

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料
〔平成31年度（2019年度）研究進捗評価用〕

平成28年度採択分
平成31年3月20日現在

曲面状 π 共役分子の新しい有機化学と材料科学
New Organic Chemistry and Material Science of Curved
 π -Conjugated Molecules

課題番号：16H06352

山子 茂 (Yamago, Shigeru)

京都大学・化学研究所・教授



研究の概要（4行以内）

本研究では、新規構造を持つ環状・曲面状 π 共役分子をボトムアップ合成するための新しい方法論を確立する。得られた化合物の物性測定、それらの階層化により得られる高次構造体の物性、さらには有機デバイスの作製も行ない、曲面状 π 共役分子の有機電子材料として利用する可能性を探る。これらの研究を通じ、曲面状 π 共役分子の有機化学と材料科学の新しい領域を切り拓く。

研究分野：有機化学

キーワード：曲面状 π 共役分子、シクロパラフェニレン、ホスト-ゲスト、有機デバイス

1. 研究開始当初の背景

フラーレン、カーボンナノチューブ (CNT) など曲面を持つ環状 π 共役化合物の多くは、優れた電気的特性や光物性を有し、有機電子材料の基盤物質群として注目を集めている。有機化学分野でも、その化学修飾による新規分子・材料の開発は重要な位置を占める。しかし、修飾対象となる曲面 π 共役化合物は物理的手法で合成されるために、入手可能な化合物の骨格が極めて限られている。さらに、様々な構造を持つ化合物の混合物として得られるために、その分離・精製が極めて困難である。したがって、環状・曲面構造を持つ π 共役分子を自由に合成し、大量に供給できれば、そのインパクトは計り知れない。

2. 研究の目的

代表者は、アームチェア型 CNT の環状最小構成単位であるシクロパラフェニレン (CPP) に着目し、環状白金錯体を鍵中間体とする独自の合成法を開発し、大量合成法の確立にも成功してきた。本研究ではこれまでの成果を基に、新奇骨格を持つ単一構造の曲面状 π 共役分子を高効率・グラムスケールで創出する。また、それら化合物の階層化により得られる高次構造体の物性を明らかにする。さら、有機デバイスの作製も行ない、曲面状 π 共役分子の電子材料としての応用の可能性を探る。一連の研究を通して、曲面状 π 共役分子の有機化学と材料科学の新領域を切り拓くことを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では主に以下の四項目について検討する。

- ①新規曲面状 π 共役分子の合成：従来法の発展及び入手容易な CPP の変換法の開発により官能基を導入した、あるいは π 共役系を拡張した曲面状 π 共役分子を合成する。
- ②曲面状 π 共役分子の階層化：ホスト-ゲスト化学に基づき、曲面状 π 共役分子の階層構造の構築と機能化を行なう。
- ③物性評価：合成した分子の励起状態、酸化還元状態等の不安定状態の物性を、フラッシュフォトリススやパルスラジオリシス等の時間分解分光法と理論計算を用いて明らかにする。
- ④デバイス作製と評価：合成した分子の有機デバイスの作製、電荷移動度の実測、さらには、電荷輸送解析計算や凝集構造の解析を行ない、分子構造—凝集構造—物性間の相関を明らかにする。

4. これまでの成果

1) CPP 誘導体の大量合成と薄膜作製

代表者が開発した CPP の合成法を発展させることで、合成されていなかった環サイズの大きな CPP の合成、フッ素置換 CPP 誘導体の合成、さらには、テトラアルコキシ基を持つ [10]CPP 誘導体の大量合成に成功した。なかでも、[10]CPP 誘導体は、アルキル置換基を選ぶことで、[10]CPP に比べ有機溶媒に

対して約 50-70 倍の高い溶解性を有することが分かった。その特性を利用することで、ウェットプロセスによる CPP 誘導体の非晶薄膜とデバイス作製、光学特性と電荷移動度の測定に初めて成功した。その結果、CPP 単体の分子軌道エネルギーからの予想とは異なり、 n 型半導体特性を示すことを明らかにした。誘導体の電子移動度は高いものではなかったが、今後の曲面 π 共役分子のデバイス研究におけるベンチマークになるものと考えている。

2) CPP の変換反応

芳香族化合物の代表的な反応である求電子臭素化反応について検討を行った。その結果、サイズの小さな CPP では、芳香族化合物に特徴的な置換反応ではなく付加反応が起こり、2 臭素付加体が選択的に得られることが分かった。また、CPP と遷移金属錯体との反応についても検討を行った。Pt(0)錯体との反応では、CPP の二つの炭素-炭素 σ 結合の活性化が進行し、環状白金錯体が得られることを見出した。さらに、得られた臭素付加物や環状錯体の変換反応により、CPP 誘導体や新しい環状 π 共役分子の合成に成功した。

