Kayahara, E.; Yamago, S. "Synthesis of A Ball-like Three Dimensional π -Conjugated Compound", Tateshina Conference on Organic Chemistry 2014, Chino, Japan, November 7, 2014.
19. Patel, V. K.; Kayahara, E.; Kündig, E. P.; Mercier, A.; Yamago, S. "Synthesis and Characterization of a Ruthenium Cycloparaphenylene Complex", The Ninth International Symposium on Integrated Synthesis, Awaji, Japan, November 14, 2014.
20. Onishi, H.; Iwamoto, T.; Kayahara, E.; Yamago, S. "Synthesis of Oxygenated Cycloparaphenylenes and Their Physical Properties", The Ninth International Symposium on Integrated Synthesis, Awaji, Japan, November 14, 2014.
21. Qu, R.; Kayahara, E.; Yamago, S. "Reactivity of Cycloparaphenylenes in Electrophilic Bromination", 2nd Annual Symposium of the International Research Training Group 2027, Munster, Germany, October 5, 2015.
22. Kayahara, E.; Patel, V. K.; Mercier, A.; Kuendig, E. P.; Yamago, S. "Regioselective Synthesis and Characterization of Multinuclear Convex-Bounded Ruthenium-Cycloparaphenylene Complexes", The 13th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, Kyoto, Japan, November 12, 2015.
23. Onishi, H.; Kayahara, E.; Yamago, S. "Synthesis and Physical Properties of Oxygenated Cycloparaphenylenes", The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem) 2015, Honolulu, USA, December 18, 2015.
24. Qu, R.; Kayahara, E.; Yamago, S. "Synthesis of Cycloparaphenylene (CPP) Derivatives Based on Bromination of CPPs", Institute for Chemical Research International Symposium 2016 (ICRIS'16)-Research Network Based on ICR MOU-, Uji, Japan, March 7, 2015.
25. Hashimoto, S.; Kurachi, D.; Iwamoto, T.; Kono, T.; Kayahara, E.; Yamago, S. "Host-guest Chemistry for Cycloparaphenylenes with Different Diameter", Institute for Chemical Research International Symposium 2016 (ICRIS'16)-Research Network Based on ICR MOU-, Uji, Japan, March 7, 2015.

(4)知財出願

- ①国内出願 (1 件)

(5)受賞・報道等

①受賞

1. "Asian Core Program Lectureship Award", "Synthesis of Cycloparaphenylenes from Square-Shaped Tetranuclear Platinum Complexes", The 5th International Conference of Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia, Shigeru Yamago, November 10, 2010.
2. 第 16 回京大化研学生研究賞、岩本貴寛、2011 年 12 月 9 日
3. 2011 年有機合成化学協会 DIC・機能性材料賞、山子茂、2012 年 2 月 17 日
4. * 第 44 回市村学術賞(貢献賞)、山子茂、2012 年 4 月 27 日
5. 平成 25 年度日本接着学会技術賞、亀島隆、安井勝、河野和浩、山子茂、2013 年 6 月 21 日
6. Wiley Presentation Award on 2013 Gordon Research Conference, Eiichi Kayahara, June 29, 2013.
7. 平成 25 年度化学研究所大学院生研究発表会オーラル大賞、岩本貴寛、2014 年 2 月 28 日
8. 京都大学化学研究所奨励賞、茅原栄一、2014 年 12 月
9. * 平成 27 年度科学技術分野の文部科学大臣表彰 科学技術賞、山子茂、2015 年 4 月 7 日

②マスコミ(新聞・TV等)報道(プレス発表をした場合にはその概要もお書き下さい。)

1. 「ボール状」の新しい三次元炭素ナノ分子の化学合成に成功

・プレス発表、2013年10月29日 (<http://www.jst.go.jp/pr/announce/20131029/>)

