

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. 研究実施の概要

研究代表者が開発したシクロパラフェニレン (CPP) の合成法の展開を行い、これまで合成に成功した[8]CPP 以外の CPP 類の合成へと展開を行った。これにより、[8]~[13]CPP を得ることに成功した。これらの化合物のうち、[10], [11], [13]CPP は初めて合成された化合物である。さらに、CPP のサイズが物性に及ぼす影響について系統的な検討を行った。密度汎関数法計算を用い、CPP の電子状態を鎖状の類縁体であるオリゴパラフェニレンと比較したところ、オリゴパラフェニレンとは異なり、CPP ではパラフェニレンユニットが少なくなるにつれ HOMO が上昇、LUMO が低下し、HOMO-LUMO ギャップが小さくなることがわかった。さらに、実際に合成・単離した CPP を用い、電気化学的特性と光物性について検討を行った。その結果、UV 吸収極大スペクトルは CPP の大きさに依存しない一方、蛍光スペクトルは強いサイズ依存性を持ち、環サイズの小さな CPP ほど長波長側に発光することを明らかにした。さらに、合成したすべての CPP が可逆的に一電子酸化反応を起こすことを初めて明らかにすると共に、酸化電位が CPP のサイズに依存し、パラフェニレンユニットの少ない CPP が低い酸化電位を持つことがわかった。さらに、CPP が曲面を持つ π 共役分子のホストとなる可能性について検討を行ない、[10]CPP が選択的に C₆₀ のホストとなることを明らかにした。

§ 2. 研究実施体制

(1) 山子グループ

- ① 研究分担グループ長: 山子 茂 (京都大学化学研究所、教授)
- ② 研究項目
 - ・CPP の電子状態の解明
 - ・CPP のランダム合成法の開発
 - ・CPP と C₆₀ 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 研究分担グループ長: 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化学研究所、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 の設計

§ 3. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

1. CPP の物性の予想 1

DFT 計算により CPP の性質の予測を行った。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)。この結果は、CPP の鎖状類縁体であるオリゴパラフェニレンでは、パラフェニレンユニットが増えるにつれて HOMO, LUMO エネルギーはそれぞれ増加あるいは減少することと逆の傾向である。オリゴパラフェニレンにおいては、ユニットの増加により有効共役長が伸びたためである。それに対し、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ている。

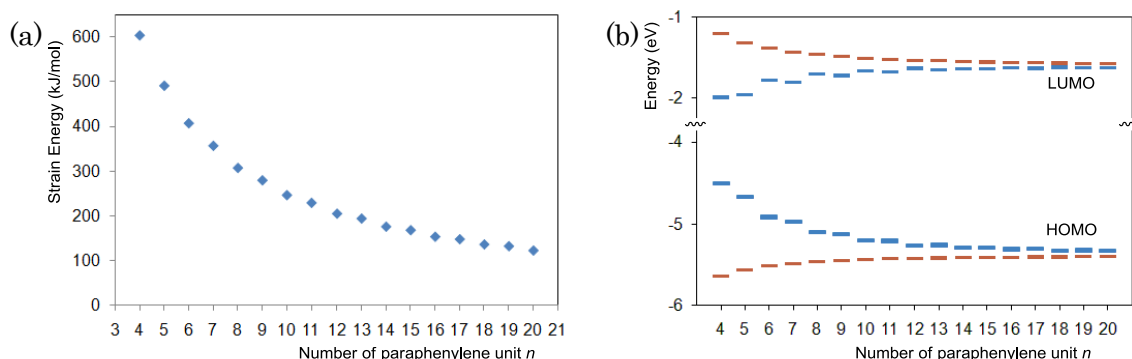


図 1. B3LYP/6-31G*基底関数形で求めた (a) CPP の歪エネルギーと (b) CPP(青)とオリゴパラフェニレン(赤)の HOMO-LUMO エネルギー

2. CPP の合成¹

これまで、4,4'-ビストリメチルスタニルビフェニル(**1a**)を出発基質とすることで、[8]CPP の合成を達成した。そこでまず、4,4'-ビストリメチルスタニルターフェニル(**2**)を出発原料として用いたところ、[12]CPP が 3 ステップ、12%の収率で得られた。

