

令和 3 年 4 月 22 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15532

研究課題名(和文)電子を閉じこめる箱型分子ペルフルオロキュバンの合成

研究課題名(英文)Synthesis of a cubic molecule capturing an electron; perfluorocubane

研究代表者

秋山 みどり (Akiyama, Midori)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・特任助教

研究者番号：50807055

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：箱型分子キュバンに8つのフッ素が置換した全フッ素化キュバンは、全原子の中で最も電気陰性であるフッ素の影響で、箱の内部に「電子を閉じこめる」と予測されている。この仮説を実証すべく、これまでに達成されていなかった全フッ素化キュバンの合成に取り組んだ。申請者ら独自の技術である、フッ素ガスを用いた直接フッ素化法を用いることで、6つのフッ素をキュバンに一挙に導入でき、続く変換によって全フッ素化キュバンを合成できた。電気化学測定により、フッ素が多く置換するほど電子親和性が上がることを見出し、全フッ素化キュバンが「電子を閉じ込める箱」として働く可能性が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果の最も大きな意義は、電子を安定化する新たな仕組みの実現である。これまで理論研究に提唱されていた仕組みを、実際に分子を合成して実現した点において意義がある。

また、これまで困難であったペルフルオロキュバンの合成手法を確立した点においても意義深い。本研究では基礎的な物性に着目したが、それ以外にも多様な応用が考えられる。例えば、キュバンはベンゼンの生物学的等価体であると提唱されていることから、ペルフルオロキュバンが創薬化学分野において新たなビルディングブロックになりうる。剛直でありながら光を吸収しない構造であるため、熱・光耐性の高分子材料の開発にもつながると考えられる。

研究成果の概要(英文)：It has been predicted that perfluorocubane, in which eight fluorines are substituted into a box-shaped molecule cubane, can "capture an electron" inside the box due to the effect of fluorine, the most electron-negative of all atoms. In order to prove this hypothesis, we worked on the synthesis of perfluorocubane, which has not been achieved so far. By using the direct fluorination method with fluorine gas, we were able to introduce six fluorines into cubane at once, and synthesize perfluorocubane by subsequent conversions. Electrochemical measurements showed that the electron affinity of the cubane increased with increasing fluorine substitution, suggesting that perfluorocubane may act as an "electron box".

研究分野：有機合成化学

キーワード：キュバン フッ素 フッ素ガス

1. 研究開始当初の背景

電子は単離できるだろうか？—2008年に「電子を閉じこめる箱」の存在を示唆する注目すべき報告があった。箱型分子キュバンに8つのフッ素が置換したペルフルオロキュバンが、内部に電子を閉じこめ安定に保持するというものである^[1]。この分子では、全原子の中で最も電気陰性であるフッ素の影響でC-F結合の σ^* 軌道が炭素側に大きく張り出している。8つの σ^* 軌道が箱の内部に集合しており、ここに入った電子が熱力学的かつ速度論的に安定化されることが提唱されている(図1)。ところが、この仮説は実験的に証明されていなかった。なぜならペルフルオロキュバンそのものの合成手法が存在しなかったからである。

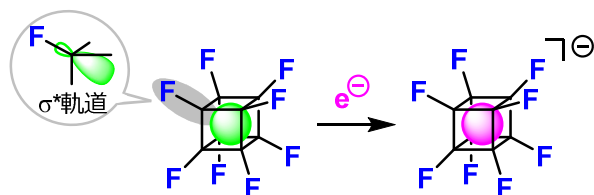


図1. 「電子を閉じ込める」ペルフルオロキュバン

電子受容体として有名な分子に、有機薄膜太陽電池に利用されるフラレーンがある。フラレーンはカゴ状であり一見すると電子を閉じこめそうであるが、フラレーンが受け取った電子はカゴの表面に分布しており^[2]、電子を閉じこめているわけではない。これに対し、ペルフルオロキュバンが受け取った電子は箱の内部に分布することが予想されている^[1]。箱型分子に電子を閉じこめることができれば、電子をかつてないほど安定に単離できると考えた。

2. 研究の目的

本研究ではペルフルオロキュバンが「箱の中に電子を閉じこめる」すなわち「箱型分子内部に集まったC-F結合の σ^* 軌道に電子が入って安定化される」という仮説を実験的に検証することを目的とし、世界初となるペルフルオロキュバンの合成を行った。また、閉じこめられた電子の性質の解明を目指した。

