

## 分子骨格内部の変換を指針とした新規 $\pi$ 共役分子の創出

(名大院工<sup>1</sup>・JST さきがけ<sup>2</sup>) ○福井 識人<sup>1,2</sup>

Development of Novel  $\pi$ -Conjugated Molecules Designed by Inner Modification (<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Nagoya University, <sup>2</sup>JST PRESTO) ○Norihito Fukui<sup>1,2</sup>

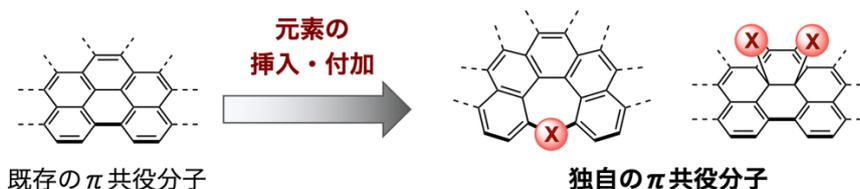
Development of novel  $\pi$ -conjugated molecules with unique properties is an important research theme in light of the creation of new functional materials. The presenter believes that the development of an original concept for molecular design is the key to provide unique molecules. With this belief, the presenter proposed a design concept; insertion and addition of elements into the inner positions of  $\pi$ -conjugated molecules. In the presentation, the details of his research based on this concept will be reported.

*Keywords* :  $\pi$ -Conjugated Molecules; Inner Modification; Insertion; Addition; Molecular Design

ベンゼンやナフタレンに代表される  $\pi$  共役分子は、私たちの身の回りの様々な場面で活用され、我々の生活を豊かにしている。これは、 $\pi$  共役分子の構造ならびに電子状態が多様で、分子設計しだいで多彩な分子構造や光・電子機能が実現することに由来する。従来、 $\pi$  共役分子における機能創発は外周部への置換基導入によって達成されてきた。しかし、この指針のみでは設計できる骨格に限りがある。したがって、真に革新的な機能性材料の創出には新たな分子設計指針の確立が不可欠である。

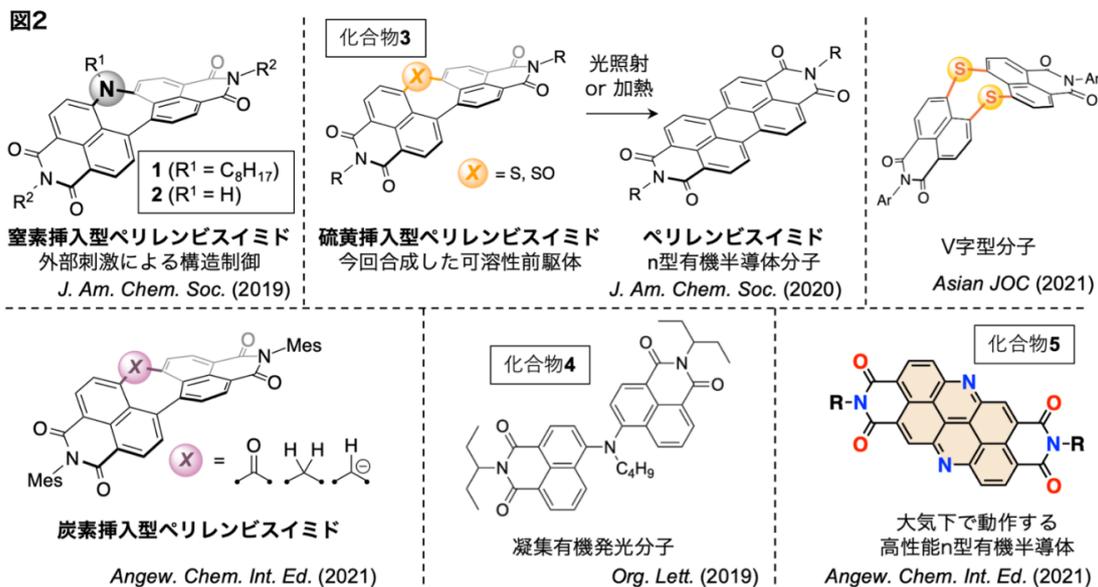
発表者はこれまで「新たな指針に基づき分子を設計すれば、自ずと魅力的な機能が付随するに違いない」という信念のもと、基礎学術的観点から新規機能性分子の創出に取り組んできた。具体的には、“分子骨格内部の変換”という視点に基づき、「元素の挿入・付加」という独自指針を掲げ、独自の  $\pi$  共役分子を設計した (図 1)。

