

含フッ素化合物の合成と自己組織化制御

Synthesis of Fluorine-Containing Compounds and Controlling their Self-Assembly

▶ **ユーザー氏名** 松山 真史^a, 秋山 みどり^b, 木幡 愛^c, 野崎 京子^a, 岡添 隆^{a,d} / Masafumi Sugiyama^a, Midori Akiyama^b, Ai Kohata^c, Kyoko Nozaki^a, Takashi Okazoe^{a,d}
(^a東京大学, ^b京都大学, ^c東京工業大学, ^dAGC株式会社 / ^aThe University of Tokyo, ^bKyoto University, ^cTokyo Institute of Technology, ^dAGC Inc.)

▶ **実施機関担当者** 沖津康平、飯盛桂子、木村鮎美、寺西亮佑 / Kohei Okitsu, Keiko Isagai, Ayumi Kimura, Ryosuke Teranishi (東京大学 / The University of Tokyo)

KEY WORDS

Perfluorocubane, Electron acceptor, Single crystal X-ray diffraction analysis, Electron spin resonance

概要 | Overview

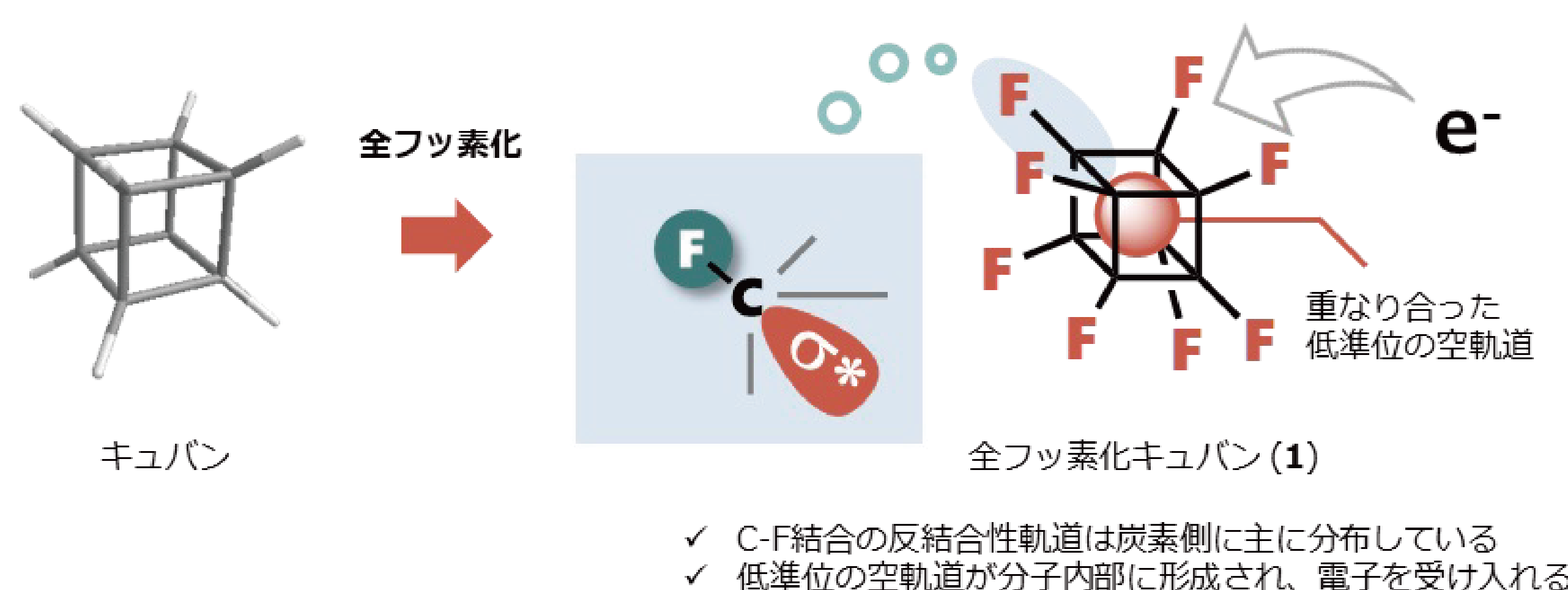
これまで有機機能材料の基本骨格として、 π 共役系分子が中心的な役割を果たしてきた。これは π 共役系の拡張及びヘテロ原子の導入によってフロンティア軌道の準位を変調し、望みの物性を得ることができるためである。一方、炭素フッ素単結合に着目するとその反結合性軌道は炭素側に分極している。複数の炭素フッ素結合の反結合性軌道が分子内で重なり合うように分子設計をすれば、 π 共役系を持たない分子でも低準位の空軌道を形成し、それを利用した機能発現が可能となると考えられる。これを実現する分子設計として、本研究では全フッ素化キュバンを合成し、その電子受容性を明らかにした。

