


平面8員環構造を含む新しい多環式炭化水素の合成と性質解明

工学研究科 応用化学専攻

助教 小西 彬仁



<https://researchmap.jp/a-koni>

教授 安田 誠


<https://researchmap.jp/read0185253>

基礎工学研究科 物質創成専攻

准教授 岸 亮平


<https://researchmap.jp/rkishi0017>


研究の概要

ベンゼノイド化合物の6員環構造を5員環と7員環で置き換えた非交互炭化水素は、奇数員環の組み込みに伴う電子物性の変化に興味を持たれ、近年特に注目が集まっている。三環式以上のベンゼノイド化合物では非交互異性体として共役8員環を持つ分子群を構造異性体として考えることができる。本研究では、そのような分子骨格で構成されたシクロオクタジインデンの合成に世界ではじめて成功し、その素子特性を明らかにするとともに、分子近接により誘起する開殻性に由来した特異な反応性を解明した。

研究の背景と結果

シクロオクタジインデンは6-5-8-5-6の五環式構造を持つ炭化水素であり、すべてが6員環で構成されたペンタセンやピセンの構造異性体である。中央に5員環と8員環からなる平面構造を持ち、共役8員環を含む非交互炭化水素として、その基礎物性の調査に適した分子系と考えられた。しかし、その特異な骨格を構築する適切な合成法の欠如が障壁となっており、その合成と性質解明は未踏課題となってきた。

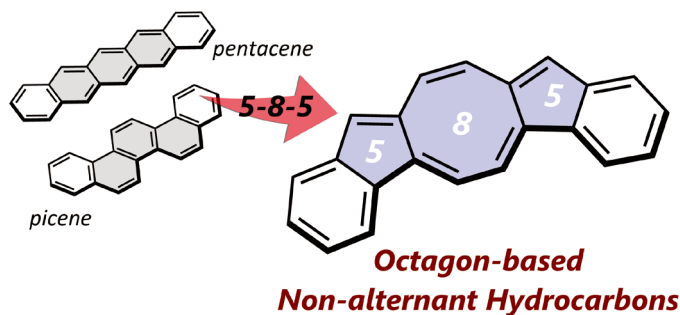
本研究では、Ni(0)錯体を用いたアセチレンの環化付加反応に着目した。比較的容易に調製できるエンジン誘導体に対しNi(0)錯体を作用させ、所望の三環式5-8-5構造の構築に成功した。目的物は赤褐色の安定な固体として単離でき、X線単結晶構造解析からその構造を明らかにできた。合成したシクロオクタジインデンは、ほぼ平面の分子骨格を有し、結晶中ではヘリングボーン型の配列をしていることが見いだされた。吸収スペクトルからは800 nmを超える領域まで吸収端が達し、非交互炭化水素に特有のエネルギーギャップの縮小が認められた。シクロオクタジインデンは結晶性の蒸着膜を形成し、p型の有機電界トランジスタとして駆動した。移動度は中程度にとどまったが、置換基の導入による結晶構造の変化などを通じた、さらなる性能向上が期待された。

さらに、合成したシクロオクタジインデンは加熱および光照射により、二量化反応が進行し、選択的にシクロファン型10員環化合物を与えた。詳細な理論計算およびESR測定から、反応の進行には分子近接による開殻性の誘起が重要であることが明らかとなった。孤立状態のシクロオクタジインデンにおいて、その開殻性は無視できるほどに小さい。しかし、凝集による分子近接に伴い、中程度の開殻性が非交互骨格に誘起する。この大きな電子状態の変化が特異な反応性の起源であることを解明した。

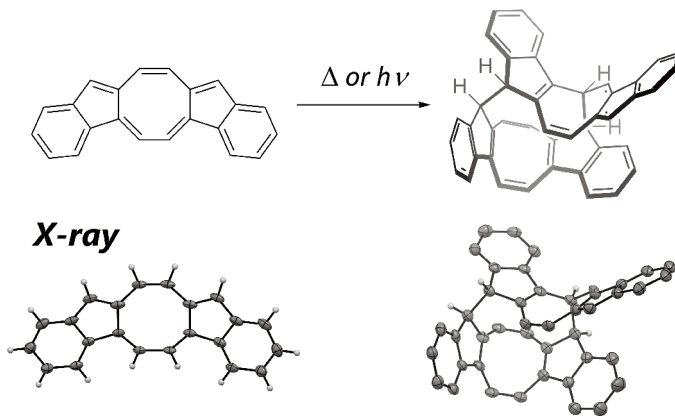
以上のように、孤立状態と集合状態において、顕著な性質の二面性が生じる新奇な炭化水素を世に示すことができた。

研究の意義と将来展望

π 共役系分子を用いた電子素材の開発は、素子の軽量化や柔軟化にとって重要であり、機能化に資する性質を示す分子の設計と合成は欠かすことが出来ない。従来、ベンゼン環に代表される6員環構造が構成単位として用いられてきたが、その性状解明はほぼ完成し、新たな材料提案が求められてきた。本研究では、奇数員環と8員環を組み合わせた構造を構成単位とした新奇な π 共役系分子を設計・合成し、6員環で構成される異性体分子系では実現し得ない特異な性質を示すことを明らかにした。安定性や素子性能の向上など解決すべき課題はあるものの、本研究で得られた知見は、新しい骨格を基盤とした高性能有機電子材料の開発へ強く貢献できると期待される。



標的シクロオクタジインデン



シクロオクタジインデンの二量化反応

特許

論文

Konishi, Akihito; Kishi, Ryohei; Yasuda, Makoto et al. Synthesis and characterization of cycloocta[1,2-a:6,5-a']diindene as an octagon-containing nonalternant isomer of pentacyclic benzenoid aromatic hydrocarbons with hidden diradical character that induces dimerization. *Journal of the American Chemical Society*. 2025, 147(20), 17281-17292. doi: 10.1021/jacs.5c03615

参考URL

<http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~yasuda-lab/>
<http://www.cheng.es.osaka-u.ac.jp/kitagawa/index.html>

キーワード

非交互炭化水素、アズレン、開殻性、八員環