

令和 5 年 4 月 14 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14608

研究課題名(和文) ペルフルオロキュバンを基盤とした炭素 共役分子の開発

研究課題名(英文) Development of sigma-conjugated molecules based on perfluorocubane

研究代表者

秋山 みどり (Akiyama, Midori)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：50807055

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：箱型分子であるキュバンが完全にフッ素化された「ペルフルオロキュバン」は、理論計算により「箱の内部に電子を閉じこめる」と予測されていたが、その合成は達成されていなかった。研究代表者は世界で初めてペルフルオロキュバンの合成に成功した。本研究ではペルフルオロキュバン内部の電子の挙動を調べ、ペルフルオロキュバン内部の電子の観測に成功した。ここまでの成果をまとめた論文はScience誌に掲載された(Science, 2022, 377, 756.)。

研究成果の学術的意義や社会的意義

研究対象であるペルフルオロキュバンは、対称性の高い立方体型構造の美しさ、電子を閉じ込めるという新しい機能性から、長らく合成が望まれていた待望の分子である。この化合物を合成し、電子を閉じ込める性質を実現したことは、有機化学や物理化学の教科書を書き換えるほどの学術的意義がある。

研究成果の概要(英文)：Perfluorocubane, a fully fluorinated box-shaped molecule, was predicted to "confine electrons inside the box" by theoretical calculations, but its synthesis had not been achieved. The researcher has succeeded in synthesizing perfluorocubane for the first time in the world. In this study, the behavior of an electron inside perfluorocubane was investigated, and an electron inside perfluorocubane was successfully observed. A paper summarizing the results so far was published in Science (Science, 2022, 377, 756.)

研究分野：有機合成

キーワード：キュバン フッ素

## 1. 研究開始当初の背景

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  $\sigma^*$ 軌道が炭素側に大きく張り出している。8つの  $\sigma^*$ 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)。この仮説を実証すべく、申請者は2019年度~2020年度の科研費(若手研究)課題「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」としてペルフルオロキュバンの合成に取り組み、その単離に初めて成功した。

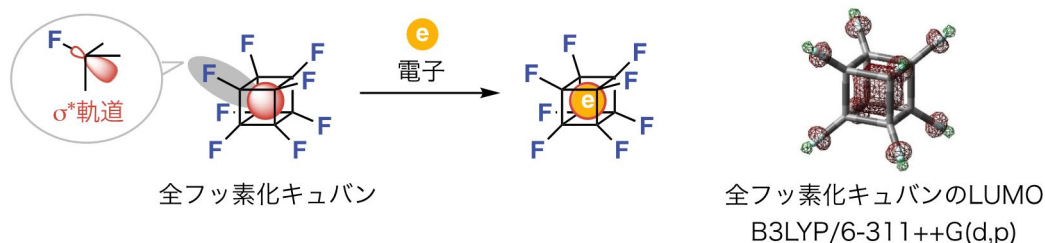


図1. 全フッ素化キュバンが電子を閉じこめる仕組みと DFT 計算で予測した LUMO の分布

## 2. 研究の目的

本研究はペルフルオロキュバン内部に閉じ込められた電子は、分子内/分子間で移動しうるのだろうか?という問いを発端とする。これまでの有機化学において導電性分子と言えば共役分子であり、電気伝導性は電子の移動によって引き起こされる。共役分子では、軌道の共役により分子内で電子移動が起こり、またスタッキングを介して分子間でも電子が移動することが知られている。軌道を持たない軌道のみからなる炭素骨格分子において電子伝導性が確認できれば、従来の電子系とは異なる新たな「炭素共役系分子」の可能性が開けると考えた。

そこで本研究ではペルフルオロキュバン内に閉じ込められた電子の挙動を調べることを目的とした。具体的には、まずペルフルオロキュバン単量体の内部に電子を受容した状態を観測すること、そしてペルフルオロキュバン多量体を合成して電子を閉じ込め、この電子が分子全体に非局在化し安定化されることを実証しようと考えた。

## 3. 研究の方法

まず、対象のペルフルオロキュバン単量体の電子受容性について、電気化学測定および吸収スペクトル測定によって評価した。この際、ペルフルオロキュバンの比較対象としてヘプタフルオロキュバンおよびヘキサフルオロキュバンも合わせて評価した。

また「電子がペルフルオロキュバンの箱の中に閉じ込められた状態」を固相マトリックス単離 ESR 法を用いて観測した。この手法は、対象分子をマトリックス中に分散させ、低温下でガンマ線を照射することで分子を一電子還元し、生成した化学種を ESR で測定するものである。

