

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

(京大院工) 秋山 みどり

Synthesis and Properties of Perfluorocubane Showing Electron Affinity (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Midori Akiyama

Fluorinated analogs of polyhedral hydrocarbons have been predicted to localize an electron within their cages upon reduction, which arises from a stabilized vacant orbital within the cage derived from multiple σ^* orbitals of C-F bonds (Figure a).^[1] This internal localization of electrons stands in stark contrast to common π -conjugated electron acceptors, which usually host electrons on their molecular surfaces. In the present study, we achieved the synthesis and characterization of perfluorocubane, a stable polyhedral fluorocarbon. The key to the successful synthesis was the efficient introduction of multiple fluorine atoms to cubane by liquid-phase reaction with fluorine gas. The solid-state structure of perfluorocubane was confirmed using x-ray crystallography, and its electron-accepting character was corroborated electrochemically and spectroscopically. The radical anion of perfluorocubane was examined by matrix-isolation electron spin resonance spectroscopy, which revealed that the unpaired electron accepted by perfluorocubane is located predominantly inside the cage (Figure b,c).^[2] In addition, some preliminary results on photo-induced electron transfer using perfluorocubane as an electron acceptor will be discussed in the presentation.

Keywords : Fluorine; Cubane; Electron-accepting molecules

多面体型分子の全ての頂点がフッ素化された分子は、還元するとその骨格内部に電子を内包することが予想されていた^[1]。これは、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おり、多面体の内部に σ^* 軌道の重なりが生じるためである (Figure a)。この電子受容の形式は分子表面での非局在化によって電子を受容する π 共役系電子受容性分子とは異なり、その性質に興味もたれるが、これまで全フッ素化多面体型分子が安定な形で単離されたことはなかった。

このような背景のもと、我々はフッ素ガスを用いた液相フッ素化法^[2]を用いて全フッ素化キュバンを合成した。合わせて、6つ/7つのフッ素が置換したヘキサフルオロキュバン/ヘプタフルオロキュバンも合成した。X 線構造解析により全フッ素化キュバンの構造を決定し、結合長が非フッ素化キュバンとほとんど変わらないこと、特異な分子間相互作用を示すことを見いだした。電気化学測定および光化学測定によって、全フッ素化キュバンおよびヘキサフルオロキュバン、ヘプタフルオロキュバンの電子受容性についての知見を得た。キュバン上の置換フッ素数が増えるに従って LUMO が下がり、電子親和性が増すことが確認された。さらに、マトリックス単離 ESR 法を用いることで、全フッ素化キュバンを還元したラジカルアニオン種の発生および観測に成功した。得られた ESR スペクトル (Figure c) より、ラジカルアニオ

ン種のスピン密度は主に分子骨格内部に存在する (Figure b) と分かり、全フッ素化キュバン内部に電子が内包されていると結論づけた。

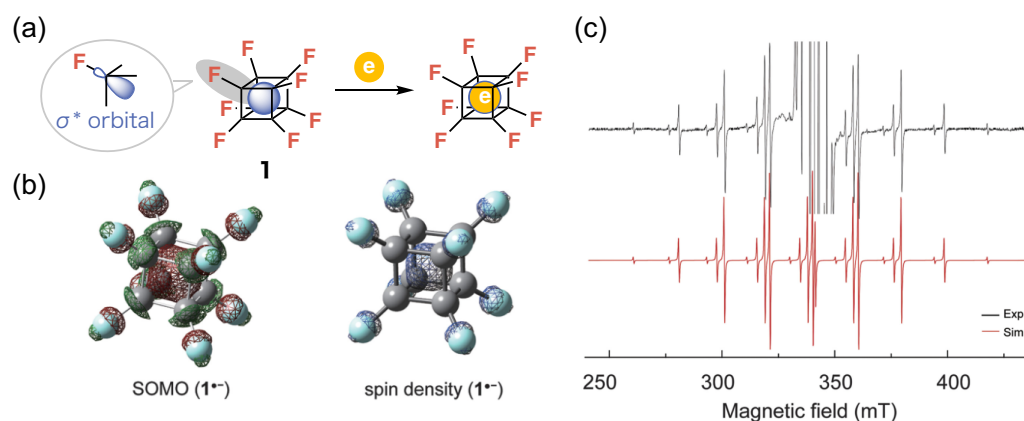


Figure (a) Electron accepting ability of **1**. (b) SOMO and spin density of **1** $^{\bullet-}$. (c) ESR spectra of **1** $^{\bullet-}$.

電子供与性分子と電子受容性分子の間で起こる光誘起電子移動および逆電子移動は、有機太陽電池や有機発光素子といった機能性材料の機能発現にとって重要な素過程である。我々が合成した全フッ素化キュバンは電子受容の仕組みが異なるだけでなく、サイズや分子間相互作用の点においても特徴的な電子受容性分子と言え、ドナーとの相互作用も特異なものとなると考えられる。そこで、全フッ素化キュバンを用いた分子間および分子内における光誘起電子移動について検討を進めている。発表では、この予備的な結果についても紹介する。

1) M. Sugiyama, M. Akiyama, Y. Yonezawa, K. Komaguchi, M. Higashi, K. Nozaki, T. Okazoe *Science*, **2022**, 377, 756–759. 2) K. K. Irikura, *J. Phys. Chem. A*, **2008**, 112, 983–988.