

低温現象を室温で顕在化する炭素架橋フェニレンビニレン化合物の創製

(神奈川大理) ○辻 勇人

Development of Carbon-bridged Oligo(phenylenevinylene)s that Reveals Cryogenic Phenomena at Room Temperature (*Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University*) ○Hayato Tsuji

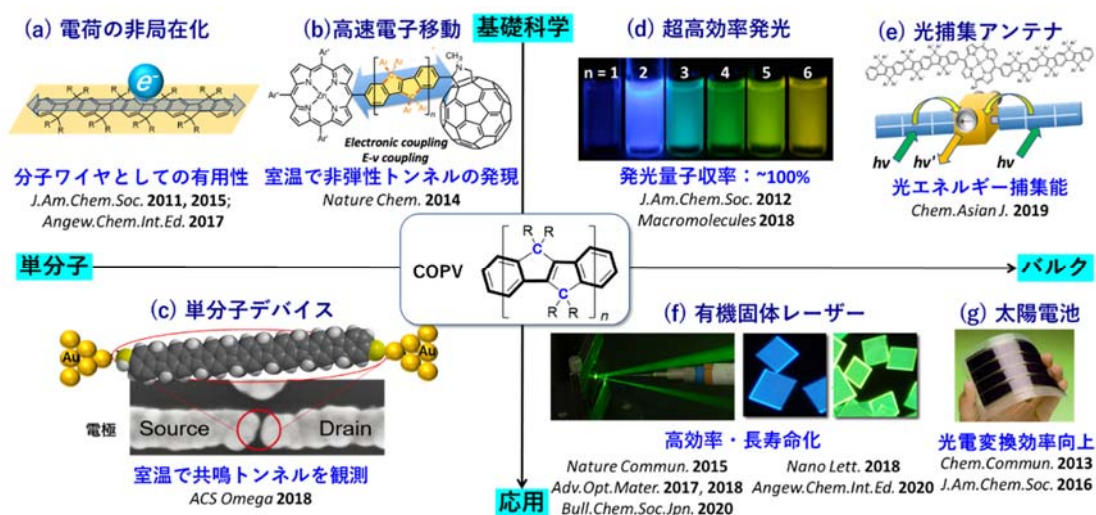
Organic functional materials receive increasing attention from the technology and materials science communities. Oligo(phenylenevinylene)s have been among the most widely used materials in optoelectronic applications. However, structural flexibility deriving from the rotation along C-C single bonds results in low functionality and stability. In order to achieve high functionality and stability, we have prepared rigid planar entity, carbon-bridged oligo(phenylenevinylene)s (COPV), where all double bonds are constrained into coplanar. Due to the rigid molecular structure that is also ideal to extend π -conjugation, COPVs show some unique properties which have been unprecedented or unobservable at room temperature. First, COPVs showed photoluminescence quantum yields of unity in room-temperature solutions and found their utility in organic solid state laser. Second, applications to molecular wire revealed the emergence of inelastic and resonant tunneling phenomena at room temperature. Details will be described in the presentation.

Keywords : *Phenylenevinylene; Conformation Control; Photophysical Properties; Organic Laser; Molecular Wire*

近年、有機エレクトロニクス等への応用において電子共役系有機分子が注目を集めている。これらの分子は一般に、分子内の単結合周りの運動により構造の自由度が大きく、優れた機能性の発現や特定の物理現象の観測には、運動を抑制するための構造固定の工夫が必要である。金属表面等に固定する方法（物理的手法）や分子内架橋で固定する方法（化学的手法）が代表的な例である。前者は比較的簡便に多様な分子に適用可能であるが、極低温に冷却する必要がある。その一方で、後者は、架橋構造の構築は一般に容易ではないが、一旦分子を構築すれば、固定された構造は常温でも保持されるという利点を有する。実際、Müllen らの炭素架橋ポリフェニレン化合物の研究などによってこの方法論の有用性が実証されている。

講演者は以前に、一次元シリコン化合物であるポリシランの主鎖構造を炭素架橋によって制御することで σ 電子共役系の構造-物性相関について研究を行ってきた¹⁾。今回、フェニレンビニレン化合物に注目し、分子内炭素架橋によって π 電子共役系の拡張に理想的な剛直平面構造に固定された「炭素架橋オリゴフェニレンビニレン (COPV)」を設計・合成し、これらの分子が優れた機能性と安定性を示すことを見出した（次頁図）²⁾。特に、従来の有機分子では極低温下でのみ観測された物性や現象が、COPV では室温でも顕在化する点が大きな特長である。光物性では、発光量子収率が室温溶液中で 100%に及び³⁾、この特性を利用した有機固体レーザーへの応用における有用性も確認されている⁴⁾。また、分子ワイヤへの応用研究においては、分子

内光励起電荷移動系で非弾性トンネリングによる高速電子移動の観測や⁵⁾、単分子電気測定系で共鳴トンネルの常温での観測⁶⁾などの新たな知見も見出された。これらの例は、 π 共役の拡張に理想的な構造に固定された「実体」によって炭素 π 共役系のポテンシャルの高さが示されたものと考えられる。



- (a) H. Tsuji, H. A. Fogarty, M. Ehara, R. Fukuda, D. Casher, K. Tamao, H. Nakatsuji, J. Michl *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9431. (b) Fukazawa, H. Tsuji, K. Tamao *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6800.
- H. Tsuji, E. Nakamura *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 2939.
- X. Zhu, H. Tsuji, J. T. López Navarrete, J. Casado, E. Nakamura *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19254.
- M. Morales-Vidal, P. G. Boj, J. M. Villalvilla, J. A. Quintana, Q. Yan, N.-T. Lin, X. Zhu, N. Ruangsapichat, J. Casado, H. Tsuji, E. Nakamura, M. A. Díaz-García *Nature Commun.* **2015**, *6*, 8458.
- J. Sukegawa, C. Schubert, X. Zhu, H. Tsuji, D. M. Guldi, E. Nakamura *Nature Chem.* **2014**, *6*, 899.
- O. Chun, K. Hashimoto, H. Tsuji, E. Nakamura, Y. Majima *ACS Omega*, **2018**, *3*, 5125.