図1. 分子設計指針

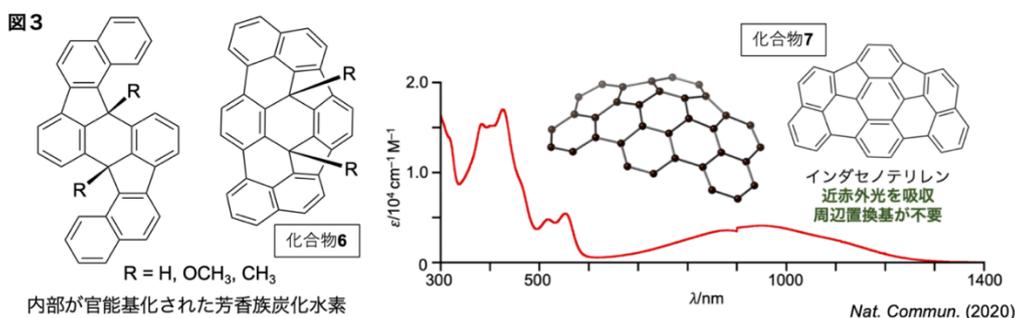


「元素の挿入」に関しては、代表的な機能性  $\pi$  共役分子であるペリレンビスイミドに着目し、内部に窒素・硫黄・炭素が挿入された化合物を創出した (図 2)<sup>1)-4)</sup>。得られた化合物は、内部に含まれる非六員環に由来する歪みと元素固有の特性が協調した結果、興味深い物性を示した。例えば、窒素挿入型ペリレンビスイミド **1** および **2** は、外部電場や水素結合アクセプターに応答する分子構造変化を示した<sup>1)</sup>。硫黄挿入型ペリレンビスイミド **3** は光照射や加熱によって硫黄を脱離させ、ペリレンビスイミドへ変化した<sup>2)</sup>。この反応性を活かせば、従来は真空蒸着を必要とする  $n$  型有機半導体薄膜を溶液プロセスによって成膜することが可能となった。さらに、上記の研究過程で、新規凝集誘起発光分子 **4** の創出<sup>3)</sup>や大気下で動作する高性能  $n$

型有機半導体 **5** の開発<sup>6)</sup>も行なった。



「元素の付加」については、内部が酸化された芳香族炭化水素類を創出した (図3)。このうちお椀型の分子 **6** は内部に付加した官能基に応じて最大で2倍近く大きな会合定数でフラローレンと相互作用した。つまり、 $\pi$  共役系内部への元素の付加により機能制御が可能であることを実証した。また、化合物 **6** を変換することで芳香族炭化水素 **7** に誘導すると、近赤外光を吸収するほど狭い HOMO-LUMO ギャップを有することを明らかにした<sup>7)</sup>。このインダセノテルリレンは 1300 nm までの近赤外光を効率的に捕集するにも関わらず、周辺置換基を有さずとも安定に存在するという、芳香族炭化水素としては異例の物性を示した。また、ごく最近化合物 **7** の部分構造であるインデノペリレンを創出したところ、可視光全域を吸収することも見出した<sup>8)</sup>。



発表当日は上記の成果について詳細を述べる予定である。

1) *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 19807. 2) *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 11663. 3) *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 15838. 4) *Asian J. Org. Chem.* **2021**, *10*, 541. 5) *Org. Lett.* **2019**, *21*, 9516. 6) *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 14060. 7) *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 3873. 8) *Chem. Eur. J.* in press.