

フッ素化シクロパラフェニレンの新しい合成法の開発

シクロパラフェニレン (CPP) は、ベンゼン環が輪のようにつながった環状 π 共役分子です (図 1)。本来は平面構造であるベンゼン環が環状構造へ組み込まれることで大きくひずみ、通常の直鎖状 π 共役分子とは異なる電子構造を示します。そのため、特異な光学特性や分子認識能を有することが注目されています。かつては大きな環ひずみのため合成が極めて困難と考えられていましたが、日本の研究グループを中心に革新的な合成法が次々と開発され、現在では CPP 研究は世界的に活発な研究分野となっています。

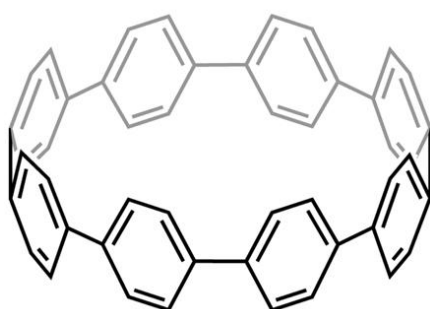
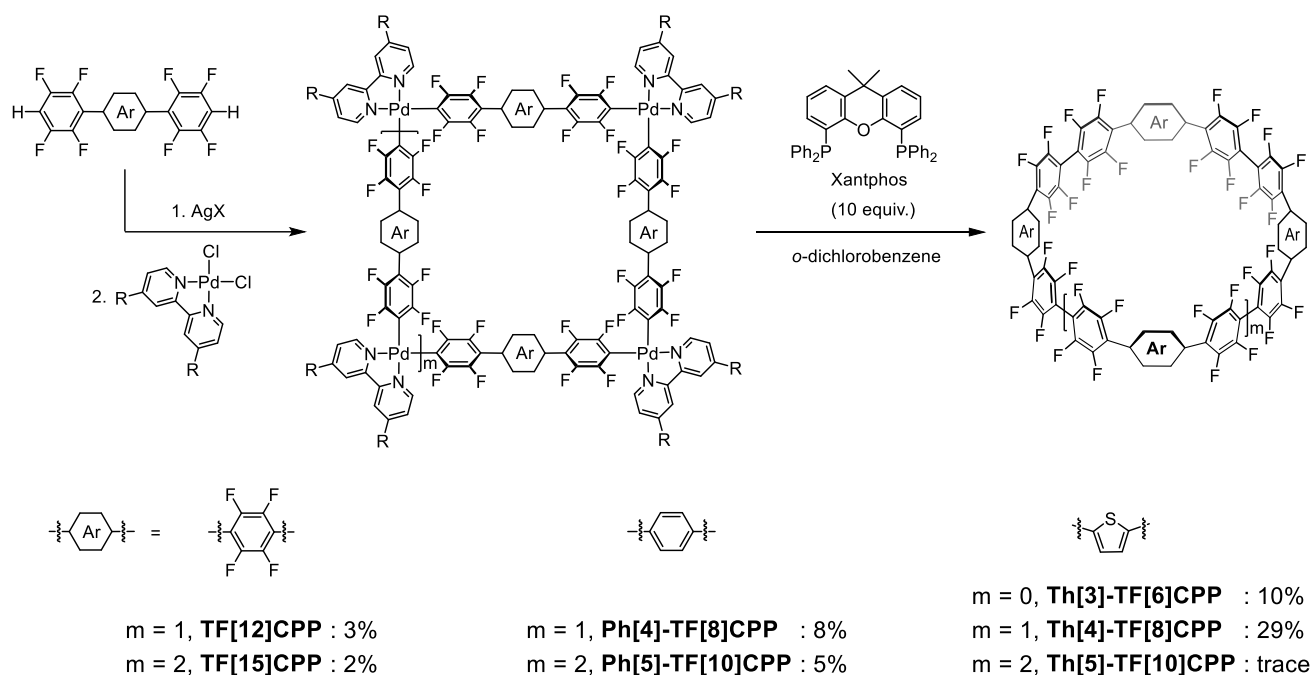


