

令和 2 年 6 月 10 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2019

課題番号：18K19075

研究課題名(和文)シクロパラフェニレン酸化種の高次構造体の構築と機能開拓

研究課題名(英文)Creation of High-order Structures Based on Cycloparaphenylene Radical Cations and Dications and Elucidation of their Function

研究代表者

茅原 栄一 (KAYAHRA, EIICHI)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：10610553

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、曲面状環状 共役分子である、シクロパラフェニレン(CPP)やその誘導体の導電性と関係のある、それらの酸化状態におけるスピンや電荷の振る舞いに対してより学術的理解を深めることを目的に研究を進めた。その結果、CPP上のヘテロ元素置換基が、CPPの酸化状態の電子物性に及ぼす効果を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で得られた知見をさらに深化させることで、共役分子の酸化状態におけるスピンや電荷の振る舞いなど、未解明なまま存在している疑問に対して、多くの体系的な理解を与えることが期待される。さらに、本研究の知見を材料化学分野へ展開していくことで、エレクトロニクス素子としてのポテンシャルが高い環状 共役分子、酸化種を創出出来ると考えられる。

研究成果の概要(英文)：This study focused on deepening the academic understanding of the spin and charge (de)localization in the oxidized species of cycloparaphenylenes (CPPs) and their derivatives, which are strongly related to the conductivity of CPPs. We clarified the effect of introduction of heteroatom substituents in CPP oxidized species.

研究分野：構造有機化学

キーワード：ラジカルカチオン ジカチオン 曲面環状 共役分子 シクロパラフェニレン 酸化 導電性 スピン電荷

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

光・電子活性な有機分子のエレクトロニクス技術への応用は、分子設計・機能制御の多様性のため、現在のシリコンを中心とした無機半導体材料とは異なる用途が拓けることが期待されている。なかでも、ポリパラフェニレン、ポリチオフェンに代表される共役系高分子は、正孔または電子のいずれかを注入することで、金属に匹敵する電気伝導度を示す導体となるため、デバイス材料として広く用いられている。しかし、導電性分子の導電機構など、基礎科学に関しては未だ不明な点が多い。それらの高分子やオリゴマーモデルの分子構造、電子状態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、それらの情報を、分子レベルで正確に読み解くための適当な分子がこれまでにほとんどなく、基礎科学的知見を有機デバイスの高性能化のための指針として反映出来ていないのが現状である。

一方で、我々はこれまでに、末端構造の無い π 共役系高分子のモデル化合物とみなせる、環状 π 共役分子、 $[n]$ シクロパラフェニレン ($[n]$ CPP、[]の中に示された数字は、CPPに含まれるベンゼン環のユニットを示している)に着目し検討を進め、CPPの合成法の開発や材料科学への応用を指向した物性研究を進めてきた。その研究の一環として、 $[n]$ CPPの化学酸化による $[n]$ CPP ($n = 5-12$)ラジカルカチオン、およびジカチオン種の単離、同定に初めて成功している。さらに、酸化状態(正孔注入状態)において、電子スピンおよび電荷がCPPの分子全体に均等に非局在化することで面内芳香族性が発現すること、さらに、環サイズの大きなCPP(ベンゼン環の数9)ではピラジカル性の寄与が室温付近で発現することを報告している。

2. 研究の目的

本研究では、CPPの導電性と最も関係のある、酸化状態におけるスピンや電荷の振る舞いに対してより学術的理解を深めることを目的とした。さらに、導電性はもとより、磁性や興味深い電子物性の発現が期待される新しいスピン、電荷分布状態を創出し、その電子状態の理解、物性・機能の解明を目指した。

3. 研究の方法

CPP上の置換基がCPP酸化種の電子状態に及ぼす効果について検討を行った。特に、高いピラジカル性を発現するCPP誘導体を創製することを見据え、環サイズが大きく、電子供与性置換基に由来する不対電子の安定化が期待出来る誘導体の合成を行った。さらに、その酸化状態について検討を行った。

