

電荷分離積層構造を形成する安定なカチオン性分子を開発 ～積層様式の制御を通じた電荷キャリア輸送の新戦略を提案～

【本研究のポイント】

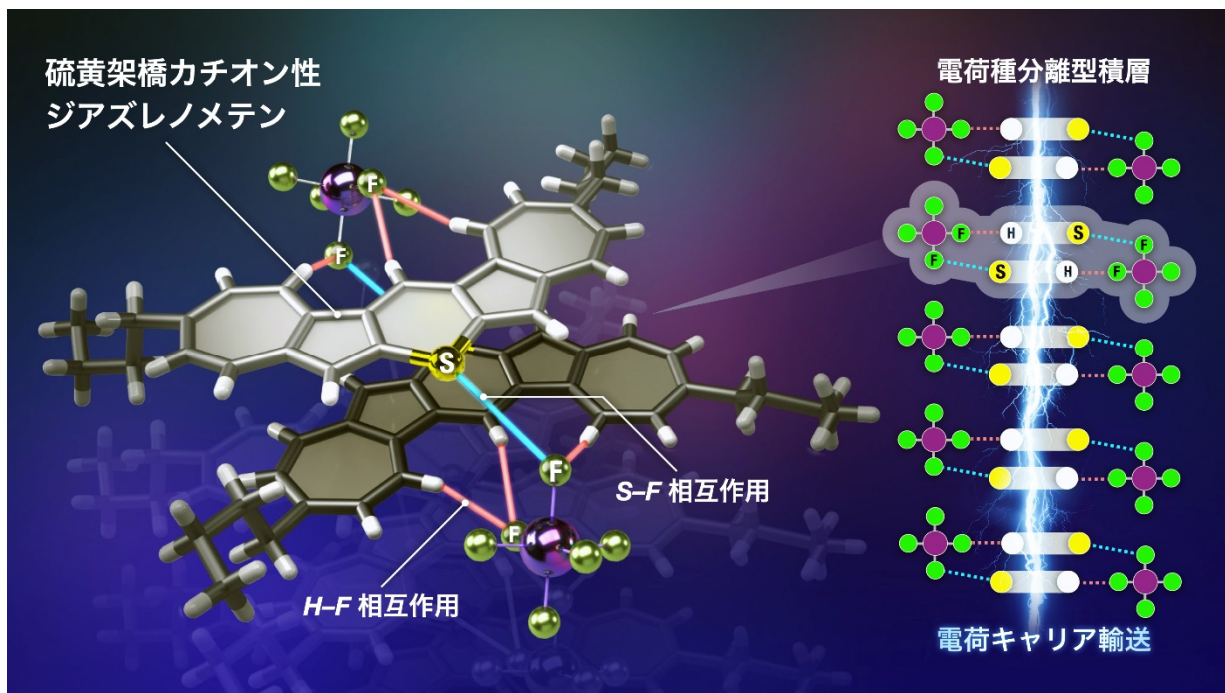
- ・カチオン^{注1)}性 π 共役分子^{注2)}の秩序構造の制御が、エレクトロニクス材料^{注3)}を開発する上での新たな戦略となることを実証した。
- ・非ベンゼノイド芳香族^{注4)}であるアズレン^{注5)}の組み込みと、硫黄原子による分子骨格の平面固定化が、カチオン性 π 共役分子の高度な安定化に重要であることを示した。
- ・アニオン^{注6)}種を適切に選択し、隣接するカチオン種との相対配置を固定することで、 π 骨格同士が大きく重なった電荷種分離型の積層構造^{注7)}の形成を実現した。
- ・形成した積層体が高い電荷キャリア^{注8)}輸送特性を発現することを、時間分解マイクロ波分光^{注9)}と電気伝導度の測定により明らかにした。

【研究概要】

名古屋大学大学院理学研究科の村井 征史 准教授とトランスフォーマティブ生命分子研究所(WPI-ITbM^{*1})・学際統合物質科学研究機構(IRCCS^{*2})の山口 茂弘 教授、京都大学大学院工学研究科の関 修平 教授らの研究グループは、電荷種分離型の積層構造の形成を伴い、高い電荷キャリア輸送特性を発現するカチオン性 π 共役分子の開発に成功しました。

π 共役化合物は秩序構造の形成により、特異な光学特性や電荷輸送特性を発現するため、エレクトロニクス材料をはじめ、様々な分野で応用されています。本研究では、非ベンゼノイド芳香族であるアズレンの導入と、硫黄架橋による平面固定化を組み合わせることで、正電荷を帯びた π 電子系を大きく安定化できること、そして対アニオンの選択により、それらを電荷種分離型に積層できることを見出しました。対アニオンに含まれるフッ素原子が、カチオン種の水素および硫黄原子と静電相互作用することが、この特異な積層構造を形成するための鍵でした。また、時間分解マイクロ波分光と電気伝導度の測定により、柱(カラム)状に積層したこのカチオン性分子を介し、高い電荷キャリア輸送特性が発現することを明らかにしました。本研究成果は、イオン性 π 共役化合物をエレクトロニクス材料として応用する上での、新たな戦略として期待されます。

