

## 研究課題別 事後評価結果

1. 研究課題名：有機エレメント  $\pi$  電子系の創製と応用

2. 研究代表者：山口 茂弘（名古屋大学 大学院理学研究科 教授）

3. 研究内容および成果：

本研究は、典型元素(ここでは 13 族から 16 族の元素を指す)の特性を活かした分子設計という新たなアプローチにより新  $\pi$  電子系の構築に取り組んだ。これは、典型元素を  $\pi$  共役骨格に組み込んだ分子群を「有機エレメント  $\pi$  電子系」という枠組みで捉え、典型元素の特性を活かした分子設計と新合成法の開発により、従来の C、N、O を中心とした有機化学では実現出来ない革新的材料の創製に挑戦するというものである。典型元素を導入することにより、 $\pi$  電子系の電子構造への自在な修飾や固体状態(薄膜状態)での三次元構造(分子配向)の制御といった新たな可能性が生まれてくる。そのための基本骨格として、典型元素で架橋したラダー型ポリ(*p*-フェニレンビニレン)を設計した。そしてこのポリ(*p*-フェニレンビニレン)を架橋構造により平面に固定することで、 $\pi$  共役が最も有効に作用する系を創り出すことが可能となる。また、この架橋鎖に典型元素を用いることにより、 $\pi$  共役骨格と典型元素との軌道相互作用を反映した多様な電子構造をもつ分子群の構築が期待される。この設計思想のもと、一連の特徴のある  $\pi$  電子系材料の合成を検討した。以下、本研究の主な成果をまとめる。

1) 典型元素架橋オリゴ(*p*-フェニレンビニレン)類の化学

異種典型元素を導入する試みとして、14 族ケイ素とともに 16 族硫黄を導入した架橋スチルベンおよびジスチルベンゼンの合成について検討した。種々の検討の結果、ケイ素と硫黄という 2 種の元素導入に求核的ドミノ反応が有効であることが明らかとなった。この手法により、9 個の環が縮環したケイ素・硫黄架橋ラダー型分子を合成し、分子構造と固体構造との相関を明らかにした。また、同様に 15 族元素であるリンの導入について検討し、ハロホスファニル基を置換基としてもつジフェニルアセチレン類の自発的求核的ドミノ反応により、リン架橋スチルベンの合成に成功した。環化生成物を積極的に酸化して得られるホスホリル架橋体は、ホスホリル基の強い電子求引性により高い電子受容性をもち、*n* 型有機半導体としての応用が期待出来る。また、この反応様式を展開することにより、15 族リンと 13 族ホウ素を架橋部位にもつ誘導体の合成にも成功した。この化合物は、分子内にホスホニウムとボラートという双性イオン構造を有しており、高い HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) レベルと低い LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) レベルを併せ持つ特異な電子構造を反映して、長波長領域で強い蛍光を発する等の特異な光物性を示すことが分かった。また、得られたラダー型分子の青色発光材としての有機 EL への応用について検討し、高い色純度と発光効率をもつことを明らかにした。

2) 拡張ヘテロアセン類の有機トランジスタへの応用

これまでに達成した、ジアセチレン類の分子内三重環化反応による縮環ジチン類の合成と脱カルコゲン反応による縮環ヘテロアセン類の合成の最適化を行い、チオフェン環が 8 個縮環したオリゴチオフェンやベンゼン環を末端にもつチオフェン・セレンフェン縮環化合物を合成した。これらの化合物は、各々の環の芳香族性に由来した高い安定性と、非結合性 S…S 相互作用による face-to-face 型  $\pi$ スタッキング構造をもつ。これらの化合物の単結晶を用いた FET (Field Effect Transistor) 評価により、高度に配向された固体構造を反映して高い電荷移動度をもつことが明らかになった。

### 3) 機能性有機ホウ素化合物の化学

有機エレクトロニクス分野の新たな局面への展開には、ある観点で突出した物性をもつ物質の創製が不可欠である。特に蛍光特性の高効率化は、有機照明や有機レーザー等への新たな展開が期待出来る。特異な蛍光をもつ化合物の分子設計として、空の p 軌道をもち、 $\pi$  共役骨格との p- $\pi^*$  相互作用により特異な電子構造を有するホウ素の利用を考えた。立体的に嵩高いホウ素置換基を、電子供与性の高い  $\pi$  共役骨格の側鎖に導入するという設計コンセプトにより、固体状態において 100% に近い量子収率をもつ発光性有機固体の合成に成功した。

## 4. 事後評価結果

### 4-1. 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

期間中の外部発表、特許等の実績を示す。

発表論文:(邦文) 0 件/(英文) 19 件

口頭発表:(国内) 56 件/(海外) 10 件

特許出願:(国内) 14 件/(海外) 3 件

独自のアセチレン類の分子内二重環化反応を開発し、一連の架橋スチルベン体およびそのオリゴ体を合成した。ケイ素および硫黄架橋体を基本とする含典型金属化合物の有機エレクトロニクスへの応用の可能性は高い。特にクォーターチオフェンの側鎖にホウ素置換基を導入して誘導体を合成したこと、さらに固体蛍光特性を評価し、ストークスシフトによる赤色発光を示すとともに、大きなストークスシフトを伴う強い蛍光特性等の一連の原理を明示したことは重要である。これらの成果は、数多くの原著論文や特許に結実した。

このように本研究は、これまで基礎科学的な視点をもとに発展してきた典型元素化学という分野に“機能”という新たな視点を加え、種々斬新な機能物質群を提供することで有機エレクトロニクス分野の発展に貢献するものと評価することが出来る。

#### 4-2. 成果の戦略目標・科学技術への貢献

発光量子収率がほぼ1のリン架橋スチルベンや特異な電子状態をもつリン・ホウ素架橋スチルベン等、極めて高い光・電子機能を発現する有機分子の発見は、研究代表者の分子設計・合成に関する非凡な能力を示すものである。また、一連の化合物を合成する独自の手法を確立したことは、将来の発展が期待される有機光デバイス、電子デバイスの分野に大きく寄与するものである。今後は、デバイス研究者等とのコンタクトにより、本研究で創成した物質の産業化等、さらなる展開が期待される。

#### 4-3. その他特記事項(受賞)

1) 下記の論文が *Angew* 誌 VIP に選ばれるとともに表紙に掲載された。

A. Wakamiya, K. Mori, and S. Yamaguchi, "3-Boryl-2,2'-Bithiophene as a Versatile Core Skeleton for Full-Color Highly Emissive Organic Solids", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 4273-4276 (2007).

2) 期間中の主な受賞は次の通りである。

平成 17 年度文部科学大臣若手科学者賞受賞(平成 17 年 4 月 20 日)

東京テクノ・フォーラム 21 第 13 回ゴールド・メダル賞受賞(平成 19 年 4 月 11 日)