

## 研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名： 超分子化学的アプローチによる環状  $\pi$  共役分子の創製とその機能
2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点):

### 研究代表者

山子 茂(京都大学化学研究所 教授)

### 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)

鈴木 敏泰(自然科学研究機構分子科学研究所 准教授)

### 3. 事後評価結果

○評点:

A 期待通りの成果が得られている
------------------

○総合評価コメント:

これまでの  $\pi$  共役分子が平面性の高い構造をもつのにに対し、近年新たに見出されたフラレン、カーボンナノチューブは曲面構造をもち、その物性、機能の解明に興味を持たれている。本研究では、アームチェアカーボンナノチューブの最少構造であるシクロパラフェニレン (CPP) を中心として、環状  $\pi$  共役分子群の合成方法を開発するとともに、その基礎物性を解明し、材料科学への利用の可能性を探ることを目的とした。

自己組織化により前駆体の超分子錯体を構築し、還元的脱離による炭素カップリング反応によって環サイズの異なる CPP を得ることに成功した。本方法によって、[6]CPP から [13]CPP までの種々のサイズの CPP および CPP 誘導体を、競合研究を凌駕する高収率で得ている。さらにその合成方法を発展させ、ベンゼン環が 3 次元的につながった「ボール状」構造をもつ、新しい CPP 類似構造体の合成にも成功した。この方法は汎用性が高く、多くの論文に引用され、種々の誘導体合成に利用されてきている。

大量合成をめざした新規合成法にも取り組み、1,4-ジヒドロキシ-2,5-シクロヘキサジエン単位の還元的芳香族化を基盤とする新しい合成法を確立した。この方法により、これまで合成が困難であった最少の CPP である [5]CPP の世界初の合成と共に、これらをグラムスケールで合成することに成功した。さらに、この方法を発展させることにより、[6]-[12]CPP についても、信頼性の高い大量合成法を確立した。

CPP の基盤特性研究については、溶液中での CPP の酸化還元挙動の解明、CPP の光物性の解明、CPP のホスト-ゲスト作用の解明を行った。これまで理論的に予測していた CPP 軌道エネルギーのサイズ依存性を実験的に証明し、酸化により生じる CPP のラジカルカチオンおよびジカチオンにおけるスピンや電荷の非局在化、ジカチオンの面内芳香族化による安定化機構を明らかにした。また、ラジカルカチオンのみならず、ラジカルアニオンの生成と帰属にも成功している。さらに、フェムト秒からナノ秒領域の時間分解計測により、励起状態のダイナミクスを明らかにした。また、ホスト-ゲスト相互作用によって、[10]CPP が C60 を、[11]CPP が C70 の楕円形長軸を、[12]CPP が C70 短軸を包接することを見出している。

共同研究者との密接なチーム研究により、合成、物性の両面から研究を進め、基礎物性を精密に測定し、解明し

てきている姿勢は高く評価される。CPP の大量合成方法を確立した点は特筆すべき成果である。今後、共同研究の枠を広げ CPP の真の新しい応用分野が何であるかを明らかにし、当初目的の有機電子材料への展開がすすむことを期待したい。