

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
 - ・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 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) (主たる共同研究者)
- 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 と C₆₀ との相互作用による超分子構造体の生成¹⁾

シクロパラフェニレン (CPP) はアームチェアカーボンナノチューブ(CNT)の最小構成単位構造を持つ環状共役π分子である。歪んだ環状構造とそれに由来する潜在的な物性に対する興味から、基礎化学的な視点のみならず、材料科学への応用に対しても大いに興味をもたれる分子である。CPP は凹状の分子内孔を有することから、凸状の構造を持つ分子のホストとして働くことが期待される。しかし、これまで CPP がホスト分子となった例は無かった。そこで、昨年度明らかにした、[8]~[13]CPP ([]内の数字は CPP におけるベンゼン単位の数を表す) の合成に基づき、C₆₀ との相互作用について検討したところ、[10]CPP が選択的に C₆₀ を包接することを明らかにした (図 1)。

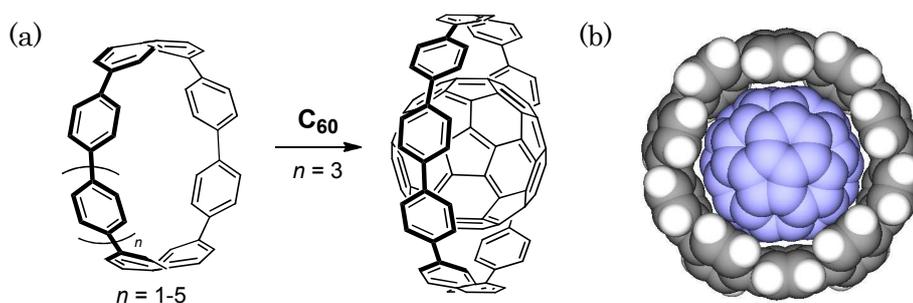


図 1. (a) [10]CPP による C₆₀ のサイズ選択的な包接と (b) 包摂体の CPK モデル

この[10]CPPによるC₆₀の包摂の会合定数は $3.8 \times 10^6 \text{ L}^{-1} \text{ mol}$ と極めて大きく、これが炭化水素のみからなる C₆₀ のホストとして最大級の強さを持つことがわかった。さらに、理論化学計算の結果から、[10]CPP が C₆₀ を内包するのに適した大きさの空孔を有しており、ファンデルワールス相互作用を最大化できることがサイズ選択的な包摂の原因であることを明らかにした (図 1b)。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 やフラーレンが単層 CNT に包接された構造を持つフラーレンピーポ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。また、今後はこのような錯形成を利用して、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。

2. CPP の新しい合成法の開発

これまで[8]および[12]CPPは四角形構造を持つ白金四核錯体を経ることで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に成功していない。そこで、サイ

ズ選択的な CPP の合成を目指し、異なる合成経路について検討した。その結果、4-ヨード-4'-トリメチルスタニルビフェニルと PtCl₂(cod) (cod = 1,4-cyclooctadiene)から定量的に得られるシスビアリアル白金錯体 **1** に対して、Pd(dba)₂ (dba = dibenzylidene acetone)および AgBF₄を順次作用させることで、[10]CPP が選択的に得られることを明らかにした (図 2)。さらに、生成物の単結晶 X 線構造解析に成功した。

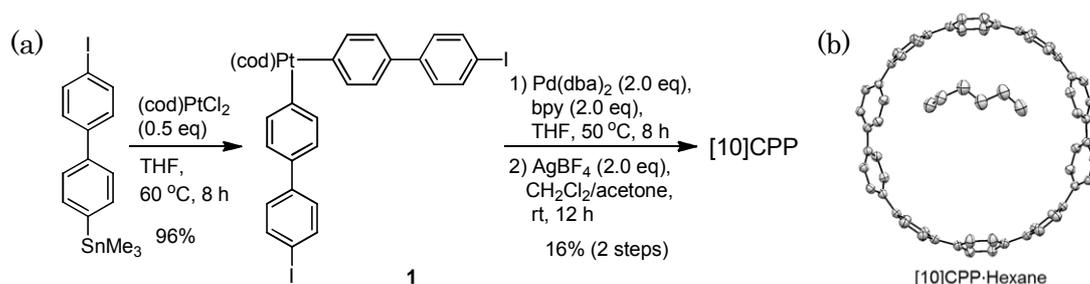


図 2. (a) シスビアリアル白金錯体 **1** を経る選択的[10]CPP 合成法と、(b)単結晶 X 線構造解析により得られた[10]CPP の構造

2. CPP の光励起状態のサイズ依存性の解明

本年度においては 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過渡分光法、低温マトリックス γ 線照射法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、フェムト秒領域からナノ秒領域における発光測定を行った。環状 CPP は環サイズが小さくなるに連れて長波長側に蛍光を生じるが、この長波長シフトは HOMO-LUMO ギャップの減少に起因するもので、CT 状態などの寄与がないことを時間分解蛍光スペクトル測定の溶媒極性依存性を求めることで明らかにした。また、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、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、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。

(ii) 環状 CPP 類にパルスラジオリシスおよび低温マトリックス γ 線照射法などを用いて、CPP 類のラジカルイオン種の吸収測定を行い、ラジカルイオン種の非局在過程における環状 CPP 類のサイズ依存性を検討した。実際、[8]CPP および [12]CPP に γ 線照射法を適用することでラジカルカチオンおよびラジカルアニオン種の吸収スペクトルを測定することに成功し、その吸収スペクトルが環サイズに依存しシフトすることを確認した。

3. 芳香族ベルトの合成研究

芳香族ベルトは、ナノチューブ発見以前の1983年に興味深い合成ターゲットとして提案された。それ以来、多くの合成化学者が挑戦し続けているが、未だ完成の報告はない。芳香族ベルトの合成が困難な理由は、非平面による歪みが大きいことと、HOMO-LUMOギャップが小さいため不安定であることが考えられる。我々はDFT計算により、比較的小さな歪みエネルギーと適切なHOMO-LUMOギャップをもったベルトを設計した。最近その前駆体の合成が完了し、ベルトの完成に近づきつつある。

その過程で、偶然に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を得ることができた。これは[8]サーキュレンと呼ばれる化合物の誘導体で、以前にこの分子構造が報告されたことはなかった。1983年に[7]サーキュレンが報告されて以来、いくつかのグループが[8]サーキュレンの合成を目指したが、歪みの大きさのため完成することはなかった。今回合成した[8]サーキュレン誘導体はオレンジ色の固体で、サイクリックボルタンメトリーにより可逆の1電子酸化が観測された。単結晶X線構造解析では、3次元的な π 相互作用していることが分かった。このため、この化合物はユニークなp型半導体として機能することが期待される。

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

1. Iwamoto, T.; Watanabe, Y.; Sadahiro, T.; Haino, T.; Yamago, S. "Size-Selective Encapsulation of C₆₀ by [10]Cycloparaphenylene. Formation of the Shortest Fullerene-Peapod", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (36), 8342-8344. (DOI: 10.1002/anie.201102302)
2. 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* (21), 8354-8361 (DOI: 10.1021/ja2020668).