

2014年度個人特別研究費A 研究成果概要

所属・職・氏名： 理工学部・教授・羽村 季之

研究課題：高次縮環 π 電子系分子の創製と機能開拓

研究期間：2014年4月1日～2015年3月31日

研究成果概要（日本文（全角）の場合は2,000字程度）

有機電導体や有機磁性体に代表される π 共役系有機化合物は古くより物性科学・材料科学における重要な物質群であり、有機EL素子などへの実用化の検討も行われている。しかし、これら π 共役系分子を構成する芳香環・複素環化合物の合成には大きな制限があり、新物質創製への展開が阻まれている。これは、核となる分子の望みの位置に望みの元素を適切なタイミングで導入するための一般的で収束性の高い合成手法・合成方法論の欠如に他ならない。特に、高次の複合構造・ナノ構造を選択的に構築するための集積化法がほとんどないため、新しい物性や機能の宝庫である π 共役系分子をナノ領域のレベルまで精密に、しかも自在に合成する新しい合成方法論の開拓が望まれている。

これに対して我々は、反応の情報をプログラムした“潜在的に高い反応性を内在する分子”をコア分子に選び、低環境負荷型の活性化として有効な、1) 典型金属・遷移金属錯体触媒による活性化、2) 熱による活性化、3) 光による活性化、を適切に施すことにより、これがいわば自在に反応集積化する方法論の開拓に焦点を当てた。これは、近年、研究の進展の著しい基質分子の特定の部位を活性化できる官能基選択性に優れた金属錯体触媒を用いる合成手法とひずみエネルギーの解消を駆動力とする金属錯体の挿入あるいは結合開裂を利用する手法とを融合させたものである。すなわち、あらかじめ反応の情報をインプットした反応性分子Aに対して金属錯体触媒、熱あるいは光による活性化の条件下、親反応性分子B, C, D・・・を順次作用させ、一連の反応ですべての反応成分を一挙に結合させ、ナノスケールに至る複合構造の構築を図るというものである。反応性分子としては、選択性の制御が容易ではないと考えられている高反応性分子を積極的に取り上げ、高エネルギー状態にある反応性分子のひずみエネルギーの解消を駆動力とする骨格変換と金属触媒の特定部位の活性化を利用する選択的官能基化の組み合わせにより、通常、合成困難な多官能性分子の迅速かつ精密な合成手法の開拓を目指した。

1. スターフェン、クローバーフェンの合成

π 電子系分子の反応集積化によって得られる生成物は種々の官能基を有しており、これの更なる活性化と高次反応集積化によって、巨大 π 電子系の構築が可能になる。これに関連して我々は、トリフェニレン骨格に複数の四員環が縮環したポリシクロブタトリフェニレンの合成に成功しているが、これを拡張ラジアルの化学に展開し、複数の反応部位を足がかりとした多点型の逐次官能基化を試みた結果、多方向への芳香環ユニットの導入が可能であることを明らかにした。また、多方向への反応集積化のもう一つのアプローチとして、新規 π 電子系コア分子となるイソベンゾフラントリマーの効率的発生法の開拓に成功し、これの三方向への骨格の伸長が可能であることも見出した。これらの結果は、機能性の面から興味の持たれる円盤状 π 共役系分子を合成する上で有用である。

2. ベンザインの触媒的発生を鍵とする新しい芳香環連結反応の開発

最近、我々が開発したアルキルリチウムを触媒とするベンザインのカルボヨウ素化反応の新たな展開として、ヘテロ環を含む多様な芳香環導入を可能にする触媒サイクルの開拓に成功し、新しい芳香環連結法として開発することができた。この方法は従来法で用いられる遷移金属触媒を必要としないこと、また得られる生成物はビリアル結合の隣接位にヨウ素原子を有しており、さらなる変換が可能なことから、合成的に有用である。

3. 置換ペンタセンライブラリーの構築

隣接位にジブロモ基を持つイソベンゾフランをドナー・アクセプター分子とするベンザインとの逐次環付加反応によって、ペンタセン骨格がワンポットで合成できること、また、これを適切な条件に付すことによって置換ペンタセンに効率良く変換できることを明らかにした。中でも、ペンタセン骨格の両端に電子求引性置換基を持つ置換ペンタセンは通常のシリカゲルクロマトグラフィーや GPC による精製が可能であり、光耐久性が十分にあることが明らかになった。この方法では、ペンタセンの両端のベンゼン環に電子求引性置換基などさまざまな官能基（カルボニル基、ハロゲン原子、アルコキシ基）を導入できるため、縮環 π 電子系の電子的チューニングが可能である。従来、電子輸送型(n 型)有機半導体はフラレン誘導体がよく知られているものの、正孔輸送型(p 型)に比べて圧倒的にその報告例が少ないため、新機軸の n 型半導体材料としての利用が期待できる。

このように、ベンザインやイソベンゾフランなどの高反応性分子をコアとする反応集積化によって、多様な官能基の導入や多環式骨格の迅速な構築が可能であることが明らかになってきている。今後は、これら集積法を駆使して、n 型半導体材料の創製を指向した高次ポリアセンの合成や分子集積体の構築が期待される円盤状 π 共役系分子（クローバーフェン）など、具体的な π 電子系分子の合成と物性の解明を詳細に行い、機能性分子の創製に向けて分子設計にフィードバックしていく予定である。

研究成果概要は、データで gakunai@kwansei.ac.jp まで提出してください。