

平成 22 年 5 月 1 日現在

研究種目： 若手研究(S)
研究期間： 2007 ~ 2011
課題番号： 19675001
研究課題名 (和文) 未踏物性発現を目指した π 電子系化学

研究課題名 (英文) Chemistry of New π -Electron Systems with Unusual Properties

研究代表者

山口 茂弘 (YAMAGUCHI SHIGEHIRO)
名古屋大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：60260618

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード： π 電子系, 有機エレクトロニクス, 典型元素, 電子物性, 光物性

1. 研究計画の概要

有機エレクトロニクス分野の飛躍的進展を目的に、本研究では、1)典型元素を機軸とした分子設計、2)独自の新たな反応開拓、3)非結合性分子間相互作用を巧みに生かした高次構造制御、の三つを有機的に組み合わせたアプローチにより、光・電子物性という観点で突出した物性、あるいは、これまで達成できなかった未踏物性をもつ機能性分子の創出に挑む。

2. 研究の進捗状況

以下の5つの標的物性を設定し、それらの実現に向けて種々の π 電子系分子の設計と合成に取り組んできた。

(1) **高効率固体発光**：固体状態でも100%に近い量子収率で発光する有機化合物の合理的設計に取り組んだ。i)立体的にかさ高い置換基の導入による分子間相互作用の抑制、および ii)ストークスシフトの大きな分子内電荷移動型発光の実現による分子間エネルギー移動の抑制の二点が鍵となることを提案し、これらを満たす構造として「かさ高いホウ素置換基を側鎖として導入する」というシンプルなコンセプトのもと、一連のホウ素置換 π 電子系を設計、合成した。それらが実際に高い蛍光量子収率をもつことを明らかにするとともに、励起状態での分子軌道計算を取り入れ、励起状態での構造変化の詳細を明らかとした。また、上述の要件を満たす全く異なる骨格として、ホスホールオキシド誘導体を設計、合成し、それらが結晶状態において高い量子収率の発光を示すことを明らかにし、この考え方の一般性を示した。

(2) **白色発光**：白色発光固体の実現には、大

きなストークスシフトを伴った赤色発光を示す発色団と、小さなストークスシフトをもつ青色発光発色団の両方の開発が必要である。前者は(1)でその開発を達成したが、後者は本質的に達成が難しい課題である。分子間相互作用を巧く抑制し、かつ分子内での無輻射失活過程を徹底的に抑える分子設計が必要である。これに対し、基本骨格としてジフェニルアントラセン骨格を用い、(ペルフルオロフェニル)シリル基を π スタッキング部位として導入することにより構造の固定化を行い、この物性を実現することに成功した。そしてこの化合物をホスト材料に用いることにより、量子収率 0.60 で光る白色発光薄膜の作製に成功した。

(3) **低閾値増幅自然放出発光**：有機レーザー材料の開発を念頭に、増幅自然放出発光(ASE)の閾値が極めて低い材料の開発に取り組んだ。より大きな放射失活速度定数をもつ分子ほどASE特性の閾値は低くなる。大きな放射失活速度定数をもつ分子の設計として、ケイ素置換基と π 電子系との軌道相互作用による電子的修飾を考え、ジシリルフェニレンおよびテトラシリルフェニレンを構成単位に含む一連のポリ(アリーレンエチニレン)の合成を行い、これらが有機分子としては上限に近い大きな放射失活速度定数をもつことを明らかとした。

(4) **結晶状態での高電荷移動度**：高電荷移動度をもつ有機トランジスタ材料の開発を目指し、その候補としてビスペンタレンを新たに設計した。この骨格を形成するための合成法として、ビス[o-(アリールカルボニル)フェニル]アセチレンの協奏的ラジカル 5-endo-dig 環化機構で進行する還元的

環化反応の開発に成功した。得られた化合物は低い還元電位を示し、n型半導体材料としての潜在性を示した。また8個の環が縮環したオクタチエノアセン類の合成に取り組み、分子間のS-S非結合性相互作用と末端置換基の立体障害とのバランスを調整することにより結晶構造の制御が可能であることを示した。また、結晶中での π スタッキングと高移動度発現の相関を実験的に明らかにした。

またこの他に全く新たな基本骨格として、種々の縮環型モノマー単位の合成に取り組んだ。オルト位に不飽和結合をもつビス(フェニル)アセチレンからの分子内5-*exo-dig*様式で進行する反応の開発により、ビ(ベンゾ[c]フラン)、ビ(チエノ[2,3-*c*]チオフェン、チエノ縮環フルバレンといった基本骨格の効率的合成を達成した。

