

次世代有機エレクトロニクスを担う π 電子系材料を求めて

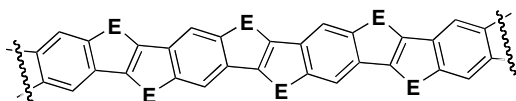
名古屋大学大学院理学研究科 山口茂弘

1. はじめに

有機分子の光物性や電子物性に焦点を当てた研究において主役となるのは、炭素-炭素不飽和結合がつながった π 電子系化合物である。特に、近年の有機 EL ディスプレイや有機トランジスタ、有機太陽電池などに代表される有機エレクトロニクス分野の急速な発展にも後押しされ、新たな π 電子系物質の創製の重要性は益々高まっている。基礎科学の視点から新奇な結合・構造をもつ分子を設計し、その合成と物性の理解を進める化学と、応用を視野に入れ、より物性の追究に重点を置いた物質創製の両方からのアプローチが必要である。この観点において、シーズの宝庫となるのが典型元素化学である。ここでいう典型元素とは 13 族から 16 族までの元素を指すこととする。個々の元素の特徴を生かした分子設計により、従来の炭素を中心とする有機化学では実現できない電子構造、分子(固体)構造をもつ分子系の構築が可能である[1]。特に、典型元素の特徴として注目し値するのが「典型元素と π 共役系との特異な軌道相互作用」、「多様な配位数/価数」、「特異な構造特性」の三つであろう。我々はこれまで、これらの特性を生かした分子設計により数々の機能分子の創製を行い、典型元素の使い方を提案してきた。例えば、5員環共役ジエン骨格にケイ素を組み込んだシロール(シラシクロペンタジエン)環は、ケイ素上の二つの環外 σ 結合とジエン骨格との間の $\sigma^*-\pi^*$ 共役により低い最低空軌道(LUMO)をもつ[2]。この特性を反映して、シロール環を基本骨格として含む π 電子系が n 型半導体材料として高い性能をもつことをこれまで示してきた[3]。本講演では、最近の我々の化学の進展を中心に、新たな π 電子系の分子設計の考え方、新反応の開発、物性評価について述べる。

2. 典型元素架橋オリゴ(*p*-フェニレンビニレン)の分子設計

有機エレクトロニクス分野に発展をもたらす物質創製とはいったいどんなものだろうか。我々が目指したのは、この分野の基幹材料となりうる π 電子系分子の創出である。そのような化合物としてはシンプルであればあるほどよく、かつ、素性の良い骨格をもつ分子であることが必要である。一つの候補として注目したのが、典型元素を組み込んだラダー型 π 電子系である典型元素架橋型オリゴ(*p*-フェニレンビニレン)である。ポリ(*p*-フェニレンビニレン)



典型元素架橋オリゴ(*p*-フェニレンビニレン)

は最も広く用いられている π 共役高分子の一つである。これを架橋構造により完全に平面に固定することにより、 π 共役が最も有効に作用する系を創り出すことができる。さらに、この架橋構造を、典型元素を組み込んだ5員環縮環構造により実現することで、典型元素との軌道相互作用を反映して多様な電子構造をもつ分子群が構築できるものと考えた。また、平面性の高い骨格と典型元素上の置換基の立体的かさ高さを巧く生かすことにより、結晶、薄膜などの固体状態での構造を制御し、分子間相互作用の制御が可能になるものと考えた[4]。

3. 分子内二重環化反応を基盤とした合成展開

この化学を展開する上でまず課題となるのが、架橋型オリゴ(*p*-フェニレンビニレン)骨格をいかに効率的につくるかである。その合成法として我々が注目したのは、(*o*-置換フェニル)アセチレンからの 5-*endo* 環化である。これはインドールやベンゾフラン、ベンゾチオフェンといったベンゾヘテロールの基本的な骨格形成法であり、これまで多くの反応が開発されてきている。この基質をビス(*o*-置換フェニル)アセチレンに置き換え、分子内二重環化反応に展開することにより、 π 共役骨格がより拡張されたラダー型 π 電子系の創製が可能になると考えた(Figure 1)。我々は、このプロトタイプとなる還元的分子内二重環化反応を開発し、ケイ素架橋スチルベンの合成を達成した(Scheme 1)[5]。これは、ビス(*o*-シリルフェニル)アセチレン **1** を一電子還元剤であるリチウムナフタレニドと反応させると、形式的にアセチレン部位の 2 電子還元が進行し、生成するジアニオンがケイ素上を求核的に攻撃し、二重に環化が進行し生成物 **2** を与えるという反応である。この反応をさらに発展させることにより、環が 13 個 (全長 2.9 nm) までつながった架橋オリゴ(*p*-フェニレンビニレン)類の合成をこれまでに達成している[6]。以下では、ビス(オルト置換フェニル)アセチレンからの「二重環化」を反応の基本様式として用いて最近展開している一連の架橋 π 電子系の化学について述べる。

