

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

H25 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 C_{70} 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

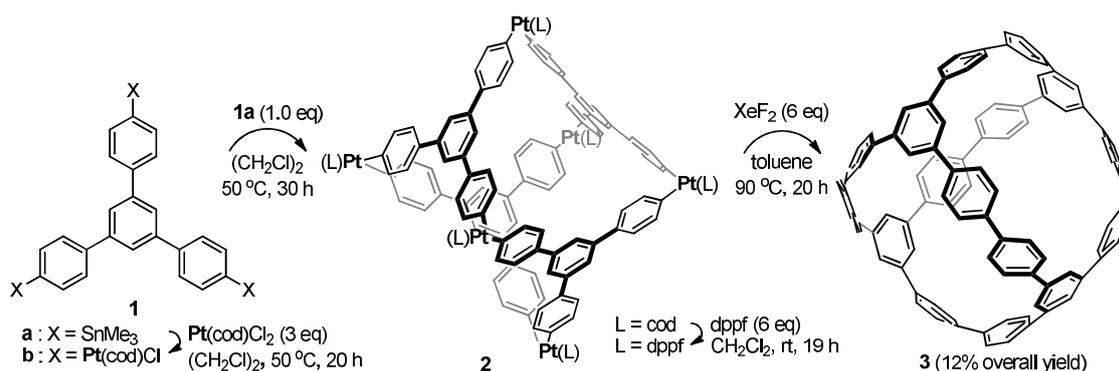
- ① 主たる共同研究者: 鈴木敏泰 (自然科学研究機構分子化学研究所、准教授)
- ② 研究項目
 - ・電荷移動材料に向けた CPP の分子設計
 - ・CPP の電荷移動材料への応用

§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を始めとする、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、電荷移動材料を初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. 三次元構造を持つ新規 π 共役分子の合成³⁾

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。我々はこれまで、「自己組織化」の概念を発展させることで、四角形構造を持つ多核白金錯体の「自己組織化」的な合成と、それに引き続く白金の還元的脱離により、閉じた(末端構造の無い)二次元 π 共役分子である、CPPの合成に成功してきた。今回、この概念をさらに発展させることで、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(Scheme 1)。すなわち、一分子中に三つの反応部位を持つ**1a** ($M = \text{SnMe}_3$) のスズ置換基を白金へと金属交換して**1b**とした後、当量の**1a**と反応させることで、八面体構造をもつ6核白金錯体**2**を得た。さらに、**2**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**3**を良好な収率で得た。なお、**3**の構造は、最終的には単結晶X線構造解析により同定した。

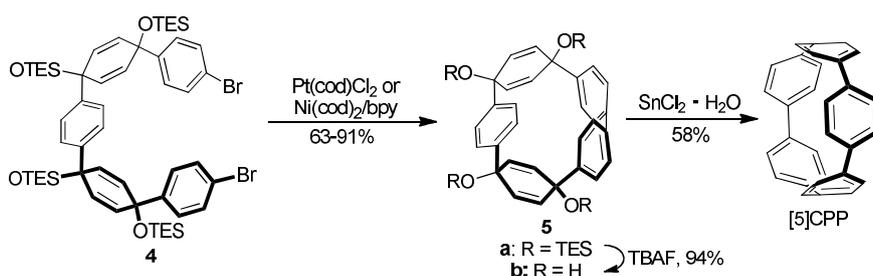


Scheme 1. Synthesis of 3D conjugated molecule **3**.

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」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が期待できる。

2. 高歪み [5]CPP の合成⁸⁾

我々はすでに、 C_{60} の部分構造である [5]CPP の HOMO-LUMO ギャップが C_{60} と同程度であることを理論的に明らかにしている。フラ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 は原理的にフラレン類に比べて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 (Scheme 2)。すなわち、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 **4** 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 **5a** を得た。さらに、TES 基を脱保護してテトラオール体 **5b** 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。



Scheme 2. Synthesis of [5]CPP.