概要: フラーレンやカーボンナノチューブに代表される三次元構造を持つ炭素ナノ分子は機能の宝庫であり、電子材料や光電子材料をはじめとする有機エレクトロニクス分野での応用が期待されている。一方、これら分子の入手は、アーク放電などの物理的手法によるため、得られる分子の構造が大きく限定されていた。本研究において、独自の合成手法を用いることで、従来法では達成困難な六個の炭素原子からなる「ベンゼン環」が三次元的につながった「ボール状」構造を持つ、新しい炭素ナノ構造体の化学合成に成功した。具体的には、六つの白金原子と四つのベンゼン単位との組み合わせにより正八面体構造を持つ白金錯体を「自己組織化」に類したプロセスにより生成した後で、白金原子を除去することにより、合成を達成した。金属と配位子との「自己組織化」による炭素ナノ分子以外の三次元構造体の合成は多くの例があることから、この方法を応用することで、さまざまな新規三次元炭素ナノ分子の合成が可能になると期待される。また、新しい炭素ナノ構造体の創製研究のみならず、有機ナノエレクトロニクス材料へ大きなインパクトを持つものと期待される。

京都大学 (http://www.kyoto-u.ac.jp/static/ja/news_data/h/h1/news6/2013_1/131029_1.htm)

京都大学化学研究所 (http://www.kuicr.kyoto-u.ac.jp/a_topics/topics_131030.html)

Spring-8 (http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/press_release/2013/131029/)

2. 京都新聞、新たな炭素骨格分子 合成簡単ボール状電子材料に応用期待、2013年10月30日
3. 日経産業新聞、ボール状の三次元分子 ベンゼン環つなげ作製、2013年10月30日
4. 日刊工業新聞、市販試薬で合成 京大 有機エレ材料に活用も、2013年10月30日
5. マイナビニュース、京大など、新しい炭素ナノ構造体の化学合成に成功、2013年10月30日
6. 朝日新聞、炭素・水素でラグビーボール分子、2013年11月28日
7. 読売新聞、炭素と水素 楕円球状に合成、2014年1月13日
8. 世界最小の「ナノ炭素リング」の化学合成に成功
・プレス発表、2013年10月29日
概要: 本研究では、フルーレンC₆₀の部分構造であり、興味深い電子物性（狭いバンドギャップ）を示す炭素ナノリング分子（[5]CPP）の合成に成功した。また、本研究で開発した合成法は、大スケールでの合成に向いているとともに、[5]CPPはさまざまな反応性を持つことが考えられる。今後、炭素ナノリングを原料とした「誘導化」の研究により、炭素ナノリングの電子物性などを精密に制御することで、電荷移動材料をはじめとする、有機EL、有機半導体、有機太陽電池などの有機エレクトロニクス材料の開発研究への展開が期待できる。
9. 京都大学 (http://www.kyoto-u.ac.jp/static/ja/news_data/h/h1/news6/2013_1/140129_1.htm)
10. 京都大学化学研究所 (http://www.kuicr.kyoto-u.ac.jp/a_topics/topics_140127.html)
11. 日刊工業新聞、「ナノ炭素リング」合成、京大、有機ナノ電子材に応用、2014年1月31日
12. マイナビニュース、京大、フルーレン相当のバンドギャップを有するナノ炭素リングの作成に成功、2014年2月5日
13. 京都新聞、炭素分子で世界最小リング合成、京大グループ、太陽電池の素材、応用に期待、2014年2月22日
14. 化学工業日報、世界最小サイズ開発、有機エレクトロ材料向け、東京化成一京都大、2016年2月25日

③その他

1. 2013/10 研究室の論文(“Size- and Orientation-Selective Encapsulation of C₇₀ by Cycloparaphenylenes”)が、*ChemViews Magazine*で取り上げられる。
(http://www.chemistryviews.org/details/ezone/5235121/Carbon_Peapods.html)