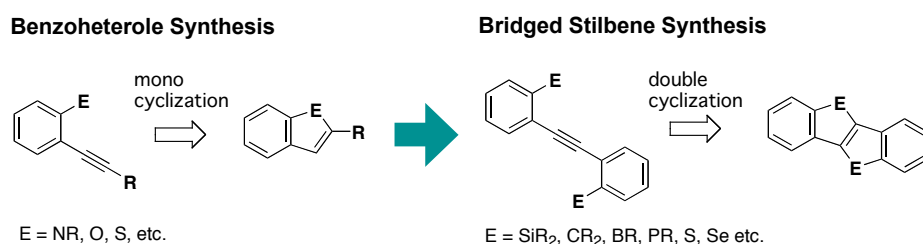
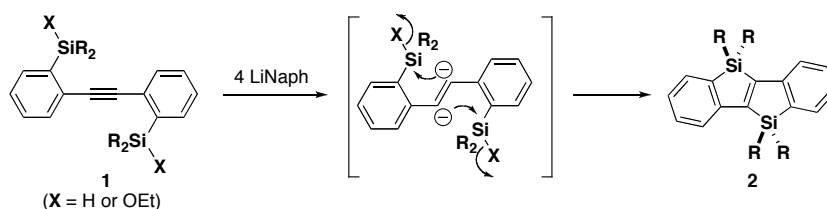


Figure 1. Concept of Synthetic Methodology: From Mono-cyclization to Double Cyclization

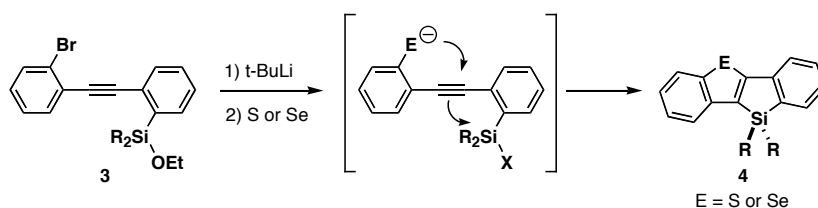


Scheme 1. Intramolecular Reductive Double Cyclization

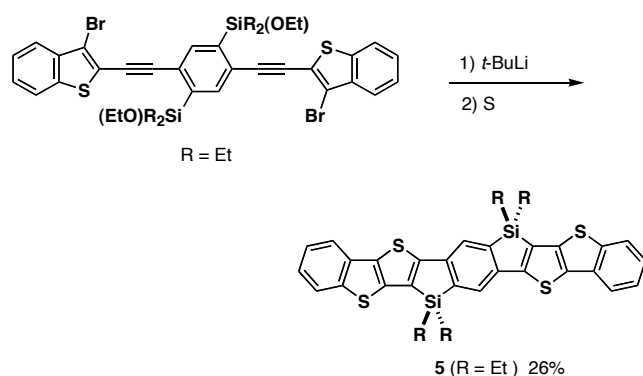
■ケイ素・硫黄架橋オリゴ(*p*-フェニレンビニレン)類の合成

架橋部位に複数の種類の元素を導入することにより、より特徴ある π 電子系ができるものと考えた。そこでまず、二種類の典型元素として、14 族ケイ素および 16 族硫黄 (あるいはセレン) で架橋したオリゴ(*p*-フェニレンビニレン)類の合成について検討した[7]。二種類の元素を導入するには、上述の対称的に進行する還元型の環化反応では難しい。種々の検討の結果、(シリルフェニル)(ハロフェニル)アセチレン **3** を原料に用いたドミノ型環化反応が有効であることを見いだした(Scheme 2)。 **3** をリチオ化し、続いて硫黄 (またはセレン) と反応させることにより、良好な収率で生成物 **4** を得ることができる。この方法を適当な基質に適用することにより環が 9 個つながった **5** も合成できた(Scheme 3)。この化合物は結晶状態において特徴的な構造をもつ (Figure 2)。ケイ素上の置換基がガイドの役割を果たし、分子の長軸方向にスリップした J 会合体様の face-to-face 型 π スタッキング構造をとる。このよう