4. 研究成果

研究期間内に開発したCPPの合成法に基づき、ヘキサブトキシ[15]CPP(1)の合成を行った(図

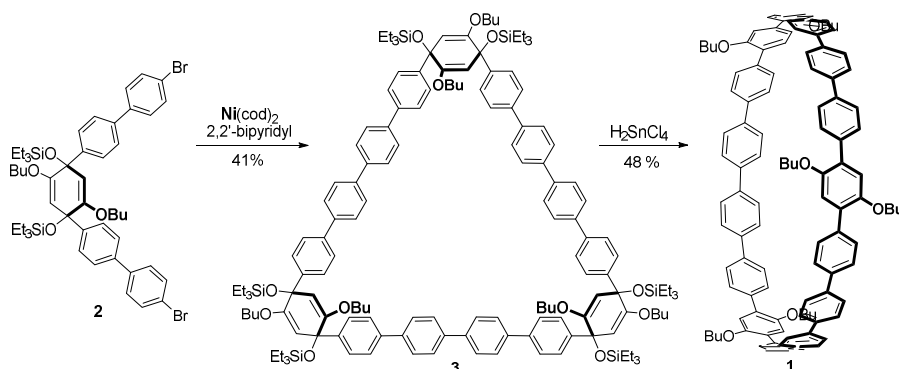


図1. ヘキサブトキシ[15]CPP(1)の合成

1)。既存のジアルコキシ基を持つ五環性ユニット 2 に対して Ni(0)錯体を作用させたところ、環化三量化 3 が選択的に得られた。さらに、 H_2SnCl_4 を用いた還元的芳香族化により、1 が 48% の収率で得られた。

次に、1 の酸化特性を明らかにするために、サイクリックボルタンメトリーを測定した(図 2)。その結果、0.67、1.01 V に 2 つの擬可逆的な酸化波が観測された。さらに、さらに、フェロセンの電流値から、酸化過程に参与する電子数を見積もったところ、どちらの酸化波も 2 電子酸化過程であり、計 4 電子酸化を含む過程であることが分かった。一方で、CPP は同じ溶媒窓内で、2 電子酸化までしか進行しないことから、4 電子酸化が進行することは対照的な結果であった。

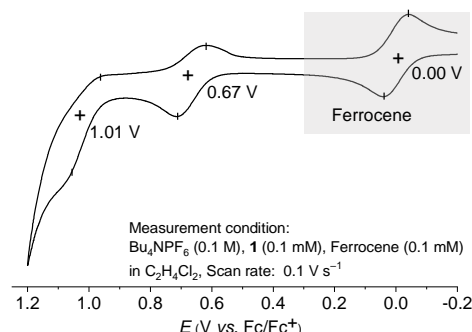


図 2.1 とフェロセンの電気化学測定

次に、酸化種の発生について検討を行った。1 に SbCl_5 を 1.5 当量ずつ加えていき、各段階で吸収スペクトルを測定した(図 3)。その結果、 SbCl_5 の添加に伴い、350 nm 付近の吸収は減衰した一方で、400 nm 以上の吸収の増大が観測された。また、300、380 nm に等吸収点が観測された。さらに、500 nm 付近および 1000 nm 以上の吸収バンドは、 SbCl_5 の添加量の増加に伴い、短波長シフトすることが分かった。さら

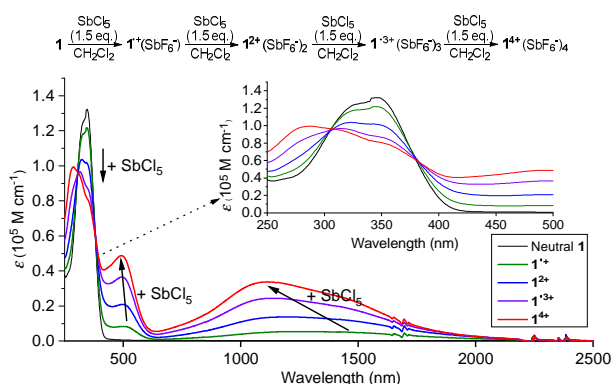


図 3.1 および酸化種の吸収スペクトル (CH_2Cl_2)