2. 2013/10 研究室の論文 (“Size- and Orientation-Selective Encapsulation of C₇₀ by Cycloparaphenylenes”) が、*Chem. Eur. J.*の“Book Cover”に選出される。
(<http://onlinelibrary.wiley.com/enhanced/doi/10.1002/chem.201390168/>)
3. 2013/12 研究室の論文 (“Isolation and Characterization of Cycloparaphenylene Radical Cation and Dication”) が、*Nature*の“Editor’s Choice”で取り上げられる。
4. 2014/01 研究室の論文 (“Synthesis and physical properties of a ball-like three-dimensional π -conjugated molecule”) が、*Synfacts*で取り上げられる。
(<https://www.sciencemag.org/content/342/6163/twil.full>)
5. 2014/04 研究室の論文 (“Synthesis and Characterization of [5]Cycloparaphenylene”) が、*Nature Chemistry*の“News and Views”で取り上げられる。
(<http://www.nature.com/nchem/journal/v6/n5/full/nchem.1932.html>)
6. 2014/06 研究室の論文 (“Radical Ions of Cycloparaphenylenes: Size-Dependence Contrary to the Neutral Molecules”) が、ACSの“ACS LiveSlides”に選出される。
7. 2014/08 研究室の研究記事が、化学の“Book Cover”に選出される。
8. 2015/04 研究室の論文 (“In-Plane Aromaticity in Cycloparaphenylene Dications: A Magnetic Circular Dichroism and Theoretical Study”) が、理研の“Research Highlights”に選出される。
9. 2015/04 研究室の論文 (“Practical Synthesis for [n]Cycloparaphenylenes (n = 5, 7-12) by H₂SnCl₄-Mediated Aromatization of 1,4-Dihydroxycyclo-2,5-diene Precursors”) が、*Chem. Eur. J.*の“Book Cover”に選出される。
10. 2015/04 研究室の論文 (“Practical Synthesis for [n]Cycloparaphenylenes (n = 5, 7-12) by H₂SnCl₄-Mediated Aromatization of 1,4-Dihydroxycyclo-2,5-diene Precursors”) が、*ChemViews Magazine*で取り上げられる。

(6)成果展開事例

①実用化に向けての展開

- [5]CPP の合成法を企業(東京化成工業株式会社)に移転。

②社会還元的な展開活動

- 本研究成果を所属研究所、および研究室のウェブ(URL; <http://os.kuicr.kyoto-u.ac.jp/>)で公開し、一般に情報提供している。
- 研究機関主催の高校生向けの公開イベントにて、高校生に CPP の合成を体験してもらうサイトを提供し、高校生 12 名の参加があった。
http://www.kuicr.kyoto-u.ac.jp/seminar/pub_sem17.html
http://www.kuicr.kyoto-u.ac.jp/seminar/pub_sem18.html

§ 5 研究期間中の活動

5. 1 主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

年月日	名称	場所	参加人数	概要
2011年11月10日	学術講演会	京都大学 化学研究所	35人	学術交流、環状 π 共役分子合成に関する意見交換
2013年1月25日	学術講演会	京都大学 化学研究所	40人	学術交流、およびホストゲスト化学に関する討論、意見交換
2014年3月15日	第9回京都大学 附置研究所・センター シンポジウム／京都大学 仙台講演会	仙台国際センター 大ホール	500人	研究機関共催の一般公開 シンポジウムでの講演
2014年5月20日	学術講演会	京都大学 化学研究所	50人	学術交流、 π 共役分子合成に関する意見交換
2014年7月26日	京都大学化学研究所 第17回高校生のための化学	京都大学 化学研究所	20人	研究機関主催の高校生向けの公開イベントにて、CPPを合成するサイトを提供
2014年10月19-21日	International Symposium on the Synthesis and Application of Curved Organic π -Molecules and Materials (CURO- π) (JST 主催)	京都大学 宇治キャンパス	150人	国際学会
2014年10月22日	学術講演会	京都大学 化学研究所	30人	学術交流
2014年10月22日	学術講演会	京都大学 化学研究所	30人	学術交流
2014年10月31日	学術講演会	京都大学 化学研究所	30人	学術交流
2014年12月8日	学術講演会	京都大学 化学研究所	30人	学術交流
2015年1月30日	学術講演会	京都大学 化学研究所	30人	学術交流
2015年7月25日	京都大学化学研究所 第18回高校生のための化学	京都大学 化学研究所	20人	研究機関主催の高校生向けの公開イベントにて、CPPを合成するサイトを提供

§ 6 最後に

合成および分子物性の解明については、計画当初の予定通り、一部はそれを上回る成果を挙げられたものと考えている。一方、材料としての利用の可能性については、大量合成ルートの開拓でその道筋をつけたが、実際のデバイス化では予想外の困難のために達成が遅れているが、問題点も明確になってきていることから、残りの研究期間内で達成できるものと考えている。全体から見ると、この分野における研究の独自性と先端性を十分に確立したものと考えている。

本研究期間において、本研究資金と共に、入江総括及び JST 担当者に頂いた手厚いサポートに深謝する。さらに本研究の成果は共同研究者である大阪大学真嶋教授、分子化学研究所鈴木准教授との有機的な協力関係と、すべての研究グループの研究員、学生の優れた発想と献身的な努力なしに得られなかったものであり、これらの方々にも深く感謝の意を表したい。