な構造の制御が電荷移動特性にどう影響を与えるのか現在検討中である。また、この骨格のチオフェン環を部分的に酸化してチオフェン-S,S-ジオキシドに変換することにより、電子供与性の高い p 型半導体特性の性質から、電子受容性の n 型半導体特性へと変化させることができることも示した。さらには、チオフェン-S,S-ジオキシド体は母体のものに比べ更に強い蛍光を発することも明らかにしている。



Scheme 2. Intramolecular Nucleophilic Domino Cyclization



Scheme 3. Synthesis of Extended Si,S-Containing Ladder pi-System

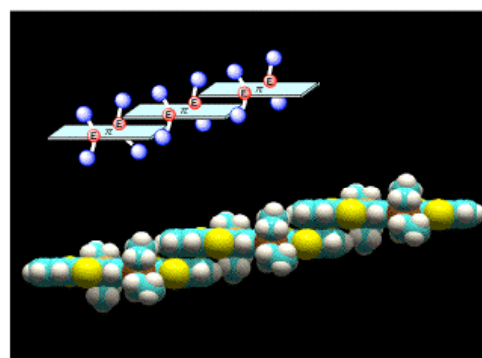
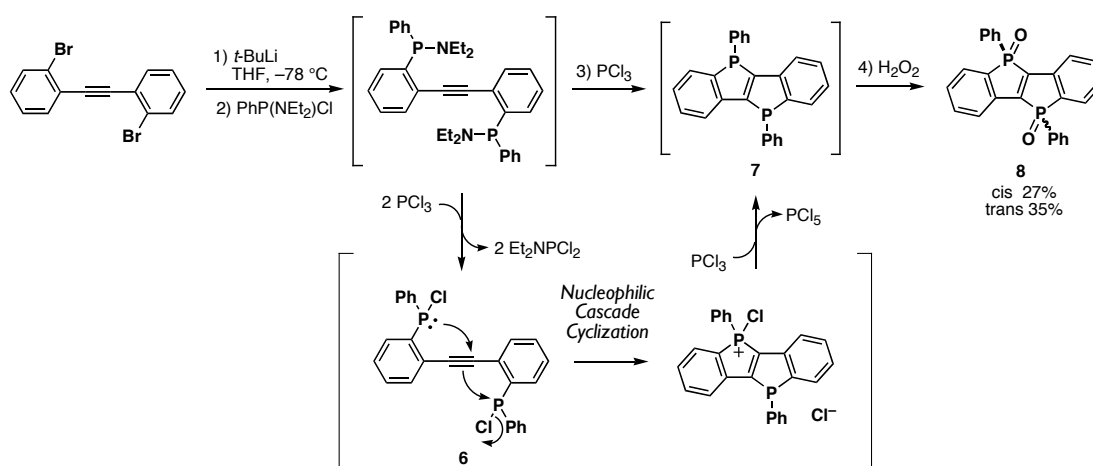


Figure 2. Crystal packing of compound 5.

■ リン架橋スチルベンの合成

元素の電子的特性が巧く反映された π 電子系の創出という観点から、次に取り組んだのが 15 族元素であるリンの導入である。リンの最も重要な特徴の一つは非共有電子対の存在であり、酸化反応、ルイス酸との錯形成、遷移金属への配位といった多様な化学修飾が可能である。各々の修飾により π 電子系の電子構造を自在に修飾することができる。この中でも特に、得られる化合物の電子構造の面白さと安定性の両面からホスフィンオキド (P=O) に注目し、スチルベン骨格を 2 つのホスホリル基 ((P=O)R) で架橋したホスホリル架橋スチルベン **8** を新たな標的化合物として設計した。種々の検討の結果、このラダー型含リン π 電子系の効率的合成法として、ビス(ホスファニルフェニル)アセチレン類の分子内ドミノ環化反応を見いだした(Scheme 4)[8]。ビス(*o*-プロモフェニル)アセチレンから出発し、ジリチオ化に続くクロロアミノホスフィンとの反応、それに続く PCl_3 を用いた塩素化、そして過酸を用いた酸化の 4 段階の反応を one pot で行うという反応である。ビス(クロロホスファニル)中間体 **7** において、2 つの同じホスファニル基のうちの一つが求核剤として、他方が求電子剤として働くことにより、求核的ドミノ型二重環化が進行するという機構でこの反応は理解でき、リンならではの反応様式といえる。