本研究成果は、2024年8月2日(日本時間18時)付米国科学誌「Journal of the American Chemical Society」オンライン版に掲載されました。



【研究背景と内容】

π 共役化合物は、分子間相互作用の制御により、凝集状態において秩序構造を形成し、その構造を反映した光学特性や電荷輸送特性を発現するため、エレクトロニクス材料を中心に広く利用されています。電荷をもった π 共役分子は、カチオン種とアニオン種のユニットを、それぞれ別々にデザインできるため、この秩序構造を形成する上でのモチーフとして適していると考えられます。

しかし、実際には、同種の電荷を有するユニット間には静電反発が、そして異種の電荷を有するユニット間には静電引力がそれぞれ働くため、電荷を帯びた π 共役化合物は、カチオン種とアニオン種が交互に積層した構造を形成することがほとんどでした(図 1a)。

このような電荷種が交互に積層した構造体では、電荷キャリア輸送材料として応用する際に、輸送対象となる電荷がその逆の電荷をもつ積層ユニットによって捕捉されてしまうため、電荷移動度が低くなってしまいます。

この問題を解決するためには、同種の電荷ユニットの配列からなる電荷種分離型の積層構造(図 1b)を与えるイオン性 π 共役化合物群の創製、およびそれをデザインするための新戦略の提案が必要とされていました。

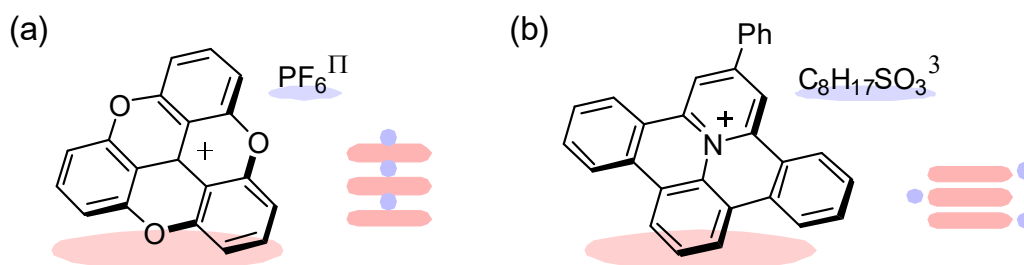


図 1. (a) 電荷種交互積層体および(b)電荷種分離積層体の例

本研究では、炭素カチオンに、非ベンゼノイド芳香族のアズレンを連結し、さらに硫黄原子で架橋することで、平面固定したカチオン性ジアズレノメテンの合成を達成しました(図

2a)。この分子は、形式的には、かさ高い置換基による立体保護がない第二級カルボカチオン種でありながら、pH 10 の塩基性条件下においても、高い安定性を示しました。単結晶 X 線構造解析および密度汎関数理論に基づく量子化学計算の結果、正電荷が硫黄を含む π 共役骨格全体で高度に非局在化^{注 10)}されることにより、この特異な安定性が発現することが明らかになりました。これは、アズレン環を構造異性体であるナフタレン環に置き換えた類縁体では、正電荷が大きく局在化することと対照的な特性です。