In the realm of organic functional materials, π -conjugated molecules have played a central role due to their ability to modulate the energy levels of frontier orbitals through the extension of the π -system and the introduction of heteroatoms, thereby achieving desired physical properties. On the other hand, focusing on carbon-fluorine single bonds, their antibonding orbitals are polarized towards the carbon side. It is hypothesized that if a molecule is designed such that multiple carbon-fluorine antibonding orbitals overlap within the molecule, it could form low-energy empty orbitals, enabling functional expression even in molecules without a π -conjugated system. As a realization of this molecular design, this research has synthesized perfluorocubane and elucidated its electron-accepting capabilities.

電子を閉じ込める箱型分子

A cubic molecule which encapsulates an electron

立方体の頂点が全てフッ素化された分子である全フッ素化キュバン(1)は理論計算によって、その内部に電子を閉じ込める箱として働くことが期待されていた。これは、炭素フッ素結合の反結合性軌道が、分子骨格内部で重なりあひ低準位の空軌道を形成するためである。我々は、この予測に興味を持ち実際に全フッ素化キュバンを合成することでその予測を実証することとした。



全フッ素化キュバンの合成

Synthesis of perfluorocubane

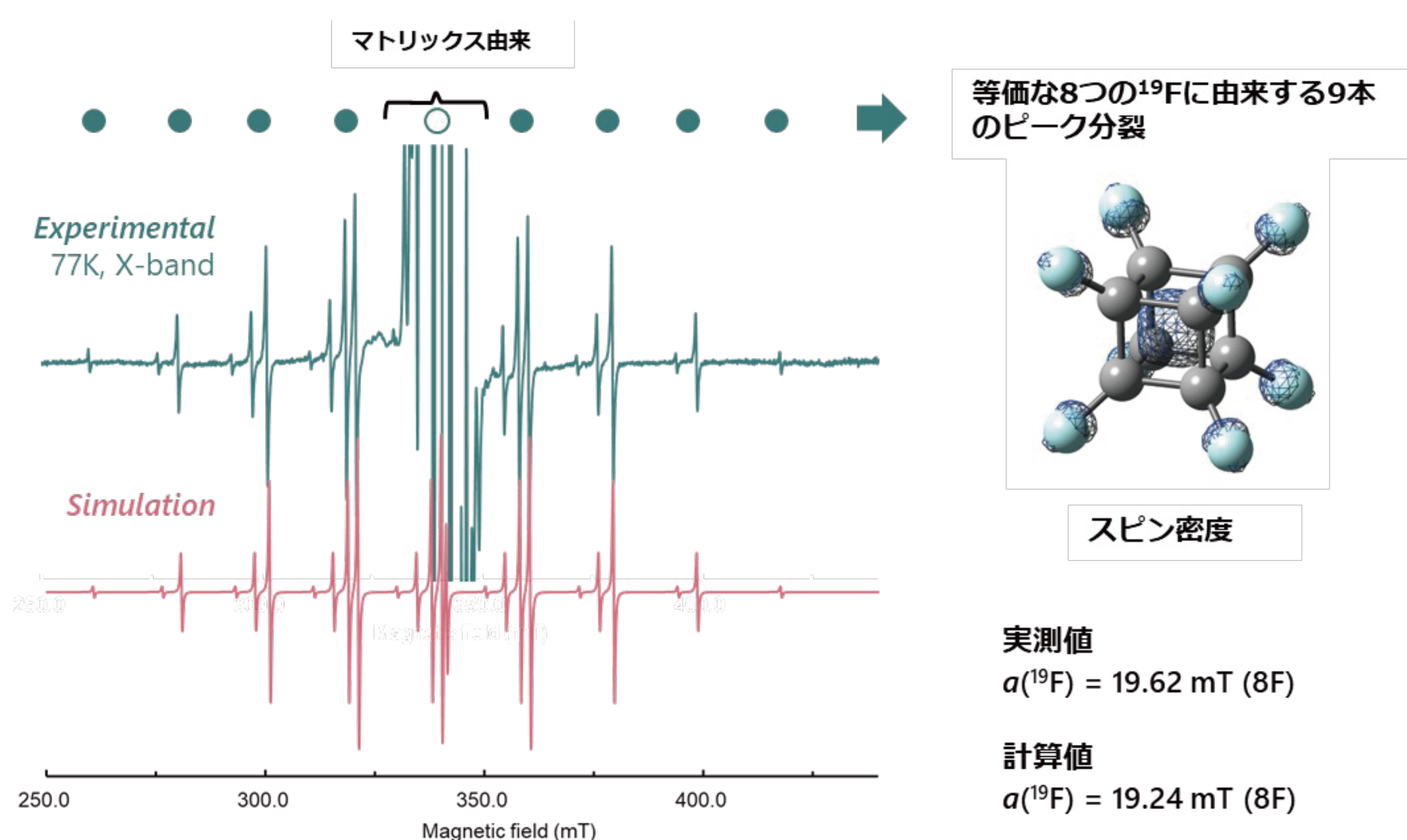
有機分子にフッ素原子を導入する最も強力な反応剤はフッ素ガスである。しかし、その高い毒性と爆発的な反応性から通常の有機合成ではコントロールできない反応剤であることも知られている。この困難な課題に関し、我々はAGC(株)の独自技術である液相直接フッ素化法(PERFECT法)を適用することで、全フッ素化キュバンの合成に成功した。



