

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

H26 年度
実績報告

山口 茂弘

名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所・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)「山口茂弘」グループ

① 研究代表者:山口茂弘 (名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所, 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)「Stephan Irle」グループ

① 主たる共同研究者:Stephan Irle (名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所, 教授)

② 研究項目

- ・新奇 π 電子系の量子化学解析

§ 2. 研究実施の概要

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 π 共役骨格の創出とその凝集構造の制御により、特異な物性や機能の発現を目指している。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の修飾と「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でいる。また、凝集状態での分子配向制御を可能にする新奇な分子骨格の創出と、その固体構造、動的挙動に由来した特異な物性、機能の発現、さらには複雑分子系の励起状態を含めた大規模計算を可能にする量子化学計算手法の開発を推進している。本年度の主な成果は以下の 4 つにまとめられる。

【典型元素を用いた新奇 π 骨格の創出】典型元素まわりを強制的に平面に固定化することによる安定化というコンセプトのもと、含ホウ素平面多環式 π 電子系の化学を展開している。通常、ホウ素化合物を材料へ応用するには、かさ高い置換基でホウ素を速度論的に保護し安定化することが必須であるが、我々はこれまで、平面構造に固定化することにより、立体保護なしに十分な安定化が可能であることを示してきた。今回、この基本骨格の一つとして、部分的に平面化したトリナフチルボランを新たに合成し、この化合物が部分的固定化にもかかわらず十分な安定性をもつこと、平面構造に由来した積層型パッキング構造の形成により半導体特性を示すこと、さらにはホウ素のルイス酸性に起因して化学吸着能と光解離挙動を示すことを明らかにした。この他にも、他の元素を用いた新骨格として、電子供与性置換基を導入した強蛍光性ベンゾホスホールを開発し、蛍光プローブとしての有用性を明らかにした。

【拡張 2 次元 π 電子系の構築】 π 共役の広がり制御は、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。この観点より種々の 2 次元拡張 π 電子系の創出に挑戦している。その一つとして、チオフェン縮環ビスデヒドロアヌレンの渡環環化による多環式ビフェニレンの合成を報告しているが、この反応性を制御し、さらに簡易な合成と電子受容性に富んだ 2 次元骨格への変換を達成した。また、同じ基質からの還元的環化による非平面性のヘプタレン π 電子系の合成、平面固定アミン骨格をもつ拡張 π 電子系の合成にも成功した。

【凝集状態の構造修飾と機能追究】 π 共役化合物の固体状態での優れた電子特性、機能の発現には特異な分子配向の実現、制御が求められる。その新手法として、柔軟なアルキル鎖による複数の π 共役骨格の連結をこれまでに報告してきたが、今回、この手法が単に固体構造に大きな摂動を与えるだけでなく、異種の結晶相の混合状態を生み出すのにも有効なことを明らかにした。発光性のビス(チエニルエチニル)アセチレン骨格を 2 つのアルキル鎖で連結した環状 2 量体では、アルキル鎖の長さに依存して多様な立体配座をとり、そのわずかな違いより生じる異なる結晶相の混在により、大きく曲がった結晶を形成することを見出した。この結果は、新たな固体構造の制御の可能性を示す結果である。

【新奇 π 電子系の量子化学解析】上記の一連の研究を推進する上で、複雑分子系の大規模量子

化学計算による理論的支援は強力なツールとなる. そのための手法としてこれまで開発に取り組んできた DFTB 法の開発を完了させた. さらに, TD-DFT 法, TD-DFTB 法, 新たに開発した σ -DFTB 法を用いて種々の新奇 π 電子系化合物の励起状態計算をおこない, 光・電子機能性分子の新たな分子設計へと発展させた.