に、理論計算から求めたスペクトルにおいて、ラジカルカチオン、ジカチオン、ラジカルトリカチオン、テトラカチオンになると、短波長シフトする傾向が見られた。これらのことから、この酸化反応で 4 電子酸化が進行し、各点で、ラジカルカチオン、ジカチオン、ラジカルトリカチオン、テトラカチオンが生成していることが強く示唆された。

さらに、各酸化種の電子状態を明らかにするために、室温で NMR、ESR 測定を行った。 ^1H NMR では、いずれの酸化種でも、ブロードかつ弱いシグナルのみが観測されたことから、いずれの酸化種も、常磁性を持つことが分かった。一方で、ESR では、いずれの酸化種も ESR 活性だった。さらに、低温下 (180 K) の測定でも、ジカチオン、テトラカチオンは、ESR 活性であったことから、ジカチオン、テトラカチオンにおいて、ピラジカル性が発現していることを明らかにした。

酸化種の単離には至っていないが、今後、置換基を変えた誘導体の利用や単離方法を精査し、単結晶構造解析、磁化率測定、さらには理論計算により、酸化種の基底状態での電子状態を明らかにしていく。本研究の知見を利用することで、CPP をはじめとした環状 共役分子の酸化状態における新しいスピン、電荷分布状態の創出が期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kayahara Eiichi, Hayashi Toshiki, Takeuchi Katsuhiko, Ozawa Fumiyuki, Ashida Keita, Ogoshi Sensuske, Yamago Shigeru	4. 巻 57
2. 論文標題 Strain-Induced Double Carbon-Carbon Bond Activations of Cycloparaphenylenes by a Platinum Complex: Application to the Synthesis of Cyclic Diketones	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 11418 ~ 11421
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201806591	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Masumoto Yui, Toriumi Naoyuki, Muranaka Atsuya, Kayahara Eiichi, Yamago Shigeru, Uchiyama Masanobu	4. 巻 122
2. 論文標題 Near-Infrared Fluorescence from In-Plane-Aromatic Cycloparaphenylene Dications	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 5162 ~ 5167
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.8b03105	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kayahara Eiichi, Cheng Yao, Yamago Shigeru	4. 巻 47
2. 論文標題 Short-step Synthesis of Large Cycloparaphenylenes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1108 ~ 1111
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.180486	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hashimoto Sigma, Kayahara Eiichi, Mizuhata Yoshiyuki, Tokitoh Norihiro, Takeuchi Katsuhiko, Ozawa Fumiyuki, Yamago Shigeru	4. 巻 20
2. 論文標題 Synthesis and Physical Properties of Polyfluorinated Cycloparaphenylenes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 5973 ~ 5976
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.8b02715	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Fujitsuka Mamoru, Kayahara Eiichi, Lu Chao, Yamago Shigeru, Majima Tetsuro	4. 巻 20
2. 論文標題 Significant structural relaxations of excited [n]cycloparaphenylene dications (n = 5?9)	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 29207 ~ 29211
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8CP04860F	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Fujitsuka Mamoru, Lu Chao, Zhuang Bo, Kayahara Eiichi, Yamago Shigeru, Majima Tetsuro	4. 巻 123
2. 論文標題 Size-Dependent Relaxation Processes of Photoexcited [n]Cycloparaphenylenes (n = 5?12): Significant Contribution of Internal Conversion in Smaller Rings	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 4737 ~ 4742
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.9b03334	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamago Shigeru, Kayahara Eiichi	4. 巻 77
2. 論文標題 Synthesis and Reactions of Carbon Nano hoop	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Synthetic Organic Chemistry, Japan	6. 最初と最後の頁 1147 ~ 1158
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5059/yukigoseikyokaishi.77.1147	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kawanishi Tatsuya, Ishida Kosuke, Kayahara Eiichi, Yamago Shigeru	4. 巻 85
2. 論文標題 Selective and Gram-Scale Synthesis of [8]Cycloparaphenylene	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 2082 ~ 2091