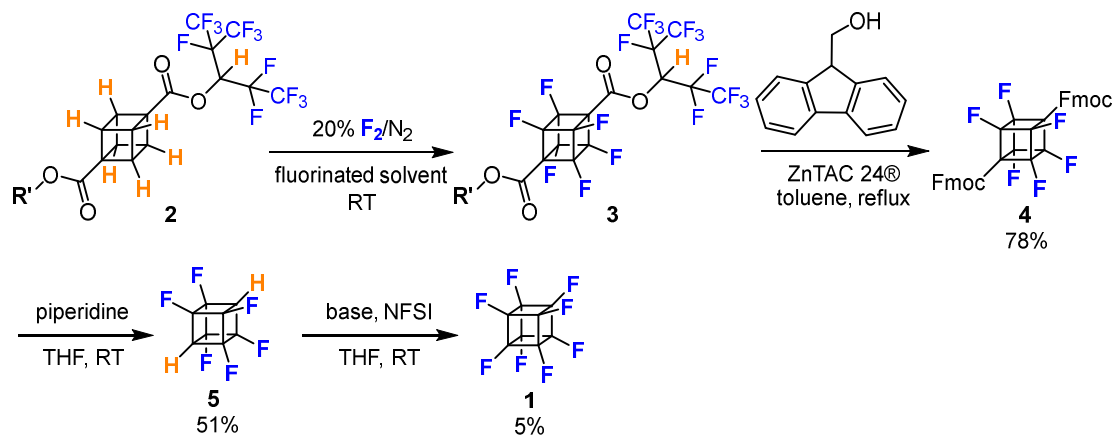
3. 研究の方法

フッ素ガスによる有機化合物のフッ素化は困難とされてきたが、所属研究室独自の技術である直接フッ素化反応を用いれば、炭化水素の全てのC-H結合をC-F結合に変換できる^[3]。これを用い、キュバンジエステルを原料としてヘキサフルオロキュバンジエステルを合成し、さらなる変換によってヘキサフルオロキュバン、そしてペルフルオロキュバンの合成を目指した。得られたヘキサフルオロキュバンおよびペルフルオロキュバンについて電気化学測定を行い、置換したフッ素の数と電子親和性の関係について調査した。

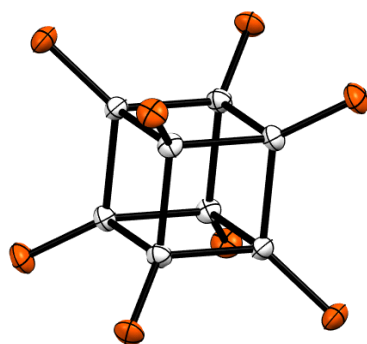
4. 研究成果

本研究によって、前人未到のペルフルオロキュバン合成に成功した(式1)。フッ素ガスを用いる直接フッ素化反応により2を3に変換した。3をエステル交換反応により4に変換し、続く脱保護反応によってヘキサフルオロキュバン(5)を得た。求電子フッ素化剤である*N*-フルオロベンゼンスルホンイミド(NFSI)の存在下、5に強塩基を作用させることで、水素原子がフッ素に置換したペルフルオロキュバン(1)が生成し、収率5%で単離することに成功した(式1)。¹⁹Fおよび¹³C NMR、および単結晶X線構造解析(図2)によって構造を決定した。

合成に成功したヘキサフルオロキュバン5およびペルフルオロキュバン1の電子親和性を評価するために、電気化学測定を行った。5はフェロセンの酸化電位を基準として-2.7 Vから0.3 Vの測定範囲で還元波を示さなかったのに対し、1は-2.2 Vに不可逆な還元ピークを示した。この結果は、フッ素が多く置換するほど電子親和力が上がるという理論予測とよく一致するものである。



式 1 . ペルフルオロキュバンの合成



crystal structure of **1**
 trigonal, *R*-3
 $R_1=0.0322$, $wR_2=0.09127$
 $S=1.052$

図 2 . ペルフルオロキュバンの結晶構造

参考文献

- [1] Sigma stellation: A design strategy for electron boxes. Irikura, K. K. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 983–988.
- [2] Counterintuitive Anisotropy of Electron Transport Properties in $KC_{60}(THF)_5 \cdot 2THF$ Fulleride. Kromer, A.; Wedig, U.; Roduner, E.; Jansen, M.; Amsharov, K. Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12610–12614.
- [3] A New Route to Perfluoro(Propyl Vinyl Ether) Monomer: Synthesis of Perfluoro(2-propoxypropionyl) Fluoride from Non-Fluorinated Compounds. Okazoe, T.; Watanabe, K.; Itoh, M.; Shirakawa, D.; Murofushi, H.; Okamoto, H.; Tatematsu, S. *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 215–219.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 松山真史・秋山みどり・野崎京子・岡添隆
2. 発表標題 ポリフルオロキュバンの合成
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 松山真史・秋山みどり・野崎京子・岡添隆
2. 発表標題 全フッ素化キュバンの合成
3. 学会等名 第47回有機典型元素化学討論会
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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------