図 1. シクロパラフェニレン

近年では、CPP にフッ素原子を導入したフッ素化 CPP (F-CPP) が注目されています。フッ素原子の導入によって電子状態や分子間相互作用が大きく変化し、新しい光学特性や超分子的機能の発現が期待されています。しかし、フッ素原子を多数含む芳香環は反応性が通常のベンゼン環とは大きく異なるため、F-CPP の合成例は限られていました。

当研究室ではこれまで、フッ素を多く含むベンゼン類の反応や Pd-C 結合の形成・切断機構について詳細に研究してきました。その過程で、「フッ素化ビアリール Pd 錯体は高い熱安定性を示すこと」と、「Pd-C 結合が可逆的に形成・切断されること」を明らかにしてきました。これらの特徴を利用すれば、Pd 錯体が自発的に環状構造へと自己集合し、それを利用して F-CPP を合成できるのではないかと考えました (式 1)。実際に検討を行ったところ、Ag 塩の存在下でフッ素化芳香族ユニットと Pd(II)錯体から環状 Pd 錯体が自発的に形成されることを見いだしました。この環状 Pd 錯体は空気中下でも安定に存在できます。この環状 Pd 錯体は、配位子交換によって炭素-炭素結合形成を促進することで、対応する F-CPP へと変換できることが分かりました。本研究では、テトラフルオロフェニレンユニットだけからなる CPP だけでなく、フェニレンやチオフェンを組み込んださまざまな F-CPP の合成にも成功しました。特にチオフェンを導入した場合には、構成ユニットが、3, 4, 5 の三種類の CPP の合成が可能であることが示されました。



式 1. 環状 Pd 錯体の形成と F-CPP への変換反応

($m = 0$ は環化 3 量体、 $m = 1$ は環化 4 量体、 $m = 2$ は環化 5 量体を表す)

得られた CPP の構造を単結晶 X 線構造解析によって明らかにしたところ、チオフェンを含む F-CPP では、通常の CPP でよく見られるヘリンボーン型とは異なり、分子が筒状に積み重なったチューブ状結晶構造を形成することが分かりました。これはチオフェン骨格の湾曲した構造と、多数のフッ素原子によって分子間相互作用が変化したことに由来すると考えられます。

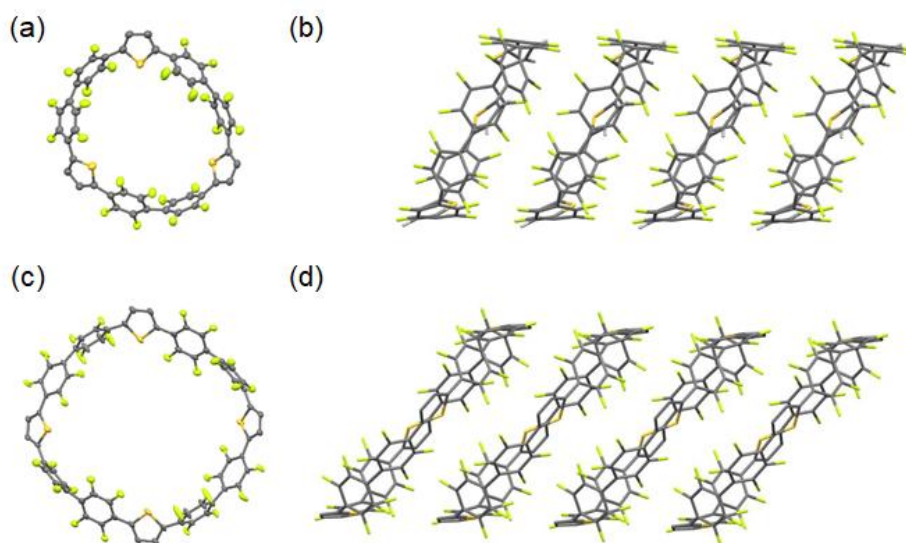


図 2. チオフェンを含む F-CPP の結晶構造 (a) 環化 3 量体の構造 (b) 環化 3 量体の結晶内の集積構造 (c) 環化 4 量体の構造 (d) 環化 4 量体の結晶内の集積構造