次に、[10]CPP の合成を目指し、4,4'-ビス[クロロ-(1,4-シクロオクタジエニル)-プラチナム]ビフェニル(**1b**)と **2** とを用いて反応を行った(図 2)。**[8]**および**[12]**CPP の合成と同様に、両者を加熱した後、シクロオクタジエン(cod)配位子を 1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン (dppf) に変換した。さらに、臭素を加えた条件で還元的脱離反応を行ったところ、予期に反して**[9]**CPP から**[13]**CPP までの混合物が得られた。さらに、最初の加熱時間を変えたところ生成物の生成比が変化し、条件によっては**[8]**CPP を含む混合物が得られた。また、**1a** と **2** とを出発基質に用い、Pt(cod)Cl₂を用いてスズ-白金交換反応を行う条件下でも**[8]**~**[13]**CPPの混合物が得られた。なお、得られた生成物は分子の大きさの違いを利用することで、GPC により容易に分離できた。望みのサイズの CPP の選択的合成法の開発は今後の課題であるが、この合成法は奇数のパラフェニレンユニットを持つ CPP を含む種々の CPP を合成できることから、様々なサイズの CPP を得る方法として有用であると考えている。

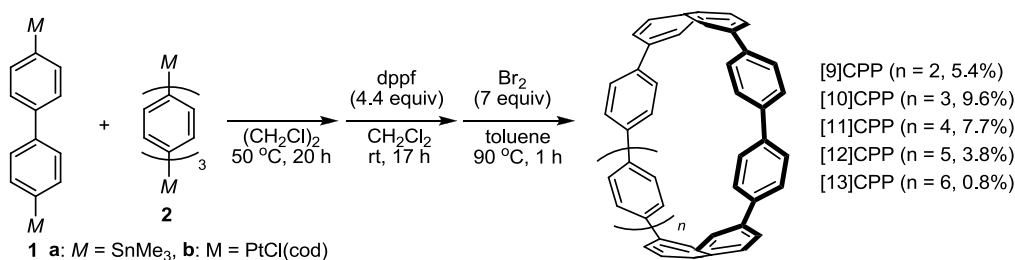


図 2. CPP のランダム合成

3. CPP の物性¹

[8]~[13]CPPの紫外・可視吸収、および蛍光スペクトルを図 3a 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。吸収スペクトルは HOMO-LUMO エネルギーと一見相関が無いように見えるが、おそらく長波長側の微細構造が影響しているものと考えている。さらに、蛍光スペクトルは CPP のサイズが小さいほど長波長シフトすることがわかった。これは、小さな CPP では歪の解消のため、励起状態でより大きな構造変化を起こすためであると考えられる。これらの点は、時間分解蛍光測定において蛍光減衰の波長依存性がないことおよび溶媒極性依存性がないことより支持された。

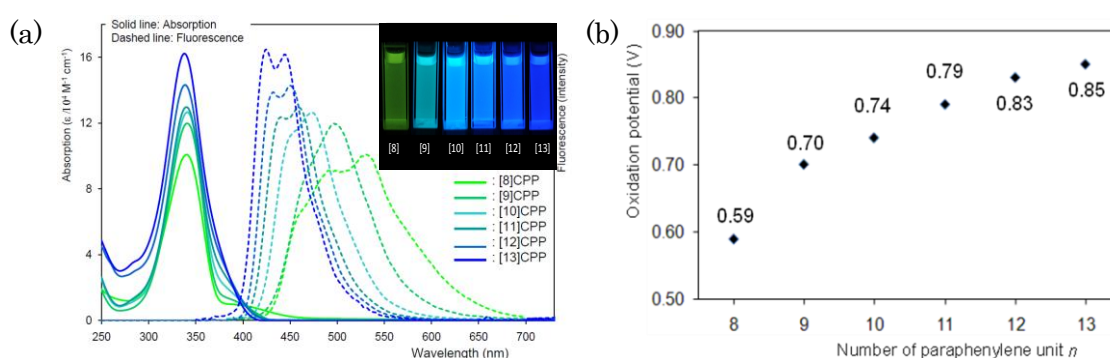


図 3. [8]~[13]CPP の (a) 紫外・可視および蛍光スペクトルと、(b) 酸化電位

[8]~[13]CPP の酸化・還元特性について検討したところ、いずれの CPP も可逆的な一電子酸化反応を起こすことが分かった。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は大変興味深い。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。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。さらに[8]CPP にパルスラジオリシスおよび低温マトリックスγ線照射を用いることにより、ラジカルカチオンおよびラジカルアニオンが 1900-2000 nm 付近に吸収を有することを確認した。

§ 4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

- ① 発行済論文数(国内(和文) 0 件、国際(欧文) 0 件):
- ② 未発行論文数(“accepted”、“in press”等)(国内(和文) 0 件、国際 (欧文)1 件)

● 論文詳細情報

1. “Selective and Random Syntheses of [*n*]Cycloparaphenylenes (*n* = 8–13) and Size-Dependence of Their Electronic Properties”, Iwamoto, T.; Watanabe, Y.; Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Yamago, S. *J. Am. Chem. Soc.* accepted for publication.