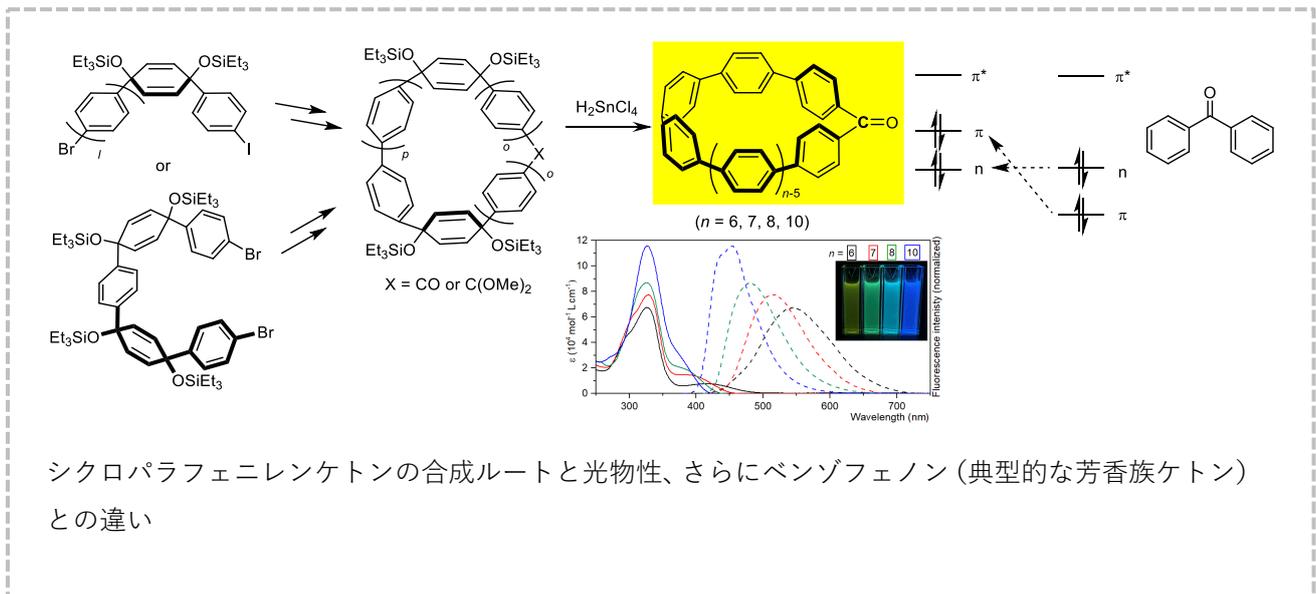


環状に共役した新しいケトンの合成 —芳香族ケトンの新たな可能性の開拓—

概要

京都大学化学研究所 茅原栄一 助教（研究当時、現 広島大学大学院先進理工系科学研究科准教授）、岡原諒 太 博士前期課程学生（研究当時）、山子茂 教授、広島大学大学院先進理工系科学研究科先進理工系科学研究科 柴田あり 博士前期課程学生、安倍学教授らの研究グループは、環状 π 共役分子であるシクロパラフェニレン（CPP）にカルボニル基を挿入した新しい環状分子、「 $[n]$ シクロパラフェニレンケトン（ $[n]$ CPP-CO）」（ $n = 6, 7, 8, 10$ ）の合成に成功しました。これは歪んだ骨格を持つと共に、完全に共役系が繋がっている、初めての環状モノケトンの合成例です。CPPの効果により、励起一重項状態（ S_1 ）が最低励起状態となることで、通常の芳香族ケトンが示すリン光ではなく蛍光を発するという特異な光物性が発現しました。さらに、この蛍光が酸素によって消光されるという極めて稀な挙動も確認されました。本成果は、分子トポロジーやひずみが光物性に及ぼす影響の理解を深め、次世代の有機光材料の設計に新たな可能性を開くものです。

本研究成果は、2025年6月11日にWiley社の国際学術誌「Angewandte Chemie International Edition」にオンライン掲載されました。