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.9b02844	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計20件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 小野塚洗太、橋本土雄磨、茅原栄一、山子茂
2. 発表標題 スピロ構造を有する環状 共役分子の合成
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤塚守、茅原栄一、山子茂、真嶋哲朗
2. 発表標題 シクロパラフェニレンの励起緩和過程の環サイズ依存性
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Go Kobayashi, Eiichi Kayahara, Shigeru Yamago
2. 発表標題 Syntheses and Properties of Tetraalkoxycycloparaphenylene Radical Cation and Dication
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Liansheng Sun, Eiichi Kayahara, Shigeru Yamago
2. 発表標題 Formation and applications of host-guest complexes formed from tetraalkynyl[10]CPP and fullerenes
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中野雅也、茅原栄一、山子茂
2. 発表標題 [10]シクロパラフェニレン(CPP) テトラトリフラートからのベンザイン発生を鍵としたCPP誘導体の合成
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松尾俊太郎、茅原栄一、山子茂
2. 発表標題 遷移金属錯体による炭素-炭素結合活性化を介したシクロパラフェニレンの環拡大反応
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山本晃嗣、茅原栄一、山子茂
2. 発表標題 シクロパラフェニレンと1,2,4-トリアゾリン-3,5-ジオン誘導体の環化付加体の変換反応
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中野雅也、茅原栄一、山子茂
2. 発表標題 遷移金属錯体を用いたテトラヒドロキシシクロパラフェニレンの変換反応
3. 学会等名 第65回有機金属化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 茅原栄一
2. 発表標題 環状曲面 共役分子の実用的合成法と新機能の開拓
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Eiichi Kayahara, Shigeru Yamago
2. 発表標題 Synthesis and Properties of Cycloparaphenylene Radical Cation and Dication
3. 学会等名 2019 Gordon Research Conference on Photochemistry (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Eiichi Kayahara
2. 発表標題 Aromaticity in Cycloparaphenylene Dications
3. 学会等名 First International Conference on Excited State Aromaticity and Antiaromaticity (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Eiichi Kayahara, Toshiki Hayashi, Shigeru Yamago
2. 発表標題 Strain-induced Double Carbon-carbon Bond Activations of Cycloparaphenylenes by a Platinum Complex
3. 学会等名 The 18th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-18) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小野塚洸太、橋本土雄磨、茅原栄一、山子茂
2. 発表標題 ねじれた構造を持つシクロパラフェニレン誘導体およびその酸化種の合成と同定
3. 学会等名 第36回有機合成化学セミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Liansheng Sun, Eiichi Kayahara, Shigeru Yamago
2. 発表標題 Synthesis and Characterization of a Doubly Annulated Cycloparaphenylene and Its Dication
3. 学会等名 The 1st Kyoto University - UNIST Joint Symposium on Chemistry and Materials Science (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Liansheng Sun, Eiichi Kayahara, Shigeru Yamago
2. 発表標題 Synthesis and Characterization of Doubly Annulated Cycloparaphenylenes Having Orthogonal Conjugation
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小野塚洸太、橋本土雄磨、茅原栄一、加藤立久、山子茂
2. 発表標題 ねじれた構造を持つシクロパラフェニレン誘導体およびその酸化種の合成と同定
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松木洋憲、茅原栄一、山子茂、小林健二
2. 発表標題 環状ヘキサ-2,7-(4,5-ジアリール)アントリレンエチニレンの合成と性質
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Liansheng Sun, Eiichi Kayahara, Tatsuhisa Kato, Shigeru Yamago
2. 発表標題 Synthesis and Characterization of a Doubly Annulated Cycloparaphenylene and Its Oxidized Species
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 寺林智昭、茅原栄一、加藤立久、山子 茂
2. 発表標題 メビウストポロジーを持つ環状パラフェニレン誘導体ジカチオンの合成とその面内芳香族性
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小野塚洸太、橋本土雄磨、茅原栄一、加藤立久、山子茂
2. 発表標題 8の字構造を有するシクロパラフェニレンの酸化種の電子状態
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----