

## 炭素と水素のみでお椀型近赤外吸収色素を作る ～置換基による安定化を必要としない分子設計～

名古屋大学大学院工学研究科の田中 佑宜 修士課程学生、福井 識人 助教、忍久保 洋 教授らの研究グループは、置換基<sup>注1)</sup>による安定化を必要としないお椀型近赤外吸収色素を創出しました。

ベンゼンやナフタレンなどの $\pi$ 共役炭化水素<sup>注2)</sup>はプラスチックや有機発光ダイオード<sup>注3)</sup>など身の回りで役立つ物質の基本骨格です。多くの $\pi$ 共役炭化水素は平面構造をもちますが、一部にはお椀型に曲がった分子も存在します。これらお椀型分子は未踏機能の宝庫であり、次世代材料の基本骨格として高い注目を集めています。とりわけ、近赤外光を吸収するお椀型分子は珍しく、その創出が求められます。

今回、インダセノテリレンというお椀型 $\pi$ 共役炭化水素を新たに設計・合成し、これが波長 1300 nm までの光を効率的に捕集することを明らかにしました。さらに興味深いことに、この近赤外吸収は、従来の近赤外吸収色素とは異なる要因によって発現していることが分かりました。過去に報告された近赤外吸収お椀型 $\pi$ 共役分子は安定性が低く、置換基による安定化が不可欠でした。しかし、今回創出した分子は置換基による安定化をいっさい必要としません。置換基がないため分子どうしが接近しやすく、有機半導体や有機電池といった分子集積状態での活用にとって魅力的です。今回の成果は基礎学術的ではありますが、将来的な革新材料創出への糸口になる可能性を秘めています。

この研究成果は、2020年8月3日付け『ネイチャーコミュニケーションズ』オンライン版に掲載されました。なお、この研究は、日本学術振興会科学研究費助成事業(若手研究)「ヘテロ元素の挿入を分子設計の鍵とした新規湾曲 $\pi$ 共役分子の創出」(2020～2021年度)の支援のもとで行われたものです。

### 【ポイント】

- ・インダセノテルリレンという炭素と水素のみからなるお椀型 $\pi$ 共役分子を創出した。
- ・インダセノテルリレンは波長 1300 nm までの光を効率的に捕集するにも関わらず、置換基による安定化を必要としなかった。
- ・近赤外吸収の発現は、従来の近赤外吸収色素とは異なる要因に由来することが明らかとなった。

### 【研究背景と内容】

ベンゼンやナフタレンに代表される $\pi$ 共役炭化水素は、プラスチックや医薬品、液晶、有機発光ダイオードなどの私達の身の回りの様々な有用物質として広く社会で利用されています(図1)。これら $\pi$ 共役炭化水素のほとんどは蜂の巣を切り出したようなベンゼン環が連なった平面構造をもちます。一方、近年ではお椀型に曲がった $\pi$ 共役炭化水素が創出され、これらが未踏機能の宝庫として高い注目を集めています。とりわけ、近赤外光を吸収するお椀型分子が創出できれば、セキュリティプリント材料、光線力学療法薬剤や有機半導体として優れた機能を示すことが期待されますが、その例は限定的でした(図2)。また、近赤外吸収をもつ既存の炭化水素の多くはジラジカル性あるいは反芳香族性によばれる電子状態を取り込む必要がありました。しかし、これらの指針に従って創出されるお椀型炭化水素はいずれも不安定で、安定化のために周辺に嵩高い置換基を導入する必要がありました。しかし、このような嵩高い置換基は、分子どうしの接近を阻害するため、有機半導体や有機電池といった固体材料としての利用に適しません。