1. 背景

芳香族ケトン是有機合成における基本的なフィードストックであると共に、光増感剤などとしても広く利用されている重要な分子群です。芳香族ケトンの構造と物性の相関については古くから多くの研究がありますが、大きく分子が歪んだモノケトンに関する報告はこれまで1例のみに限られていました。さらにこのケトンではアルキル鎖で環状構造が形成されているため、芳香族ケトンで重要なパラメータである π 共役系の効果については全く未解明のままでした。したがって、完全に共役した芳香族骨格を持つ環状モノケトンの合成とその物性の解明は未知の研究課題でした。

2. 研究手法・成果

山子らの研究グループはこれまで、アームチェア型カーボンナノチューブの最小環状単位であるシクロパラフェニレン (CPP) をはじめとする、環状 π 共役分子の新規合成法を開拓してきました。その方法を背景として、曲面構成ユニットにカルボニル基を導入した後に環状化、さらに曲面構成ユニットを芳香族化する、という合成手法で、 $n=6, 7, 8, 10$ の CPP 骨格にカルボニル基を一つ導入した CPP モノケトンを初めて合成しました。構造については核磁気共鳴スペクトル (NMR) や赤外振動分光 (IR) 等から解明すると共に、X線結晶構造解析および理論計算により、CPP のベンゼン環部分の回転が抑制されたとき、共役した π 面がメビウスの輪のように1回捻じれた構造を有することを明らかにしました。さらに、光物性評価により、通常の芳香族ケトンでは三重項 (T_1) が最低励起状態であるのに対し、CPP ケトンでは π - π^* 性の一重項 (S_1) 状態が最低励起状態であることが示されました。このため、通常の芳香族ケトンで観測されるリン光が観測されない一方、蛍光を発するという特異な挙動が明らかとなりました。これは、CPP ケトンでは、CPP に由来する π 電子系のエネルギーが共役により上昇し、非結合性 (n) 軌道よりも高くなり、これが最高被占軌道になることに由来することも明らかになりました。また、 S_1 状態が酸素によって効率的に消光されるという、極めて珍しい性質 (3例目) を持つことも示されました。その一方、有機合成の視点からは、CPP ケトンは通常のケトンと同様に求核反応試薬と反応し、例えばグリニヤール試薬との反応では、教科書通りにアルコールを与えることも明らかにしました。

3. 波及効果、今後の予定

本研究は、分子トポロジー (ねじれ構造) やひずみが光励起状態に与える影響を分子レベルで実証したものであり、有機発光材料や光応答性デバイスの設計に新たな指針を与えると期待されます。今後は、さらなる構造多様化や応用展開に向けた研究を進める予定です。実際、このケトンを出発物質として用いることで、従来にない活性種や物性が発現されることを明らかにしており、別の論文として報告していく予定です。

4. 研究プロジェクトについて

本研究は、日本学術振興会 科研費 (JP21H05027、JP21H05481、JP22K19033)、JST FOREST (JPMJFR211M)、JST-CREST (JPMJCR18R4)、京都大学化学研究所共同利用・共同研究拠点 (2024-79)、CURE 連携研究支援事業 (JPMXP1323015488) の助成の支援により実施されました。

<研究者のコメント>

本研究は当初、歪んだ CPP をケトンとハイブリッド化することで、芳香族ケトンの特徴的な光物性である、

三重項状態の性質を大きく変化させることができるのでは、との予想で行いました。しかし、予想に反して、最低励起状態が一重項になる、従来の芳香族ケトンにはない光物性をもつ分子であることがわかりました。分子の構造と物性との関係の奥深さを改めて実感した分子です。

<論文タイトルと著者>

タイトル：Synthesis and Physical Properties of [*n*]Cycloparaphenylene Ketone (*n* = 6, 7, 8, and 10) ([*n*]シクロパラフェニレンケトン(*n* = 6, 7, 8, 10)の合成とその物性)

著者：Eiichi Kayahara, Ryota Okahara, Amiri Shibata, Manabu Abe, and Shigeru Yamago

掲載誌：Angew. Chem. Int. Ed. **2025**, e202509754. DOI : 10.1002/anie.202509754