これらの結果から、双性イオン^{注 11)}型の共鳴の寄与をもつアズレンを組み込み、カチオン性 π 電子系を安定化する戦略の有用性が示されました。

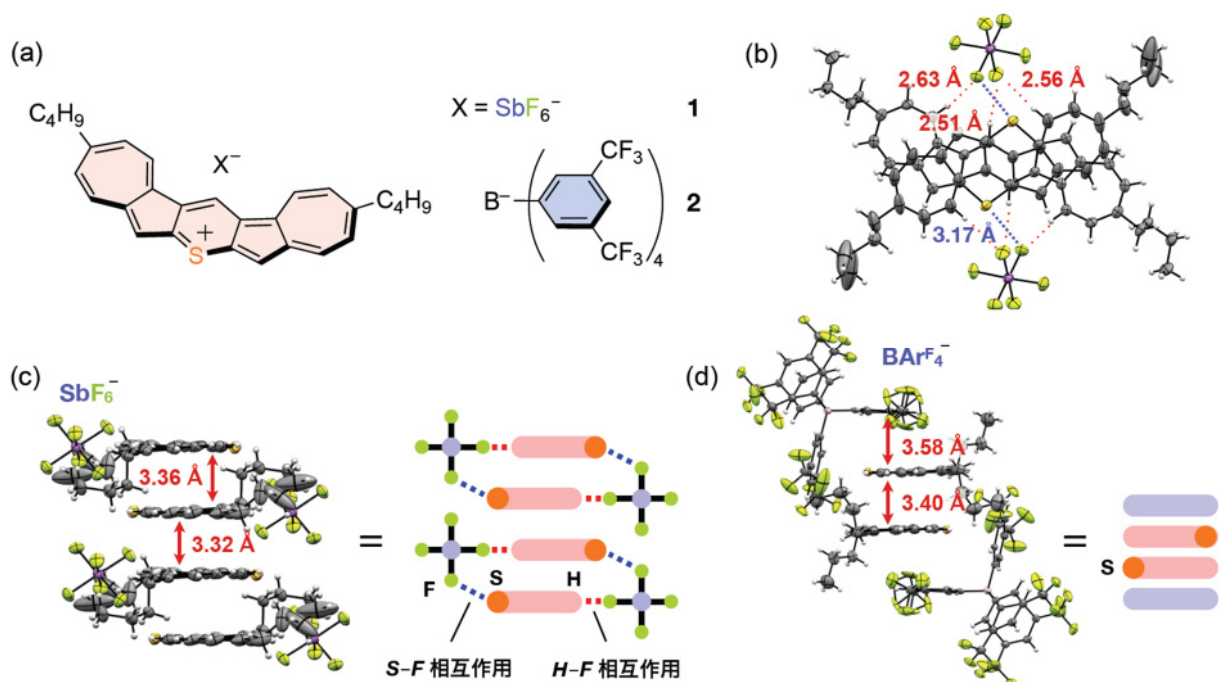


図 2. (a)カチオン性ジアズレノメテン 1 と 2 の構造、(b)隣接する二分子が大きく重なった結晶状態における 1 の構造、(c)1 および(d)2 の結晶構造と積層モチーフ(Ar^F = 3,5-(CF₃)₂C₆H₃)

また、対アニオンとしてヘキサフルオロアンチモネート(SbF₆⁻)を有する 1 が、結晶状態において、隣接するカチオン種同士が大きく重なった積層体を形成することを見いだしました(図 2b)。これは、SbF₆⁻に含まれるフッ素原子が、2つのアズレン環と中央のメチン部位からなる湾の内側の水素原子、および隣接するカチオン種に含まれる硫黄原子と静電相互作用し、それぞれの相対配置を固定するためです(図 2c)。アズレンが 5 員環と 7 員環から構成されることで、分子が湾曲構造をとる結果、このような特異な電荷種分離型の積層構造が形成されました。

一方、対アニオンとしてホウ素を含む B[3,5-(CF₃)₂C₆H₃]₄⁻を有する 2 は、このような静電相互作用を形成できないため、結晶状態において、カチオン種とアニオン種が交互に配列した従来の交互積層型の構造体を形成しました(図 2d)。エネルギー分割解析^{注 12)}の結果、隣接する π 共役骨格間において働く分散力^{注 13)}に基づく安定化効果が、静電反発に由来する不安定化の寄与を打ち消すことで、電荷種分離型の積層構造が形成されていることが示唆されました。

このように、アズレン環を導入し、 π 共役骨格を湾曲させること、そして対アニオンを適切に選択することで、結晶状態において、電荷種分離型の積層体を選択的に形成できることを明らかにしました。

さらに、時間分解マイクロ波分光(TRMC)と電気伝導度の測定により、結晶状態における 1 が $1.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に達する高い移動度を示すことを明らかにしました。対照的に、電荷種が交互に積層する 2 では、TRMC 測定において弱い信号しか検出されず、移動度の定量化はできませんでした。

これにより、カチオン性 π 共役化合物が電荷種ごとにカラム状に積層することで、実際に高い電荷輸送特性が発現することを実証できました。また、生じるキャリアが対アニオンによる遮蔽を受けながら再結合する、イオン性 π 電子系に特有な電荷伝導プロセスを解明することにも成功しました。

【成果の意義】

イオン性 π 電子系がもつ潜在的な物性や機能を最大限に引き出すためには、電荷を帯びた安定な π 共役骨格の創出とともに、凝集状態における分子配向の制御が重要となります。今回の成果の意義は、アズレン環の導入と硫黄原子による骨格の平面固定が、安定化と電荷種分離型の積層体を形成する上での戦略として、有効であると示したことにあります。非ベンゼノイド芳香族であるアズレンと硫黄の共鳴効果を利用することで、正電荷を効果的に分散したことが、この発見の鍵でした。この特異な分離積層体の形成により、高い電荷キャリア移動度が発現するとともに、電荷伝導プロセスにおける新たな知見を得ることにも成功しました。