図1. 平面 $\pi$ 共役分子とお椀型 $\pi$ 共役分子

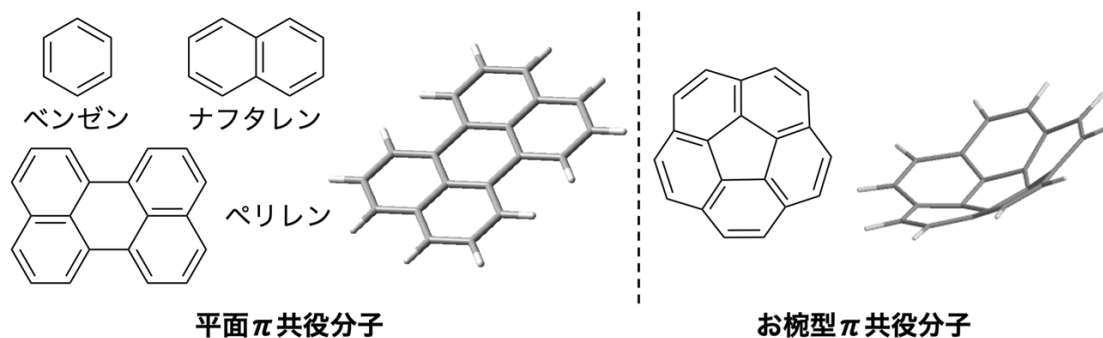
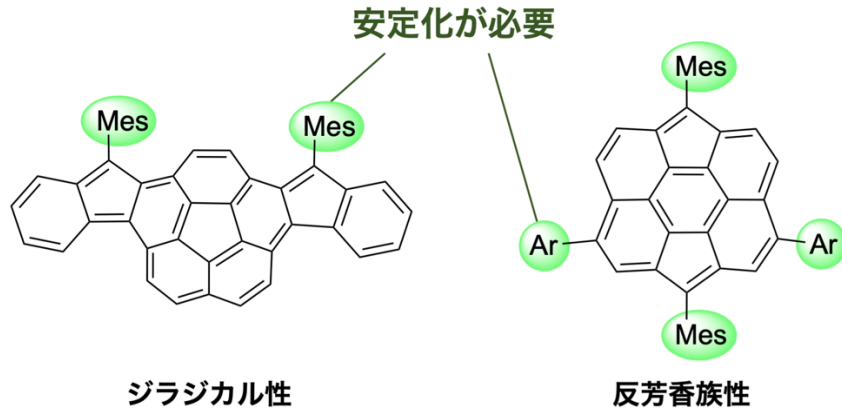
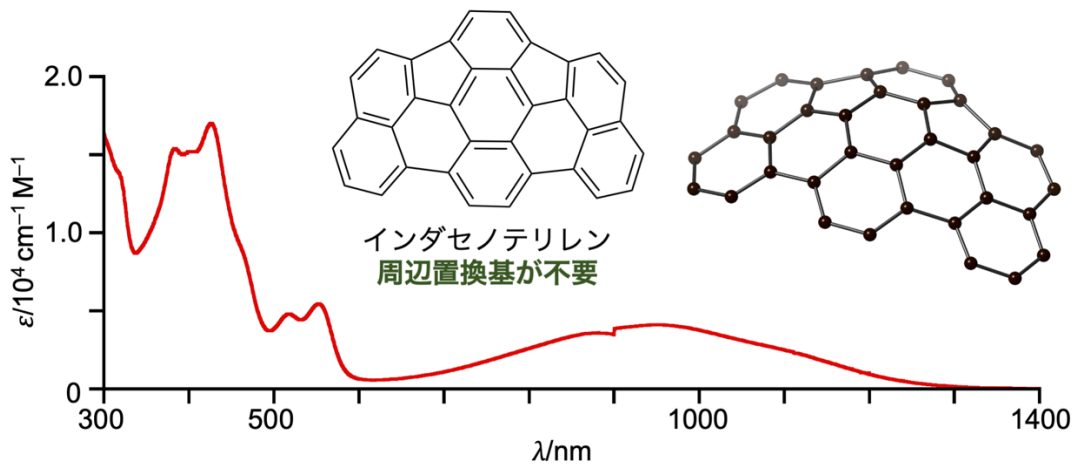


図2. 近赤外光を吸収するお椀型π共役分子



今回、研究グループは、フラーレン $C_{70}$ の部分骨格であるインダセノテルリレンを新たに設計・合成し、これが波長1300 nmまでの光を効率的に捕集することを明らかにしました（図3）。さらに興味深いことに、この新しいお椀型π共役炭化水素は置換基による安定化がなくとも安定に存在することが分かりました。詳細な解析の結果、この分子における近赤外吸収は、近赤外吸収を示す従来のπ共役炭化水素とは異なり、ジラジカル性や反芳香族性とは異なる要因によって発現していることが判明しました。

図3. インダセノテルリレンの構造と吸収スペクトル



### 【成果の意義】

これまで、お椀型π共役分子は、将来的なスマートマテリアル社会の実現を視野に入れつつ、盛んに創出されてきました。とりわけ、近赤外光を吸収するお椀型π共役炭化水素が創出できれば、セキュリティプリント材料や光線力学療法薬剤、有機半導体として優れた機能を示すことが期待されますが、その例は限られていました。加えて、その設計指針にも制限があり、高い安定性と近赤外吸収という2つの機能の両立は未踏の課題でした。

今回の成果は、置換基をもたずとも安定でかつ近赤外光を吸収するお椀型π共役炭化水素を世界に先駆けて報告する点で意義深いものといえます。加えて、置換基が無く

とも安定であることは、有機半導体や有機電池といった分子集積状態での活用にとって魅力的です。本成果をきっかけに、将来的な革新材料創出に向けた研究が加速することが期待されます。

#### 【用語説明】

注1) 置換基：母核となる分子構造の周りに結合した原子の集合体。

注2)  $\pi$  共役炭化水素：多くの二重結合がつながった環状構造をもつ炭化水素。光を吸収したり発光したり電気を流したりする性質をもつ。有機トランジスタ、有機太陽電池、有機発光ダイオードにおいて本質的に重要な有機材料。

注3) 有機発光ダイオード：有機物から構成され、電圧を加えた際に発光する半導体素子。ディスプレイの薄型化に貢献すると期待されており、一部では既に実用化されている。

注4) ジラジカル性：一般的な有機物において電子は1組の対として存在し、互いに強く相互作用しているが、このうちの一部の相互作用が弱くなり、電子どうしが緩く束縛しあった状態をジラジカル性と呼ぶ。このような状態では、電子どうしの結びつきが弱いいため、反応性に富み、容易に分解する。

注5) 反芳香族性：偶数個の二重結合からなる環状共役が支配的な電子状態を持つ $\pi$ 共役分子に見られる性質。一般的に反芳香族分子は反応性が高く、容易に分解する。

#### 【論文情報】

雑誌名：Nature Communications

論文タイトル：*as*-Indaceno[3,2,1,8,7,6-*ghijklm*]terrylene as a near-infrared absorbing  $C_{70}$ -fragment

(近赤外光を吸収する  $C_{70}$  部分骨格である *as*-インダセノ [3, 2, 1, 8, 7, 6-*ghijklm*] テルリレン)

著者：Y. Tanaka (名大院生), N. Fukui (名大助教) and H. Shinokubo (名大教授)

DOI：[10.1038/s41467-020-17684-6](https://doi.org/10.1038/s41467-020-17684-6)