得られる化合物は、リン部位を 2 つもつことで、これまでに報告されている含リン π 電子系の中でも特に興味深い物性をもつ(Figure 3)。化合物 **8** には、シス体とトランス体の 2 つの異性体が存在するが、両者は極性が異なるためカラムクロマトグラフィによって簡単に分離することができる。特にシス体は、 π 平面の垂直方向に配向した大きな双極子モーメントを



Scheme 4. One-Pot Synthesis of Bis(phosphoryl)-Bridged Stilbene Based on the Nucleophilic Domino Cyclization

もつことが注目になる。これは他の共役骨格では実現が難しい特性である。また、シス体はキラルであり、キラルカラムを用いた HPLC により光学的に純粋なエナンチオマーを得ることができる。特徴的な極性をもつキラル構成単位としての利用が期待できる。もう一つの特徴として強い蛍光が挙げられる。シス体、トランス体の立体化学に関係なく、ともに極めて強い青色蛍光を示し、トランス体の場合、発光波長は 480 nm、蛍光量子収率は 0.98 であった。これはスチルベン骨格をメチレン鎖で架橋した炭素類縁体(5,5,10,10-テトラメチル-5,10-ジヒドロインデノ[2,1-a]インデン)の発光波長(約 370 nm)と比べて 110 nm も長波長の値である。さらに、**8**の蛍光寿命は 15.7 ns とラダー型 π 電子系としては極めて長い値であり、この蛍光寿命と量子収率から見積もった放射失活速度定数 k_r は $6.2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ とかなり小さいことがわかった。ホスホリル基の導入により極めて特異な光物性が実現しているといえる。また、この分子の電気化学特性を評価したところ、トランス体の場合、-1.67 V に可逆な第一還元波が観測された。メチレン鎖架橋スチルベンの還元電位(-3.17 V)と比較して 1.5 V も正の値であり、強い電子求引基であるホスホリル基の導入により高い電子受容性を付与することができたといえる。電子輸送性材料の基本骨格として期待できる。

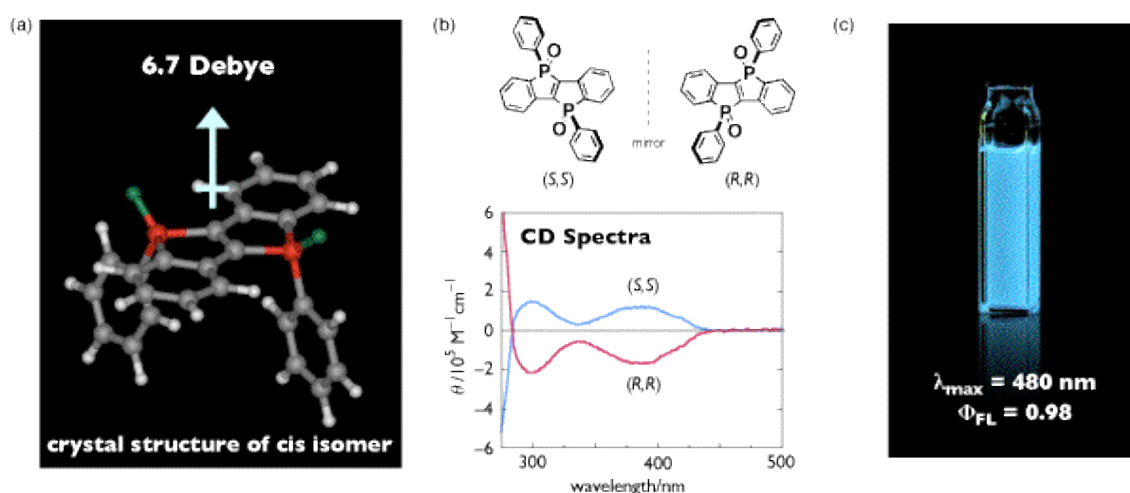
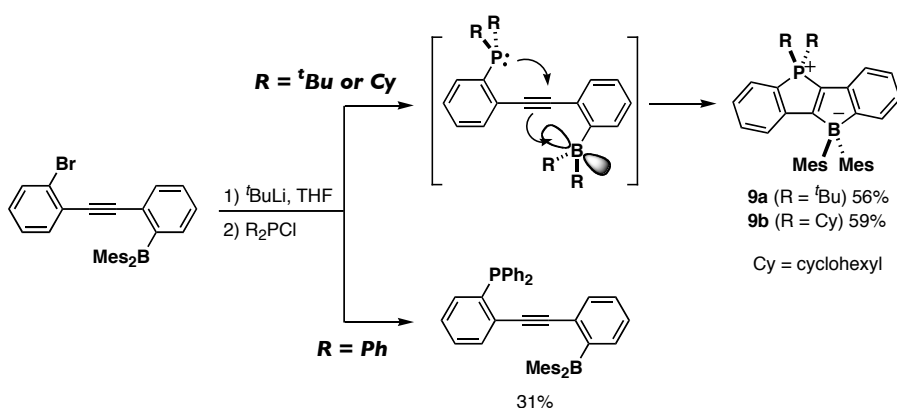


