



## カーボンナノリング分子とヨウ素分子の電荷移動の観測

尾崎 仁亮<sup>1</sup>、坂本 裕俊<sup>1</sup>、伊丹 健一郎<sup>1</sup>

<sup>1</sup>名古屋大学 大学院理学研究科 ERATO 伊丹分子ナノカーボンプロジェクト

### 1. 背景と研究目的

シクロパラフェニレン(CPP)は複数のベンゼン環がパラ位でつながった環状分子であり、カーボンナノリングとも呼ばれる。径の異なる CPP、および、様々な官能基が導入された CPP を選択的に合成することができ、新たなナノカーボン物質として注目されている。CPP は本質的に中空をもつ構造であり、その空間に他の化学種を取り込めることに我々は着目し、多孔性材料としての応用展開を試みている。

我々は、[10]CPP にヨウ素を導入した試料が、電圧印加によって電気伝導性および白色発光を示すようになることを見出している。これらの特性は[10]CPP および、ヨウ素それぞれの電子状態に強く依存していると考えられる。そこで、本研究では、[10]CPP 中のヨウ素の電荷状態を、X 線吸収端近傍スペクトル (XANES) により明らかにすることを目的とした。

### 2. 実験内容

本測定に用いたサンプル、[10]CPP とヨウ素の複合体は、[10]CPP とヨウ素をクロロホルム中で混合することによって得た。以後、[10]CPP-I と表記する。[10]CPP-I は単結晶構造が既に得られており、中性の I<sub>2</sub> 分子が[10]CPP 細孔中に配列している。この[10]CPP-I をペレット化したものに真鍮電極を接触させ、500 mV の電圧を 3 時間印加した。電圧印加前後の[10]CPP-I サンプルについて、ヨウ素 L<sub>1</sub> 端 XANES スペクトル (4900-5400 eV) を測定した。

### 3. 結果および考察

Fig. 1A に電圧印加前後の[10]CPP-I サンプルについて、ヨウ素 L<sub>1</sub> 端 XANES スペクトルを示す。電圧印加前の 5187 eV のピークは中のヨウ素原子 2s→5p 軌道遷移に対応する吸収であり、この状態ではヨウ素は中性 I<sub>2</sub> 分子として存在することを示唆する。電圧印加後は 5187 eV ピークは減少し、5194 eV に新たなピークが現れ、アニオン性のヨウ素が存在することを示唆する。ラマン分光測定(Fig.1B)などの結果と合わせると、電圧印加により、[10]CPP-I の細孔内にポリヨウ素アニオンのチェーン構造が生じていると考えられる(Fig.1C)。

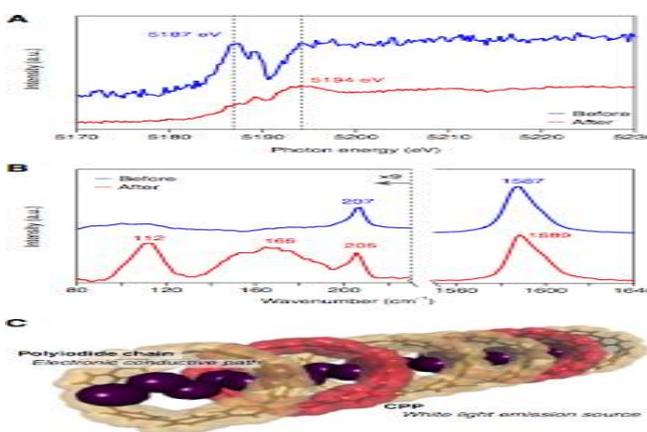


Fig.1 電圧印加前(青)、電圧印加後(赤)における、[10]CPP-I の、A:ヨウ素 L<sub>1</sub> 端 XANES スペクトル、B:ラマンスペクトル、C:[10]CPP 内に生成したポリヨウ素チェーンのモデル図

### 4. 参考文献

- "Cycloparaphenylene as a molecular porous carbon solid with uniform pores exhibiting adsorption-induced softness" H. Sakamoto, T. Fujimori, X.-l. Li, K. Kaneko, K. Kan, N. Ozaki, Y. Hijikata, S. Irle, K. Itami *Chem. Sci.*, **2016**, 7, 4204–4210.
- "Electro-activated conductivity and white light emission of a hydrocarbon nanoring-iodine assembly" N. Ozaki, H. Sakamoto, T. Nishihara, T. Fujimori, Y. Hijikata, R. Kimura, S. Irle, K. Itami *Submitted*.