

「プロセスインテグレーションに向けた高機能ナノ構造体の創出」
平成22年度採択研究代表者

H23 年度 実績報告

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. 研究実施体制

(1) 山口グループ

① 研究代表者: 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

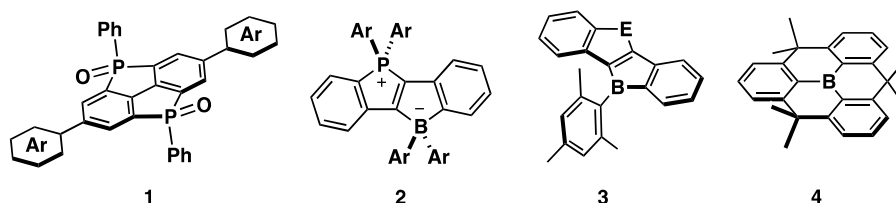
§2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)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の制御により、特異な物性や機能の発現を目指している。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傑出した物性・機能をもつ分子を一つずつ創っていききたい。本年度も引き続き、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-物性相関の解明にも取り組んだ。

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有効なのが、典型元素の導入である。特に5員環骨格に典型元素を導入したヘテロール環は、典型元素部位との軌道相互作用により特徴的な電子構造をもち、有用な構成単位となる。この観点からまずビフェニル骨格をとりあげ、この骨格を最も電子受容性にする構造修飾として、2つのホスホリル基で架橋したビフェニル **1** を設計し、合成に取り組んだ。2つの5員環ホスホール骨格で架橋することにより、この骨格は大きな環ひずみをもち、そのため合成は困難を極めたが、ラジカル反応を用いることで得ることに成功した。得られた化合物は期待通り高い電子受容性を示し、電子供与性のトリフェニルアミン骨格を導入することにより、赤色発光材料へと展開することができた¹⁾。また、同じくホスホール骨格をもつ化合物であるホスホニウム-ボラート架橋スチルベン **2** の合成についても検討し、リン・ホウ素置換ジフェニルアセチレンからの分子内光環化により合成できることを新たに見いだした²⁾。この反応の出発物と生成物では光物性が大きく異なり、この光反応性は新たなフォトクロミック系としての潜在性を示す結果といえる。また前年度に、ホウ素を含む5員環であるボロールに電子供与性のチオフェン環を縮環させると、ボロールの反芳香族性が顕著に増大することを見いだした。今回、一連の同族体 **3** の合成をもとにその理由について検討し、ボロール環の反芳香族性を支配する因子ならびに反応性との相関について明らかにし、反芳香族性 π 電子系材料の分子設計に対する重要な知見を得た。同じく含ホウ素環状 π 電子系であるジチエノジボリン類の π 共役様式、芳香族性との相関についても明らかにし、含ホウ素 π 電子系の基礎物性の理解に貢献した。

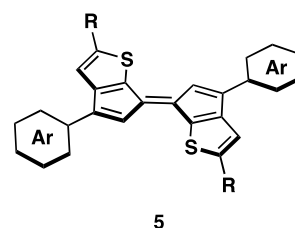


上述のように典型元素の導入により、多様な新奇骨格の構築が可能であるが、これらの実際のデバイスへの応用を考えた場合にはその安定性が一番の問題となる。そこで本研究では、典型元素

π 電子系の安定化の考え方として「立体規制による安定化」を提案し、これをトリアリールボランに適用することで、安定ホウ素材料の開発を進めている。この骨格では立体障害が大幅に軽減されているため、電荷輸送性の向上などが期待できる。これまでに分子内二重 Friedel-Crafts 反応により合成を達成している⁵⁾。今回、この骨格 **4** の物性と反応性について検討し、1) 室温での二重蛍光や低温でのリン光発光といった特異な光物性、2) ホウ素の配位数変化に基づく平面-ボウル構造の相互変換、3) 塩基との反応による平面固定フェニル置換ボラタアントラセンの合成、4) 官能基化による一連の拡張 π 電子系への構造修飾といった点を解明、発展させることができた。この骨格は、有機エレクトロニクス材料の特異な構成単位として位置づけられる。

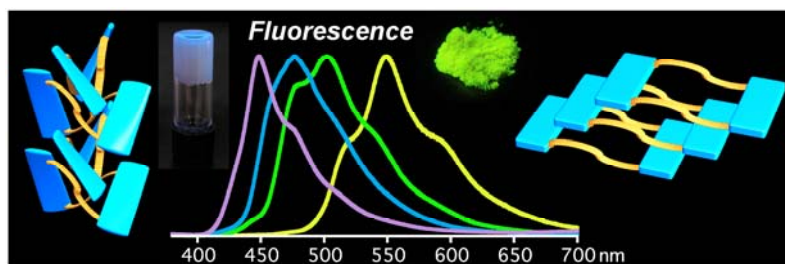
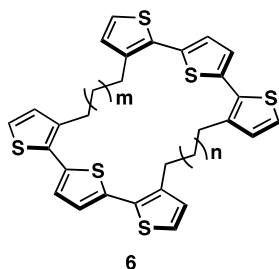
2. 拡張 2 次元 π 電子系の構築

