

2023 年度年次報告書

原子・分子の自在配列と特性・機能

2021 年度採択研究代表者

石割 文崇

大阪大学 大学院工学研究科

講師

機能団の自在配列を可能にする多面性ポリマーの創製

研究成果の概要

本研究では複数の機能団の分子・原子レベルでの自在配列を可能にする「多面性分子・高分子」を開発し、その物性、機能開拓に取り組んでいる。本年度は、表裏の二面性を有するトルキセン類の開発と物性研究をおこなった。二面性構造をトルキセンの合成報告例はあったが、その光学活性体は未知であった。本研究では、その光学活性体の初めての合成に成功し、その CD スペクトルを測定したところ、対称禁制に由来する吸収領域に、 $g = 10^{-2}$ オーダーの非常に強い円二色性 (CD) が観測された。この結果をうけ、二面性トルキセン (e.g., 5,10,15-トリメチルトルクセン) の円偏光発光スペクトルを測定したところ、非対称性因子: $g = 10^{-2}$ オーダーの、有機分子の中では非常に大きな円偏光発光性を示した。TD-DFT 計算から、トルキセン類は C_3 対称性に基づく禁制の第一遷移に基づき大きな g 値を示すことが強く示唆されたため、より剛直で、禁制遷移が保たれるダブルデッカー構造の誘導体を合成したところ、円偏光発光において $g = 2.2 \times 10^{-2}$ のさらに大きな g 値を示した。さらに、これらの分子の円偏光発光の g 値の波長依存性と温度依存性は、Hertzberg-Teller 振電相互を考慮した量子化学計算により、非常によく再現できることを見出した。この知見は、振電相互作用が分子の円偏光発光特性に非常に大きな影響を及ぼすこと示しており、今後の分子設計においても重要であると考えられる。また、ダブルデッカー分子は室温でも高い g 値を示したため、これを発光分子として用いた有機 EL デバイスを作製し、そのエレクトロルミネッセンスにおける g 値を測定したところ、 $g = 10^{-2}$ オーダーの高い g 値を示した。この成果は、ChemRxiv に Preprint として Deposit し、論文を投稿中である。そのほかにも、二面性ラダーポリマーに関する高次構造化の調査や、物性測定を行ったほか、より電荷輸送能の高い二面性ポリマーの合成を行い、論文執筆中である。

【代表的な原著論文情報】

- 1) Jiatong Yu, Ayami Itagaki, Yugen Chen, Tomoya Fukui, Fumitaka Ishiwari, Takashi Kajitani, and Takanori Fukushima, “Effective Design for Long-Range Polymer Ordering Using Triptycene-Containing Side Chains”, *Macromolecules*, 56, 4556–4565 (2023).
- 2) Michihisa Toya, Takuya Omine, Fumitaka Ishiwari, Akinori Saeki, Hideto Ito, and Kenichiro Itami, “Expanded [2,1][n]Carbohelicenes with 15- and 17-Benzene Rings”, *Journal of the American Chemical Society*, 145, 11553–11565 (2023).
- 3) Chisato Nishikawa, Ryosuke Nishikubo, Fumitaka Ishiwari, and Akinori Saeki, “Exploration of Solution-Processed Bi/Sb Solar Cells by Automated Robotic Experiments Equipped with Microwave Conductivity”, *JACS Au*, 3, 3194–3203 (2023).
- 4) Rei Shimono, Ryosuke Nishikubo, Mikhail Pylnev, Fumitaka Ishiwari, Atsushi Wakamiya, and Akinori Saeki, “Bar Coating Process of Two-Dimensional Lead Iodide Perovskite Solar Cells: Effects of Vertical Orientation, Anisotropic Photoconductivity, and Conversion Time”, *ACS Applied Energy Materials*, 6, 9381-9389 (2023).