3. CPP と C_{70} との相互作用による超分子構造体の生成⁴⁾

フラレンをカーボンナノチューブが内包したフラ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。これまでに我々は、 C_{60} が [10]CPP にサイズ選択的に内包され、最短の C_{60} ナノピーポッドが生成することを明らかにしている。そこで、本年度は C_{70} 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_{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_{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。単結晶 X 線構造解析により構造の同定を行ったところ、[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} のものとほぼ同じであった (Figure 1a)。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 \square C_{60} 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_{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 (Figure 1b)。[11]CPP と C_{70} 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。

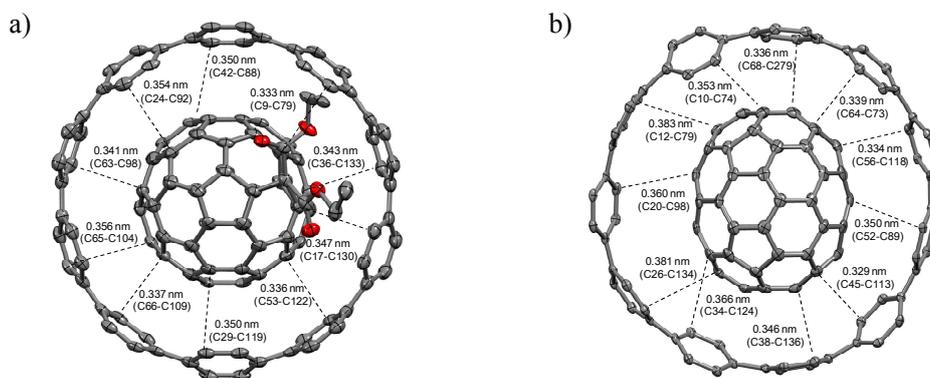


Figure 1. Single crystal X-ray structure of a) [10]CPP \supset C₇₀ derivative and b) [11]CPP \supset C₇₀

4. CPP の酸化還元特性⁵⁾

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

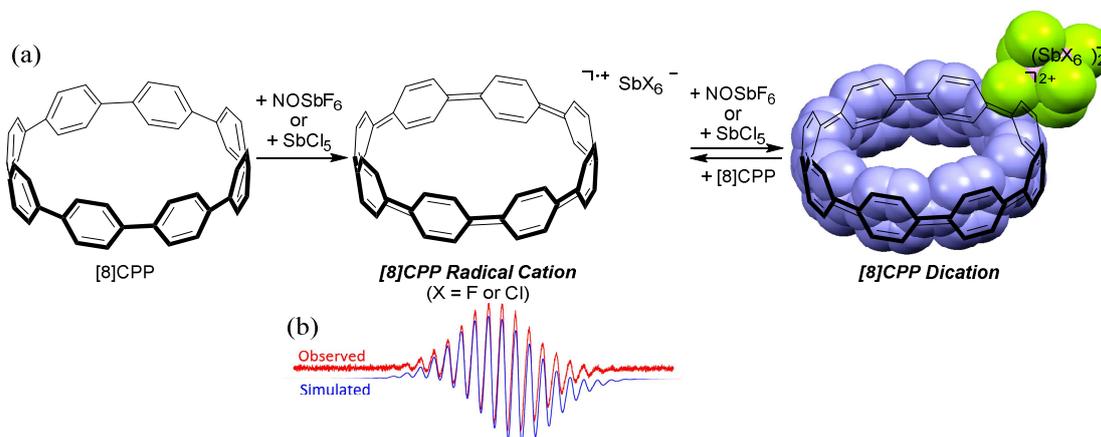


Figure 2. (a) Synthesis of [8]CPP radical cation and dication. (b) The ESR spectrum of [8]CPP radical cation.