さらにペルフルオロキュバン多量体の合成検討も行った。

## 4. 研究成果

電気化学測定により、キュバン上のフッ素原子の数が増えるに従い、LUMO のエネルギー準位が下がり、還元されやすくなることを明らかにした。還元電位から見積もった LUMO のエネルギー準位は、DFT 計算によって予測した値と良い一致を示した。また吸光測定では、キュバン上のフッ素原子の数が増えるに従って長波長のピークが見られ、これも LUMO のエネルギー準位を反映していると考えられた。

固相マトリックス単離 ESR 法によってペルフルオロキュバンラジカルアニオン種を観測した。マトリックスとしてヘキサメチルエタンを用い 77 K でガンマ線を照射することでラジカルアニオン種を発生させることができた。ESR スペクトルでは、8つの等価な  $^{19}\text{F}$  核と相互作用して9つに分裂したピークが見られた(図2)。このスペクトルが、理論化学計算によって予測した、箱の内部に電子を受容したラジカルアニオン種のスペクトルと良い一致を示したことから、期待した通りに電子が箱の内部に分布していると結論づけた。この成果は「箱の中の電子の分子内移動を確かめる」に対して重要な前提を証明したものである。ここまでの成果をまとめた論文は Science 誌に掲載された[2]。

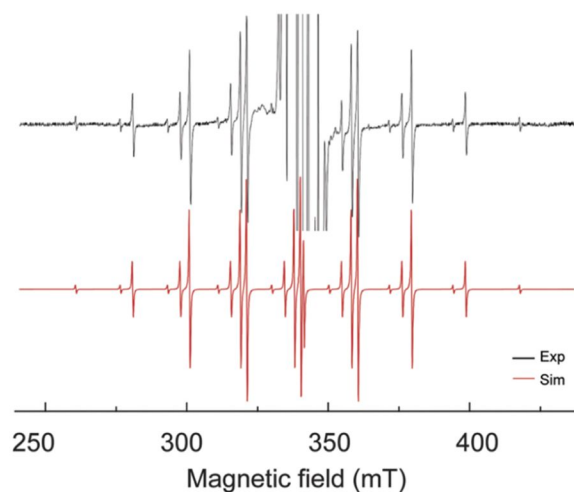


図2. ペルフルオロキュバンラジカルアニオン種の ESR スペクトル

当初の研究実施計画においてはペルフルオロキュバン多量体を合成する予定であったが、合成が難航した。そのため、ペルフルオロキュバン同士を直接ではなく架橋構造を介して連結することとした。適切な架橋構造を理論計算によって探索し、その合成法について検討した。

[1] K. K. Irikura, *J. Phys. Chem. A*, **2008**, *112*, 983–988.

[2] M. Sugiyama, M. Akiyama, Y. Yonezawa, K. Komaguchi, M. Higashi, K. Nozaki, T. Okazoe *Science*, **2022**, *377*, 756–759.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Sugiyama Masafumi, Akiyama Midori, Yonezawa Yuki, Komaguchi Kenji, Higashi Masahiro, Nozaki Kyoko, Okazoe Takashi	4. 巻 377
2. 論文標題 Electron in a cube: Synthesis and characterization of perfluorocubane as an electron acceptor	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Science	6. 最初と最後の頁 756 ~ 759
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1126/science.abq0516	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 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 4件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 秋山真史・秋山みどり・米澤侑希・野崎京子・岡添隆
2. 発表標題 全フッ素化キュバンの合成と物性
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 秋山真史・秋山みどり・米澤侑希・野崎京子・岡添隆
2. 発表標題 液相直接フッ素化反応を用いた全フッ素化キュバンの合成
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Akiyama, M.; Sugiyama, M.; Komaguchi, K.; Nozaki, K.; Okazoe, T.
2. 発表標題 Synthesis and Properties of Fluorinated Cubanenes
3. 学会等名 241st ECS Meeting（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Midori Akiyama
2. 発表標題 Synthesis and Characterization of Perfluorocubane as an Electron Acceptor
3. 学会等名 The 5th NYCU Conference on Advanced Organic Synthesis (CAOS-5)(招待講演)(国際学会)(招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Midori Akiyama
2. 発表標題 Perfluorocubane: A Novel Electron Acceptor
3. 学会等名 The 1st Kyoto Advanced Porous Science (KAPS) Symposium (招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 秋山みどり
2. 発表標題 電子受容性を有する全フッ素化キュバンの合成と物性評価
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会(招待講演)
4. 発表年 2023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			
米国	オレゴン大学			