マトリックス単離ESR測定

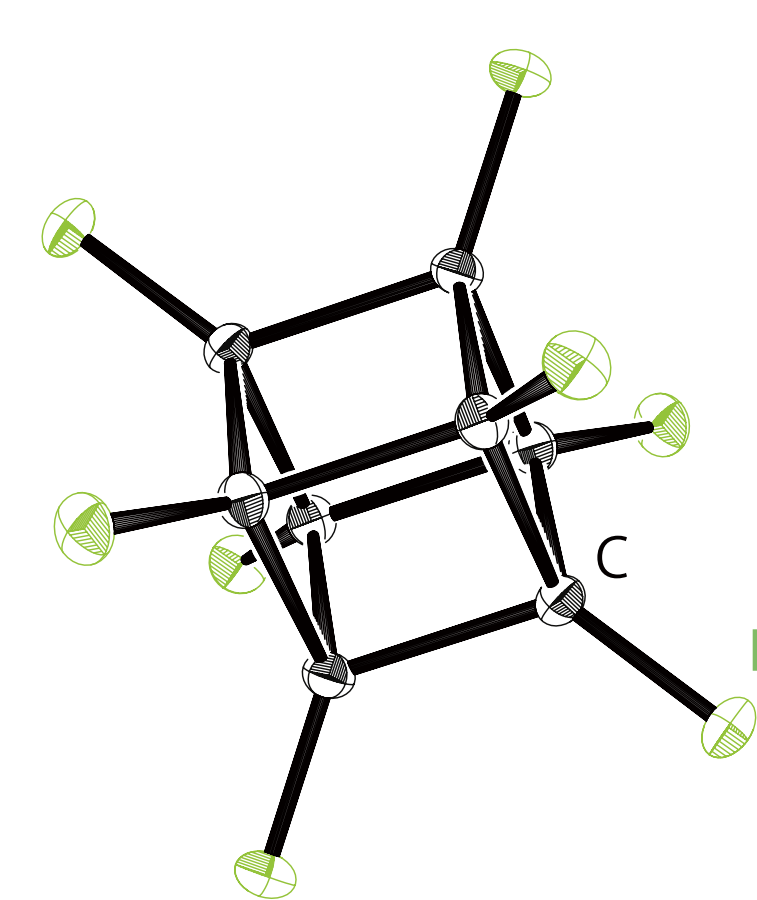
Matrix-isolated ESR measurement

理論的に予測されていた全フッ素化キュバンの電子受容性はマトリックス単離電子スピン共鳴法によって明らかになった。低温にてガラス状態としたマトリックス(ヘキサメチルエタン)とフッ素化キュバンの混合物に対して、 γ 線を照射することによって全フッ素化キュバンに電子を与え、発生したラジカルアニオンを電子スピン共鳴法によって観測した。結果として、電子スピンは8個の等価なフッ素原子核と相互作用しており分子骨格内部に電子が内包されていることが明らかとなった。



単結晶X線構造解析

Single-crystal X-ray structural analysis



全フッ素化キュバンの立方体構造は単結晶X線構造解析によって明らかになった。本測定は、分子構造を詳細に解析する上で最も強力な手法の一つである。本測定によって、立方体骨格に8個のフッ素原子が導入されていることに加え、キュバン骨格はひずみのない立方体構造を保っていることが明らかとなった。本測定は、東京大学マテリアル先端リサーチインフラ 微細構造解析部門 Rigaku Varimax-Dualを用いて行った。

謝辞

Acknowledgements

マトリックス単離ESR測定: 駒口健治 准教授 (広島大学)
量子化学計算: 東雅大 教授 (京都大学)