【付記】

本研究は、日本学術振興会科学研究費助成事業 学術変革領域研究(A)「高密度共役の科学」(23H04023)、国際共同研究加速基金「動的元素効果デザインによる未踏分子機能の探求」(22K21346)、および科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業 CREST「励起ダイナミクス制御に基づく光機能性ヘテロ π 電子系の創製」(JPMJCR21O5)の支援のもとで行われたものです。

【用語説明】

注 1) カチオン:

正電荷をもつ化学種。この内、炭素原子上に正電荷をもつ化学種を特にカルボカチオンとよぶ。

注 2) π 共役分子:

二重結合や三重結合などの不飽和結合と単結合の繰り返しが続いた構造をもつ分子。

注 3) エレクトロニクス材料:

光と電子の挙動に基づく電子工学分野の技術を用いて開発される材料。有機分子を用いたものでは、有機発光ダイオードや有機レーザーなどが挙げられ、計測、医

学、エネルギー関連分野、情報関連分野への応用が期待される。

注 4) 非ベンゼノイド芳香族:

ベンゼン環をもたない環状分子の中で、芳香族性をもつものの総称。

注 5) アズレン:

7 員環と 5 員環が縮環した構造をもつ分子。濃青色を呈する分子であり、生理活性をもつなど、構造異性体にあたる 2 つの 6 員環が縮環したナフタレンとは大きく異なる性質をもっている。

注 6) アニオン:

負電荷をもつ化学種。

注 7) 電荷種分離型の積層構造:

同種の電荷を有するユニットがカラム状に配列した構造。

注 8) 電荷キャリア:

電子や正孔などの電荷輸送の役割を担う粒子。

注 9) 時間分解マイクロ波分光:

マイクロ波の照射により、非接触・非破壊的に試料の電荷移動度を評価する手法。

注 10) 非局在化:

π 共役化合物において、電子が1つの結合上に局在せず、共役骨格全体に分散して広がること。非局在化により電荷の空間分布が広がることで、電子の運動エネルギーが低下する結果、化合物の安定性が向上する。

注 11) 双性イオン:

分子内に正電荷と負電荷の両方をもつ化学種。

注 12) エネルギー分割解析:

量子化学計算で得られる全エネルギーを、静電相互作用や交換反発、電荷移動相互作用などの成分に分割して解析する手法。

注 13) 分散力:

2 つの分子や原子が近接する際に生じる双極子と誘起双極子の間で働く静電引力。

【論文情報】

雑誌名: Journal of the American Chemical Society

論文タイトル: Sulfur-Bridged Cationic Diazulenomethenes: Formation of Charge-Segregated Assembly with High Charge-Carrier Mobility
(硫黄で架橋したカチオン性ジアズレノメテン: 電荷種分離型の積層構造の形成に伴う高い電荷キャリア輸送能の発現)

著者: 高橋 聡史(名古屋大学)、村井 征史*(名古屋大学)、服部 優佑(京都大学)、関修平*(京都大学)、柳井 毅(名古屋大学)、山口 茂弘*(名古屋大学) (*は責任著者)

DOI: 10.1021/jacs.4c07122

URL: <https://doi.org/10.1021/jacs.4c07122>

※1【WPI-ITbM について】(<http://www.itbm.nagoya-u.ac.jp>)

名古屋大学トランスフォーメティブ生命分子研究所(ITbM)は、2012年に文部科学省

の世界トップレベル研究拠点プログラム(WPI)の1つとして採択されました。

WPI-ITbM では、精緻にデザインされた機能をもつ分子(化合物)を用いて、これまで明らかにされていなかった生命機能の解明を目指すと共に、化学者と生物学者が隣り合わせになって融合研究をおこなうミックス・ラボ、ミックス・オフィスで化学と生物学の融合領域研究を展開しています。「ミックス」をキーワードに、人々の思考、生活、行動を劇的に変えるトランスフォーマティブ分子の発見と開発をおこない、社会が直面する環境問題、食料問題、医療技術の発展といったさまざまな課題に取り組んでいます。これまで10年間の取り組みが高く評価され、世界トップレベルの極めて高い研究水準と優れた研究環境にある研究拠点「WPI アカデミー」のメンバーに認定されました。

※2【IRCCS について】(<http://irccs.nagoya-u.ac.jp>)

学際統合物質科学研究機構(IRCCS)は、名古屋大学、北海道大学触媒科学研究所、京都大学化学研究所附属元素科学国際研究センター、九州大学先導物質化学研究所の4大学がコアとなり、単なる研究所連携を越えた組織として、2022年に名古屋大学に設置されました。物質創製化学分野の融合フロンティアの開拓に挑むとともに、国際・異分野・地域・産学官の連携を強力に進める場を構築することにより、当該分野の世界的トップ拠点の形成を目指しています。触媒、バイオ機能、マテリアルを中心とした新分野創出の潮流を生むとともに、持続可能社会の進歩に貢献する科学研究を展開することを目的としています。