



研究代表者	名古屋大学・工学研究科・教授 忍久保 洋 (しのくぼ ひろし)	研究者番号:50281100
研究課題 情報	課題番号: 22H04974 キーワード: 芳香族性、超分子、理論計算、単分子計測、分子間相互作用	研究期間: 2022年度~2026年度

なぜこの研究を行おうと思ったのか (研究の背景・目的)

●研究の全体像

ベンゼンなど $4n+2$ 個の n 電子をもつ環状化合物である芳香族分子は、医薬品、色素、プラスチックだけでなく有機トランジスタなどの有機電子材料に活用される。一方、 $4n$ 個の n 電子をもつ反芳香族分子は、芳香族分子よりも不安定であるものの、電子を受け取りやすく放出しやすいという電子材料に重要な性質において本質的に優れている。しかし、既存の反芳香族分子は安定化のため周辺に高い置換基をもっており、その立体障害のために分子どうしの接近が阻害されていた (図1)。このため、反芳香族分子は本来の優れた性質を發揮できずにいた。

そこで本研究では、分子の周辺部に立体障害がなくても安定で、かつ分子どうしが容易に接近できる反芳香族分子を設計し創製する。そして、反芳香族分子どうしが接近した状態で発現する物性や機能性を解明する。本研究で我々は、反芳香族分子の優れた性質を最大限に引き出すための分子設計を確立し、その機能を高性能有機電子材料の開発に結びつけることを目指す。

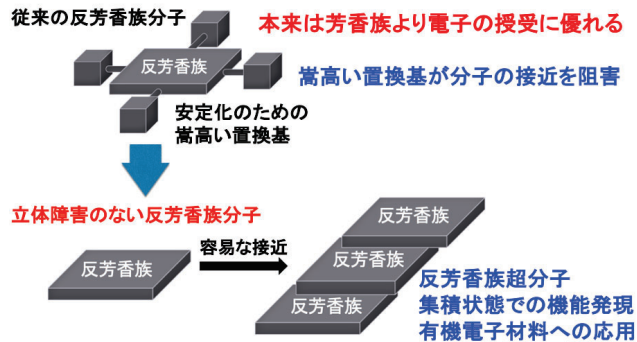


図1 従来の反芳香族分子と本研究で開発する反芳香族分子

●本研究の背景

有機電子材料の機能は、分子に存在している n 電子が分子間で移動することに基づいている (図2)。有機電子材料中を電子が移動するとき、分子と分子が離れていると、電子は分子を飛び移りながら移動するため、移動効率が低下する。一方、分子どうしが接近すると、分子軌道が重なるため電子は高速に移動できる。我々のこれまでの研究から、反芳香族分子は芳香族分子よりも分子どうしが接近しやすいことが分かってきた。この反芳香族分子独自の特性を用いることで、有機電子材料の性能向上につながり、より低電圧で駆動する有機トランジスタの実現などが期待できる。

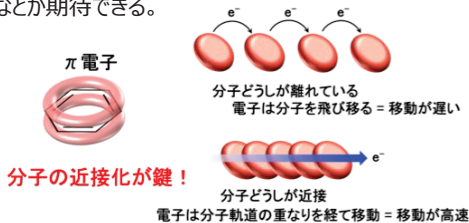


図2 有機電子材料中の電子の移動

●着想の経緯

一般に反芳香族分子は反応性が高く、不安定である。その安定化のためには、周辺の高い置換基が必要とされてきた。これに対して我々は、ノルコロールという反芳香族分子を合成し、これが高い置換基がなくても安定であることを明らかにした (図3)。さらに、この分子が極めて近接した積層構造をとるのを見いだした。このような近接した積層では、三次元芳香族性が発現することも実証した。これらの研究から、反芳香族分子を使えば、分子の超近接化を実現できると着想した。これらの特異な現象をノルコロール以外の反芳香族分子へと一般化することが本研究のねらいである。

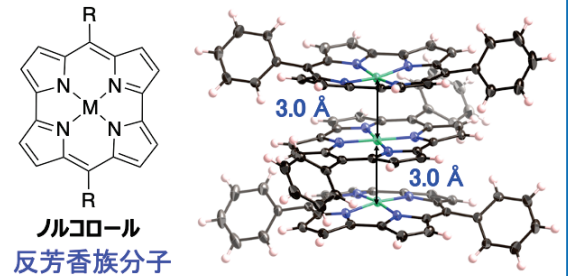


図3 反芳香族分子 (ノルコロール) とその近接した積層状態

この研究によって何をどこまで明らかにしようとしているのか

●立体障害のない反芳香族分子の創製と設計指針の確立

反芳香族分子であるノルコロールが安定である理由を明らかにすることで、反芳香族分子の立体障害によらない安定化方法を開発する。それにより様々な新規な反芳香族分子を開発する。

●反芳香族分子の分子間相互作用の理解

反芳香族分子は、高い最高被占軌道(HOMO)と低い最低空軌道(LUMO)をもつという特異な電子状態のため、芳香族分子よりも強い分子間相互作用を示すはずである (図4)。これを実験、理論の両面から解明する。積層した反芳香族分子が発現する芳香族性の起源とその機能について探求する (図5)。

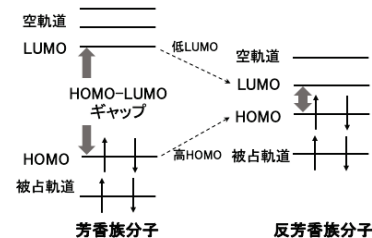


図4 芳香族分子と反芳香族分子の分子軌道

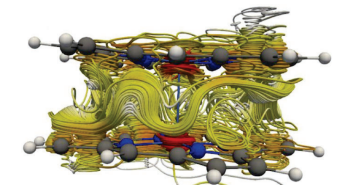


図5 積層したノルコロールの磁場中での電子の動き

●反芳香族分子の凝集状態の設計手法の確立

分子間に働く非共有結合相互作用を制御することによって反芳香族分子の凝集状態の設計手法を確立する (図6)。反芳香族分子の積層に加えて、水素結合や配位結合を用いて、反芳香族分子が無限に積層した反芳香族超分子を構築し、その中で高速な電子の移動を実現する。

●反芳香族分子の物性と機能性の探求

反芳香族分子を高性能な有機電子材料に展開する。得られた反芳香族超分子の電荷輸送を計測し、理論計算により解析することで、積層した反芳香族分子における伝導機構を明らかにする。

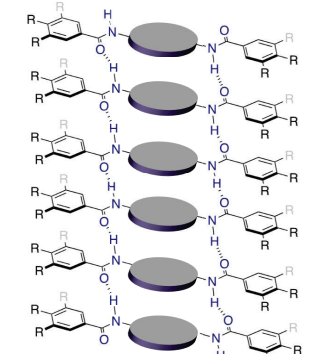


図6 水素結合による積層構造の制御

