

山口 茂弘

名古屋大学大学院理学研究科・教授

ソフト π マテリアルの創製と機能発現

§1. 研究実施の概要

本研究では、洗練された π 共役骨格の創出とそれらのクラスター化によるボトムアップ型のナノ構造体形成により、新たなソフト π マテリアル群の創製を行い、無機材料にはできない新展開、汎用的な高効率エレクトロニクスデバイスの実現を目的としている。

本年度は、まず優れた基本 π 共役骨格の創出を目指し、「典型元素」を鍵元素に用いた分子設計を基軸に特異な電子構造をもつ化合物群の合成に取り組んだ。典型元素としては 13 族元素であるホウ素に着目した。ホウ素は空の p 軌道をもち、 π 共役骨格へ導入することにより π 電子受容性に富んだ骨格の構築が可能となる。新たな含ホウ素 π 骨格として、一連のボロール誘導体の合成を達成し、反芳香族性に起因した特異な物性を明らかとした。また、立体規制による安定化を狙い、平面構造に固定したトリアリールボランを設計し、その合成に取り組んだ。ホウ素材料の開発ではいかに安定化するかが実用化の鍵を握る。分子内二重 Friedel-Crafts 環化を基にその合成を達成した。新奇骨格構築のためのもう一つのアプローチが二次元拡張骨格の構築である。ジアリールアセチレン類からの分子内二重環化反応を基に、一連の縮環ヘテロール二量体骨格の合成を達成した。この π 電子系の特長はヘテロ環縮環構造に由来した π 共役の異方性とキノイド性に基づいた狭い HOMO-LUMO ギャップである。これらの特長を生かした更なる分子設計により光電変換材料への展開を図る予定である。本研究のもう一つの重要な課題は、 π 骨格のクラスター化による凝集構造の制御である。この考え方の有用性を確かめるために、アルキル鎖で連結した一連のオリゴチオフエン二量体を合成し、その構造-物性相関について検討した。連結様式の違いにより、ゲル形成や発光特性の修飾など、顕著な変化を誘起できることを示した。今後、さらにこの考え方を進め、特徴的な π 骨格のクラスタリングにより特異な固体物性の発現、機能開発へと展開していく予定である。

§ 2. 研究実施体制

(1) 山口グループ

①. 研究分担グループ長: 山口茂弘 (名古屋大学理学研究科、教授)

②. 研究項目

- ・典型元素を含む新奇 π 電子系の開発
- ・拡張二次元 π 電子系の構築
- ・ソフト凝集状態の構造修飾と機能追究

§3. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

本研究は、未来エレクトロニクス技術の発展の礎となりうる優れた基本 π 共役骨格の創出とその凝集状態制御により、特異な物性や機能の発現を目指す。特に、新たな科学技術の展開を分子が先導する、そういう契機となる圧倒的な物性・機能をもつ分子を一つずつ創っていきたい。本年度は特に、骨格の新奇性にこだわり、「典型元素」の導入による電子構造修飾と「高度に拡張された π 骨格」の創出の 2 つの切り口により取り組んだ。また、凝集状態の構造制御の新手法の確立を目指し、アルキル鎖で複数の π 骨格を連結した π クラスターの構築とその構造-物性相関の解明に取り組んだ。

1. 典型元素を用いた新奇 π 骨格の創出

特徴的な電子構造をもつ π 電子系の構築という観点で特に有効なのが、環状 π 共役骨格にホウ素を組み込むことである。本研究では、5 員環骨格にホウ素を組み込んだボロール環に着目し、これを基本骨格とする π 電子系の開発に取り組んだ。ボロールはシクロペンタジエニルカチオンと等電子構造であり、4 π 反芳香族性の電子受容性に富んだ環である。この骨格に電子供与性のチオフェン環を縮環させたラダー π 電子系を設計した。ホウ酸エステル誘導体を前駆体に用い、ホウ素上への段階的な置換基導入により、一連のラダー π 電子系の合成を達成した (Figure 1)。

得られた化合物は高い反芳香族性をもち、極めて不安定であった。詳細な構造解析により、チオフェン縮環構造が反芳香族性を増大させることが明らかになった。また、この高い反芳香族性に由来し、得られた π 電子系は特徴的な光物性、電気化学特性を示した (Iida, Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, in press)。

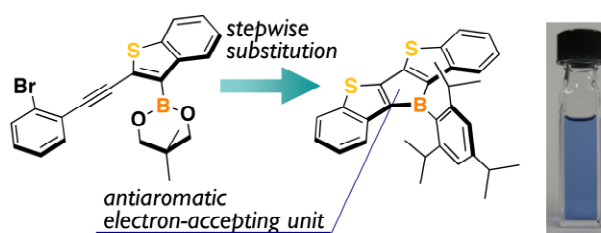


Figure 1. チエノ縮環ラダーボロールの合成。

典型元素を含む π 電子系材料の一番の問題は、デバイスに應用した際の安定性の向上である。ホウ素材料では、かさ高い置換基の導入による速度論的安定化が唯一の方法であった。しかし、この方法では分子間の相互作用が阻害されてしまい、