3) CPP 同士の相互作用、多層 CPP の生成

代表者が、これまでに明らかにしてきた CPP とフラーレンのホストゲスト錯体形成に基づけば、異なるサイズの CPP 同士が相互作用し、多層 CPP を形成することが考えられる。そこで、その可能性について検討した結果、 $[n]$ CPP と $[n+5]$ CPP とが、それぞれサイズ選択的に錯形成することがわかった。いずれの場合にも、CPP の直径の差から見積もった面間距離は 0.34 nm であり、van der Waals 相互作用により錯形成が支配されていることが示唆された。

4) CPP ジカチオンの励起状態の評価

CPP ジカチオンの励起状態ダイナミクスを過渡吸収測定により検討した。その結果、ジカチオンは励起直後に可視ならびに近赤外領域に吸収を示した。それらの吸収ピークに相当するエネルギーの直線関係から、励起状態の非局在化が確認された。また、励起状態寿命は、環サイズが小さなジカチオンほど長寿命化することが確認された。理論計算の結果、この長寿命化は、励起状態の著しい構造緩和と S_1-S_0 エネルギー差が大きくなることで、Franck-Condon 因子が小さくなるためであることが分かった。

5. 今後の計画

本研究計画をさらに発展・推進させる。特に、ベルト状化合物の合成に向けた CPP 誘導体の合成と共に、ベルト分子からの構造の明確なチューブ状分子の合成に注力する。さらに、ジカチオンを用いた階層構造の構築や光励起状態のダイナミクスについての検討を加速させる。さらに、有機 EL 素子などのリアルデバイスの作製と評価を行い、曲面状 π 共役分

子の有効性、高次構造とデバイス特性との相関を明らかにする。これらの結果を分子設計へフィードバックし、デバイスの高性能化を行う。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

- (1) Significant Structural Relaxations of Excited $[n]$ Cycloparaphenylene Dications ($n = 5 - 9$), M. Fujitsuka, E. Kayahara, L. Chao, S. Yamago, T. Majima, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 29207-29211.
- (2) Strain-Induced Double Carbon-Carbon Bond Activations of Cycloparaphenylenes (CPPs) by a Platinum Complex and Its Application for the Synthesis of Cyclic Diketones, E. Kayahara, T. Hayashi, K. Takeuchi, F. Ozawa, K. Ashida, S. Ogoshi, S. Yamago, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 11418-11421.
- (3) Short-step Synthesis of Large Cycloparaphenylenes, E. Kayahara, Y. Cheng, S. Yamago, *Chem. Lett.* **2018**, *47*, 1108-1111.
- (4) Near-Infrared Fluorescence from In-Plane-Aromatic Cycloparaphenylene Dications, Y. Masumoto, N. Toriumi, A. Muranaka, E. Kayahara, S. Yamago, M. Uchiyama, *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122*, 5162-5167.
- (5) Synthesis and Physical Properties of Polyfluorinated Cycloparaphenylenes, S. Hashimoto, E. Kayahara, Y. Mizuhata, N. Tokitoh, K. Takeuchi, F. Ozawa, S. Yamago, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 5973-5976.
- (6) Gram-scale Syntheses and Conductivities of $[10]$ Cycloparaphenylene and Its Tetraalkoxy Derivatives" E. Kayahara, L. Sun, H. Onishi, K. Suzuki, T. Fukushima, A. Sawada, H. Kaji, S. Yamago, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18480-18483.
- (7) Bromination of Cycloparaphenylenes: Strain-Induced Site-Selective Bis-Addition and its Application for Late-Stage Functionalization, E. Kayahara, R. Qu, S. Yamago, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10428-10432.
- (8) Shortest Double-Walled Carbon Nanotubes Composed of Cycloparaphenylenes, S. Hashimoto, T. Iwamoto, D. Kurachi, E. Kayahara, S. Yamago, *ChemPlusChem* **2017**, *82*, 1015-1020.
- (9) "Size Dependence of $[N]$ Cycloparaphenylenes ($N = 5-12$) in Electrochemical Oxidation", Kayahara, E.; Fukayama, K.; *Nishinaga, T.; *Yamago, S. *Chem. Asian J.* **2016**, *11*, 1793-1797.

7. ホームページ等

<http://os.kuicr.kyoto-u.ac.jp/index.html>