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 共役の広がりへの制御は、有効な π スタッキングの形成につながり、固体構造の制御も可能にするはずである。本研究では、洗練された 2 次元拡張 π 電子系として、ヘテロール縮環ヘテロールの 2 量体構造を基本骨格とする π 電子系の開発に取り組んでいる。今回、チオフェン縮環ペンタフルバレン π 電子系 **5** の合成を、新たなアセチレン光環化反応の開発により達成した。ペンタフルバレンは代表的な交差共役系の一つであり、電子受容性に富んだ π 骨格である。この光環化反応は、幅広い基質一般性を持ち、一連の誘導体の合成が可能であった。それらはいずれも可逆な酸化還元挙動と低い還元電位を示し、新たな n 型半導体材料の基本骨格としての可能性が示された。新たな光電変換材料等への展開を現在計画している。



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、柔軟なアルキル鎖を用いた大環状構造の形成による構造規制という考え方を提案し、材料開発を進めている。今回、この方法論の有用性を示すことを目的に、 π 骨格としてオリゴチオフェンを選び、2 つのこの骨格を 2 本のアルキレン鎖で連結した **6** を合成し、固体状態の構造と物性の関係について調べた⁴⁾。リンカーであるアルキレン鎖の長さが対称/非対称または偶数/奇数であるかに依存して、大きくパッキング構造が異なる



り、相転移挙動、ゲル化能、固体蛍光といった物性に大きな違いが見られた。蛍光極大波長

の差は、アルキレン基の違いだけで最大で100 nm以上にものぼる。この方法論の有用性を示す結果といえる。このアプローチの一般性について、 π 共役をさらに伸張したオリゴチオフェンや全く異なる π 骨格を用いて、現在検討を進めているところである。

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

1. Bruch, A. Fukazawa, E. Yamaguchi, S. Yamaguchi, and A. Studer, “Bis(phosphoryl)-bridged Biphenyls by Radical Phosphanylation: Synthesis, Photophysical and Electrochemical Properties”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 50, no. 50, pp. 12094-12098, 2011 (DOI: [10.1002/anie.201104114](https://doi.org/10.1002/anie.201104114))
2. Fukazawa, E. Yamaguchi, E. Ito, H. Yamada, J. Wang, S. Irle, S. Yamaguchi A. Fukazawa, E. Yamaguchi, E. Ito, H. Yamada, J. Wang, S. Irle, S. Yamaguchi, “Zwitterionic Ladder Stilbenes with Phosphonium and Borate-Bridges: Intramolecular Cascade Cyclization and Structure-Photophysical Properties Relationship”, *Organometallics*, vol. 30, no. 14, pp. 3870-3879, 2011 (DOI: [10.1021/om200453w](https://doi.org/10.1021/om200453w))
3. S. Yamaguchi, A. Fukazawa, “Synthetic Study of Novel π -Electron Materials Containing Boron, Nitrogen, and Phosphorus as a Key Main Group Elements”, *J. Syn. Org. Chem., Jpn.*, vol. 69, pp. 661-670, 2011.
4. S. Saito, K. Nakakura, and S. Yamaguchi, “Macrocyclic Restriction with Flexible Alkylene Linkers: A Simple Strategy to Control the Solid-State Properties of π -Conjugated Systems”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 51, pp. 714-717 (2012) (DOI: [10.1002/anie.201107172](https://doi.org/10.1002/anie.201107172)) *Selected as a Hot Paper*
5. Z. Zhou, A. Wakamiya, T. Kushida, and S. Yamaguchi, “Planarized Triarylboranes: Stabilization by Structural Constraint and Their Plane-to-Bowl Conversion,” *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 134, pp. 4529-4532, 2012 (DOI: [10.1021/ja211944q](https://doi.org/10.1021/ja211944q)).
6. J. Wang, Y. Wang, T. Taniguchi, S. Yamaguchi, and S. Irle, “Substituent Effects on Twisted Internal Charge Transfer Excited States of N-borylated Carbazoles and Diphenylaminoboranes”, *J. Phys. Chem. A*, 116, 1151-1158 (2012) (DOI: [10.1021/jp209264j](https://doi.org/10.1021/jp209264j)).

7. Iida, A. Sekioka, and S. Yamaguchi, "Heteroarene-Fused Boroles: What Governs the Antiaromaticity and Lewis Acidity of the Borole Skeleton?," *Chem. Sci.*, Advanced Article, 2012 (DOI: 10.1039/C2SC20100C).
8. Y. Miyata, E. Yoshikawa, T. Minari, K. Tsukagoshi, and S. Yamaguchi, "High-Performance Organic Field-Effect Transistors Based on Dihexyl-Substituted Dibenzo[d,d']thieno[3,2-b;4,5-b']dithiophene," *J. Mater. Chem.*, Vol. 22, pp. 7715-7717, 2012 (DOI: 10.1039/C2JM30840A).
9. T. Araki, A. Wakamiya, K. Mori, and S. Yamaguchi, "Elucidation of π -Conjugation Modes in Diarene-Fused 1,2-Dihydro-1,2-diboron Dianions" *Chem. Asian J.*, in press, 2012 (DOI: 10.1002/asia.201200055). *Selected as a VIP*
10. Azusa Iida and Shigehiro Yamaguchi, "Thiophene-Fused Ladder Boroles with High Antiaromaticity", *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (18) , pp. 6952-6955, 2011.

(3-2) 知財出願

- ① 平成 23 年度特許出願件数(国内 2 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 2 件)