

鈴木 敏 泰 (准教授) (1998 年 1 月 1 日～2019 年 3 月 31 日)*)

A-1) 専門領域：有機合成化学

A-2) 研究課題：

- a) ペリレン化合物のフッ素化とオプトエレクトロニクスへの応用
- b) DFT 計算による反応メカニズムの解明

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 芳香族化合物の完全フッ素化は、すべての水素をフッ素に変換するシンプルな手法であり、p 型半導体を n 型半導体に変換できる。これにより、分子量は大きく増加するが、融点、昇華温度、安定性などはあまり変化しない。また、ペンタセン ($C_{22}H_{14}$) とフッ素化ペンタセン ($C_{22}F_{14}$) のように、分子のサイズや対称性もよく似ている。このため、比較研究が容易で、高精度な光電子分光などを通じて、固体物性の深い理解に寄与している。本研究では、新たなターゲットとして、ペリレン化合物の完全フッ素化を目指している。今年度は、フッ素化ペリレン ($C_{20}F_{12}$) の前駆体である $C_{20}F_8(OMe)_4$ 、 $C_{20}F_8H_4$ 、 $C_{20}F_8I_4$ の合成に成功した。また、 $C_{20}F_8(OMe)_4$ および $C_{20}F_8I_4$ については、単結晶 X 線構造解析を行うことができた。DFT 計算から予想されたように、ペリレンのナフタレン環は、フッ素原子の立体反発により 25 度から 27 度ねじれている。完全にハロゲン化された $C_{20}F_8I_4$ では、2 次元のブリック状の π スタックが見られ、さらにシート間ではフッ素とヨウ素間に 3.01 Å のハロゲン結合が存在する。このユニークな結晶構造が有機半導体の性能にどう影響するか興味深い。現在、所内外の物性研究者に提供すべく、収率の向上と大量合成に取り組んでいる。
- b) 最近、榎山グループはアルジミンの特異な [1,3]-転位反応を発見し、これが極めて高い不斉転写で進行することを見出した。昨年度、SMD/M06-2X-D3/6-311+G(d,p) レベルでの DFT 計算を行い、[1,3]-転位反応における二つの多段階ルートを提案した。今年度は、[3,3] シグマトロピー転位における立体化学について、詳細な DFT 計算を行った。その結果、キラルプレンステッド酸触媒による不斉転位反応において、イオン対の形成が特に重要であることがわかった。

B-1) 学術論文

C. JONGWOHAN, Y. HONDA, T. SUZUKI, T. FUJINAMI, K. ADACHI and N. MOMIYAMA, “Brønsted Acid-Initiated Formal [1,3]-Rearrangement Dictated by β -Substituted Ene-Aldimines,” *Org. Lett.* **21**, 4991–4995 (2019).

Y. NAKAYAMA, R. TSURUTA, N. MORIYA, M. HIKASA, M. MEISSNER, T. YAMAGUCHI, Y. MIZUNO, T. SUZUKI, T. KOGANEZAWA, T. HOSOKAI, T. UEBA and S. KERA, “Widely Dispersed Intermolecular Valence Bands of Epitaxially Grown Perfluoropentacene on Pentacene Single Crystals,” *J. Phys. Chem. Lett.* **10**, 1312–1318 (2019).

C) 研究活動の課題と展望

4月より機器センター・合成チームのチームリーダーとなり、主にナノプラット協力研究の有機合成支援を担当することとなった。今年度は、石川県警科学捜査研究所(ヒト肝ミクロソームを用いた α -PPPの光学活性代謝物の生成量評価)、横浜国立大学(新規触媒的不斉環化反応の開発を目指したスピロ型ビスヒドロキサム酸塩およびキラルチオキサンチリウム塩の合成)、慶応義塾大学(フッ素化有機n型半導体の開発)の申請を受け入れ、榎山グループの支援の下、それぞれ期待された成果を上げることができた。また、ペリレン骨格の全ハロゲン化に成功したので、分子・物質合成プラットホームを通じて、大学や企業の研究者にサンプルを提供していきたい。

*) 2019年4月1日分子科学研究所機器センターチームリーダー