光学特性を調べたところ、構成ユニットや環のサイズによって吸収・発光特性が大きく変化することが分かりました（図3）。チオフエンを含む F-CPP では、環が小さくなるほど発光波長が長波長側へシフトする傾向が観測されました。一般的な π 共役高分子やオリゴマーでは、共役長の増大に伴って HOMO-LUMO ギャップが小さくなり、吸収・発光は長波長化します。一方 CPP では、環状構造に由来するひずみや対称性の影響によって異なるサイズ依存性が現れます。

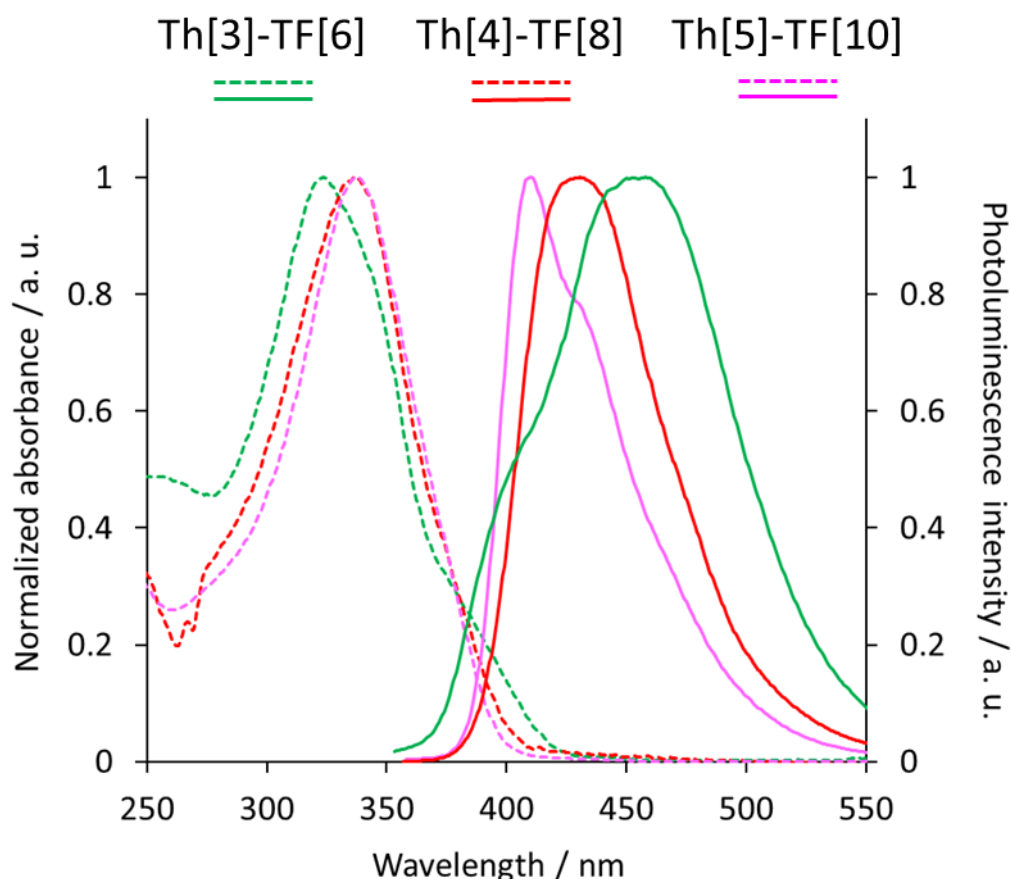


図3. チオフエンを含む F-CPP の光学特性(点線は吸収スペクトル 実線は発光スペクトル)
環のサイズが小さいほど最大発光波長が長波長化する
5 量体 (Th[5]-TF[10]) < 4 量体 (Th[4]-TF[8]) < 3 量体 (Th[3]-TF[6])

本研究は、Pd 錯体の自己集合を利用した新しい CPP 合成戦略を開発しただけでなく、多数のフッ素原子を含む様々な CPP を自在に設計できることを示した成果です。現在はこの手法を応用して、電子材料や超分子材料への応用が期待される新しい CPP の開発を進めています。

関連論文

- [Chem. Eur. J., 2026, 32, e03461.](#)