材料科学の分野から広く展開されている。昨年度までに、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。そこで、本年度は CPP の化学酸化による CPP 酸化種の合

成を検討した。

[8]CPP の化学酸化について検討を行ったところ、適切な酸化剤で酸化することにより、選択的に[8]CPP のラジカルカチオンとジカチオンとを合成し、単離・同定することに成功した (Figure 2a)。ESR (Figure 2b)や単結晶 X 線構造解析、および理論計算から、スピンおよび電荷が CPP の分子全体に均等に非局在化していることを明らかにした。

5. 曲面グラフェン分子の開発⁶⁾

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 員環が加わることにより、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 次元的な π 共役が 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、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 (Figure 3) の合成に成功すると共に、単結晶 X 線構造解析により構造の同定に成功した。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。さらに、この化合物の基礎物性の測定も行った。

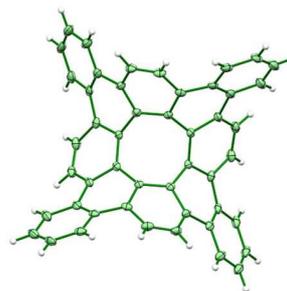


Figure 3. Structure of tetrabenzo[8]circulene

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 類について、レーザーフラッシュホトリシス等を適用することで不安定活性種である光励起状態の物性と反応性について系統的な解明を行った。

(i) 励起三重項状態エネルギーの環サイズ依存性の検討

CPP の励起一重項状態エネルギーは環サイズの減少に伴い低下することが報告されているが、励起三重項状態エネルギーの環サイズ依存性は不明であることより、りん光測定を行うことで励起三重項状態エネルギーを導出した。りん光ピークは[8]CPP で 671 nm, [12]CPP で 591 nm に観察され、環サイズの低下にともなう三重項状態エネルギーの低下が確認された。

(ii) 励起三重項状態寿命の環サイズの検討

ナノ秒レーザーフラッシュホトリシスを用いることで CPP の励起三重項状態の過渡吸収スペクトルを測定した。すべての CPP は、400 nm と 700 nm 付近に励起三重項状態に帰属される吸収帯を示した。吸収帯の位置は環サイズに大きく依存しないことより、励起三重項状態はあまり非局在化していないことが示された。また、寿命も環サイズに依存せず約 60 ps であった。

(iii) 三重項エネルギー移動の検討

励起三重項状態の CPP から溶液中の酸素へのエネルギー移動を一重項酸素のりん光を測定することで確認した。この測定より、CPP の励起三重項状態生成量子収率は[8]CPP で 0.44 であるのに対し、[12]CPP で 0.13 と環サイズに大きく依存することを明らかにした。

(iv) CPP の励起状態失活過程の検討

以上の知見より、CPP の環サイズが大きい場合には励起状態は主に輻射過程により失活するものの、環サイズの減少により内部転換および系間交差の寄与が大きくなることを明らかにした。これらの変化は主に輻射速度が環サイズに大きく依存することに起因することを明らかにした。

§ 3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

論文詳細情報

1. 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)
2. 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).
3. Kayahara, E.; Iwamoto, T.; Takaya, H.; Suzuki, T.; Fujitsuka, M.; Majima, T.; Yasuda, N.; Matsuyama, N.; Seki, S.; Yamago, S. “Synthesis, Crystal Structure, and Physical Properties of a Ball-like Three-dimensional π -Conjugated Compound”, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2694-2700. (DOI: 10.1038/ncomms3694)
4. Iwamoto, T.; Watanabe, Y.; Takaya, H.; Haino, T.; Yasuda, N.; Yamago, S. “Size- and Orientation-Selective Encapsulation of C₇₀ by Cycloparaphenylenes”, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 14061-14068 (VIP article). (DOI: 10.1002/chem.201302694)
Highlighted in *ChemViews Magazine*.
5. 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. (10.1002/anie.201306881)
Highlighted in Editor's Choice, *Science* **2013**, *342*, 1147.
Highlighted in *Synfacts* **2014**, *10*, 141.
6. Sakamoto, Y.; Suzuki, T. “Tetrabenzo[8]circulene: Aromatic Saddles from Negatively Curved Graphene,” *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14074 - 14077.
7. Kayahara, E.; Patel, V.; Yamago, S. “Synthesis and Characterization of [5]Cycloparaphenylene”, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2284-2287. (DOI: 10.1021/ja413214q)

(3-2) 知財出願

平成 25 年度特許出願件数

合計	国内	1	件
----	----	---	---

CREST 研究期間累積件数

合計	国内	2	件
----	----	---	---