(5) アモルファス状態での高い電子輸送性：アモルファス性電子輸送剤の開発を目指し、一連のホスホール類の合成に取り組んだ。分子内5-*endo-dig*型ハロホスファニル化反応を開発し、一連のベンゾジホスホール誘導体の合成を達成した。なかでもジスルフィド体は、高い熱安定性と低い還元電位を示し、高い潜在性をもつことを明らかにした。また、可溶性リン架橋スチルベン誘導体の合成も達成し、環構造の電子構造に及ぼす効果についても明らかにした。

3. 現在までの達成度

有機エレクトロニクス分野の飛躍的發展のためには本質的に優れた材料の創出が不可欠である。本研究では、種々の標的物性の実現を目指し、当初の計画に沿い、多様な π 電子系分子の開発を行ってきた。全く新奇な構造をもつ種々の基本骨格の創出を達成した点は特筆に値し、幾つかの物性については、狙い通りに達成できつつある。

4. 今後の研究の推進方策

今後はこれまでの成果をさらに発展させるとともに、n型半導体特性、アモルファス性電荷輸送性に特に力を入れて取り組みたい。また、分子が先導する科学の展開を目指し、高分極性 π 電子系や新たなフォトクロミック分子の創製にも取り組みたい。

5. 代表的な研究成果

〔雑誌論文〕(計19件)(Selected)

- (1) A. Fukazawa, H. Yamada, Y. Sasaki, S. Akiyama, S. Yamaguchi, *Chem. Asian J.*, **5**, 466 (2010). (**Most accessed articles**)
- (2) A. Fukazawa, Y. Ichihashi, Y. Kosaka, S. Yamaguchi, *Chem. Asian J.*, **4**, 1729 (2009). (**Most accessed articles**)
- (3) A. Fukazawa, S. Yamaguchi, *Chem. Asian J.*, **4**, 1386 (2009). (Focus Review)

- (4) A. Wakamiya, K. Mori, T. Araki, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 10850 (2009). (**Highlighted in SYNFACTS**)
- (5) C.-H. Zhao, E. Sakuda, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, *Chem. Eur. J.*, **15**, 10603 (2009).
- (6) H. Zhang, T. Karasawa, H. Yamada, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, *Org. Lett.*, **11**, 3076 (2009). (**Highlighted in SYNFACTS**)
- (7) A. Iida, S. Yamaguchi, *Chem. Commun.*, 3002 (2009). (**Selected as Back Cover**)
- (8) H. Zhang, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, *Org. Lett.*, **10**, 3591 (2008).
- (9) Y. Suzuki, T. Okamoto, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, *Org. Lett.*, **10**, 3393 (2008).
- (10) A. Wakamiya, N. Sugita, S. Yamaguchi, *Chem. Lett.*, **37**, 1094 (2008).
- (11) A. Iida, K. Nagura, S. Yamaguchi, *Chem. Asian J.*, **3**, 1456 (2008).
- (12) A. Fukazawa, H. Yamada, S. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 5582 (2008).
- (13) A. Fukazawa, M. Hara, T. Okamoto, E.-C. Son, C. Xu, K. Tamao, S. Yamaguchi, *Org. Lett.*, **10**, 913 (2008).
- (14) A. Wakamiya, K. Mishima, K. Ekawa, S. Yamaguchi, *Chem. Commun.*, 579 (2008).

〔学会発表〕(計71件)(Selected)

- (1) “New Functional Organoboron π -Conjugated Compounds”, Shigehiro Yamaguchi, The 9th International Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC-9), June 30-July 4, Oviedo, Spain. [Invited]
- (2) “Ladder π -Electron Materials Synthesized by Intramolecular Double Cyclization of *o,o'*-Disubstituted Diphenylacetylenes”, Shigehiro Yamaguchi, The 8th International Symposium on Functional π -Electron Systems (Fpi8), July 20-25, 2008, Graz, Austria. [Invited]

〔図書〕(計1件)

ヘテロ環縮環ラダー型 π 電子系の合成と機能, 山口茂弘, 電子共役系有機材料の創製・機能開発・応用, 監修: 檜山為次郎, シー・エム・シー出版, 2008, pp. 154-167.

〔産業財産権〕

○出願状況(計2件)(Selected)

名称: ヘテロ環縮環オリゴチオフェン及びその製造方法, 並びにポリマー

発明者: 山口茂弘, 深澤愛子, 田中裕紀

権利者: 山口茂弘, 深澤愛子, 田中裕紀

種類・番号: 特願 2009-048542

出願年月日: 平成 21 年 3 月 2 日

国内外の別: 国内

〔その他〕受賞

- (1) 有機合成化学協会 DIC・機能性材料賞 (2009 年)
- (2) 科学技術政策研究所「ナイスステップな研究者 2008」(2008 年)
- (3) 野副記念奨励賞 (2008 年)