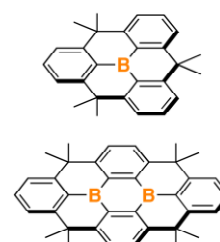


Figure 2. 平面固定トリアリールボラン。

電荷輸送などの物性追求においては欠点となる。このジレンマの克服を意図し、速度論的安定化に代わる手法として、立体規制による安定化を考えた。ホウ素まわりを共有結合により強制的に固定化し、強固な平面構造をもつトリアリールボランを設計した(Figure 2)。この骨格の合成法の開発に取り組み、分子内二重 Friedel-Crafts 環化反応によりその合成を達成した。得られた化合物は、水、空気に対し高い安定性を示した。しかし、完全に平面に固定化されているにもかかわらず、フッ化物イオンなどの求核剤とは反応し、4 配位ボラートを形成することがわかった。安定性とルイス酸性を合わせもつ骨格といえる。

2. 拡張2次元 π 電子系の構築

新たな機能の付与の可能性という点で魅力的なのが、高度な広がりをもつ π 共役骨格である。 π 共役の広がりという観点では、曲面的な3次元構造よりも平面状に広がる2次元共役系の方がより有効な拡張が可能である。そこで本研究では、洗練された2次元拡張 π 電子系として、異方的な広がりをもつ2次元系の構築にまず取り組んだ。ビス(3-カルボニル-2-チエニル)アセチレンからの分子内二重環化反応により、チエノ[2,3-*d*]チオフェン二量体構造を基本骨格とする一連の π 電子系化合物の合成に成功した(Figure 3)。この骨格は十字型 π 電子系として位置づけられ、光、酸化還元などの外部刺激により共役方向のスイッチングが可能であると期待できる。また、キノイド性に由来して狭い HOMO-LUMO ギャップをもつのも特徴である。これらの特徴を生かして光電変換材料等への展開を計画している。

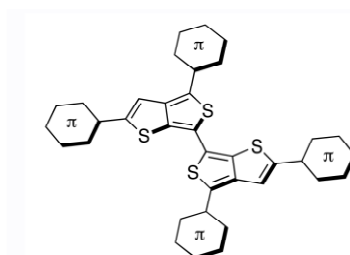


Figure 3. 縮環チエノチオフェン二量体。

3. π クラスターの構築による凝集状態制御

π 共役化合物の固体状態での光物性や電子物性を決定づける因子として、 π 共役骨格の配向が挙げられる。その制御のための方法論として柔軟なアルキル鎖で複数の π 共役骨格を連結することを考えた。この考え方の有用性を示すことを目的に、まず2つのオリゴチオフェン骨格を2本のアルキル鎖で連結した化合物

物を合成し、固体状態の構造と物性の関係について調べた。

アルキル鎖長が対称型の[C6,C6]および[C7,C7]と非対称型の[C6,C7]の3種類の誘導

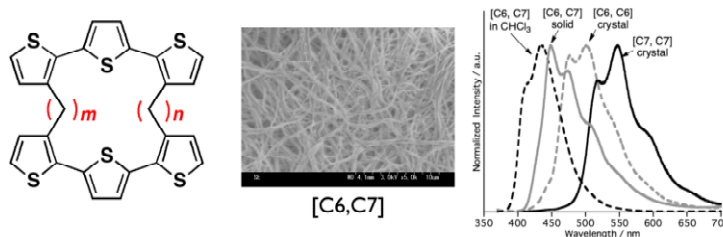


Figure 4. アルキル鎖連結ターチオフェン二量体

[C6,C6]および[C7,C7]誘導体からは単結晶が得られ、X線結晶構造解析により、アルキル鎖の偶奇効果に依存した配向構造をとることがわかった。一方、非対称型の[C6,C7]誘導体は容易にゲルを形成した。その構造解析から、ゲル形成は、特別な π - π 相互作用によるものではなく、連結

様式のトポロジーに大きく依存していることが示唆された。また、これらの誘導体に含まれる発色団は何れも同じターチオフエンであるにもかかわらず、大きく異なる蛍光特性を示した。これらは π 共役骨格のクラスターリングにより、物性を大きく修飾できることを示す結果である。今後、さらにこの分子設計を進め、より特異な物性、機能の発現を目指したい。

§4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

- ① 発行済論文数(国内(和文) 0件、国際(欧文) 0件):
- ② 未発行論文数(“accepted”、“in press”等)(国内(和文) 0件、国際 (欧文)1件)
- 論文詳細情報
 - 1. Azusa Iida and Shigehiro Yamaguchi, “Thiophene-Fused Ladder Boroles with High Antiaromaticity”, *J. Am. Chem. Soc.*, in press.