

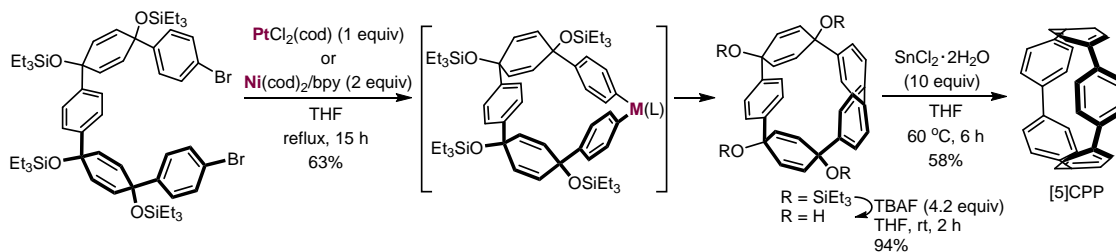
Title	含歪み 共役化合物の合成とその物性評価
Author(s)	茅原, 栄一
Citation	京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究 成果報告書 (2014), 2013: 16-16
Issue Date	2014-03
URL	http://hdl.handle.net/2433/186409
Right	
Type	Article
Textversion	publisher

含歪み π 共役化合物の合成とその物性評価Synthesis of Strained π -Conjugated Molecules and Evaluation of their Physical Properties

京都大学化学研究所 材料機能化学研究系高分子制御合成領域 茅原栄一

背景と目的

シクロパラフェニレン (CPP) はアームチェア型カーボンナノチューブやフラーレンの最小構成単位であることから、次世代の有機機能性分子として興味を持たれている。¹⁾ この数年の間に、我々を含めた3つのグループによりCPPの化学合成が報告され、CPPをはじめとした環状 π 共役系分子の合成研究が盛んになっている。しかし、高度に歪んだ構造を持つ[5]CPPの合成は未だ達成されていなかった。また、[5]CPPはフラーレンと同じ直径を持つことから、極めて興味深いエレクトロニクス特性が期待できることが我々の理論計算から予測されていた。^{1c)} 本研究では、新しい合成経路による[5]CPPの合成に成功した (Scheme 1)。²⁾



Scheme 1. Synthesis of [5]CPP

検討内容と結果²⁾

スパコンラボラトリーでは、得られた[5]CPPの理論的な知見を得るために、DFT計算 (B3LYP/6-31G*) による[5]CPPの構造探索、配座解析を行った。さらに、最安定構造を用いてTD-DFT計算を行い、電子スペクトルの帰属を行った。[5]CPPのクロロホルム中のUV-vis スペクトルにおいて、335nmに強い吸収と650nm付近まで伸びたブロードな弱い吸収が観測された (Figure 1)。TD-DFT計算の結果より、短波長側の強い吸収は縮退したHOMO-1、HOMO-2からLUMOおよびHOMOから縮退したLUMO+1、LUMO+2への遷移であり、長波長側のブロードな弱い吸収はHOMO-LUMO遷移であることが分かった。さらに、HOMO-LUMOギャップを見積もったところ、2.47 eV (UV-vis スペクトルより求めた実測値)、2.71eV (計算値) であり、[5]CPPがフラーレン (2.88 eV、計算値) に匹敵する狭いバンドギャップを有していることが分かった。今後、有機ナノエレクトロニクス材料の開発研究へ応用出来る可能性が示唆された。

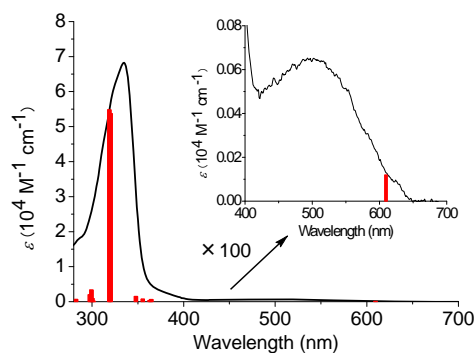


Figure 1. UV-vis spectrum of [5]CPP in CHCl_3 along with the oscillator strengths (red bars) obtained by the TD-DFT calculation.

References: 1) Review: a) Sisto, T. J.; Jasti, R. *Synlett* **2012**, 23, 483. b) Omachi, H.; Segawa, Y.; Itami, K. *Acc. Chem. Res.* **2012**, 45, 1378. c) Yamago, S.; Kayahara, E.; Iwamoto, T. *Chem. Rec.* **2014**, in press. 2) Kayahara, E.; Patel, V. K.; Yamago, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 2284.