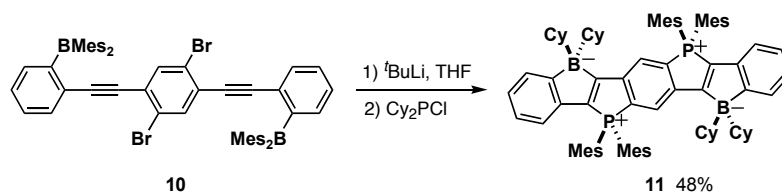
Figure 3. Characteristic features of bis(phosphoryl)-bridged Stilbenes: (a) large dipole moment perpendicular to pi skeleton, (b) CD spectra of (S,S)- and (R,R)-cis forms separated by chiral HPLC, and (c) intense blue fluorescence with quantum yield of 0.98.

■ホスホニウム・ボラート架橋スチルベンの合成

上述のビスホスホリル架橋スチルベンの合成における鍵反応は、リンの求核的攻撃による環化である。この場合、求電子剤となる置換基が同じホスファニル基であるために、得られる生成物はビスホスホリル架橋体であった。この求電子性置換基をホスファニル基からボリル基にかえることにより、15族リンと13族ホウ素を架橋部位にもつスチルベン誘導体の合成を達成した[9]。この反応は、ホスファニル基の求核性に大きく依存する。ジフェニルホスファニル基の場合には環化は進行しないのに対し、ジアルキルホスファニル基の場合にはドミノ型二重環化が進行し、分子内にホスホニウムとボラートという双極性構造をもつ架橋スチルベン **9** を与える(Scheme 5)。この反応は容易であり、かつ、一般性も高い。例えば、2つのアセチレン部位をもつ基質 **10** を原料に用いることにより、 B^-, P^+, P^+, B^- 架橋構造をもつジスチリルベンゼン **11** も容易に得ることができた(Scheme 6)。これらの化合物は空気や水にも安定な化合物であった。



Scheme 5. Spontaneous Nucleophilic Domino Cyclization for Phosphonium, Borate-Bridged Stilbenes



Scheme 6. Synthesis of Phosphonium, Borate-Bridged Distyrylbenzene

ホスホニウム・ボラート架橋スチルベンにおいて、双極性構造は電子構造に大きく影響を与える。形式負電荷をもつボラート構造は π 共役骨格を電子豊富にし、また、形式正電荷をもつホスホニウム構造は強い電子求引性置換基として作用する。この特性を反映して、スチルベン骨格は大きな双極子モーメントをもつとともに、高いHOMOレベルと低いLUMOレベルを併せもつ特異な電子構造をもつ(Figure 4)。これは上述のホスホリル架橋体が電子受容性に富んだ π 電子系であったのと対照的である。この電子構造を反映して長波長領域での強い蛍光などの特異な光物性を示すことを明らかにした。例えば、ジスチリルベンゼン誘導体 **11** は強い赤橙色の蛍光を示し、その極大波長は614 nmであり、すでに合成しているケイ素・炭素架橋体 **12** と比べ171 nmも長波長の値である(Figure 5)。オリゴ(フェニレンビニレン)骨格の電子構造修飾という観点では、いわば究極の骨格ができたのではないかと考えている。

4. おわりに

冒頭でも問うたが、有機エレクトロニクス分野に発展をもたらす物質創製とはいったいど

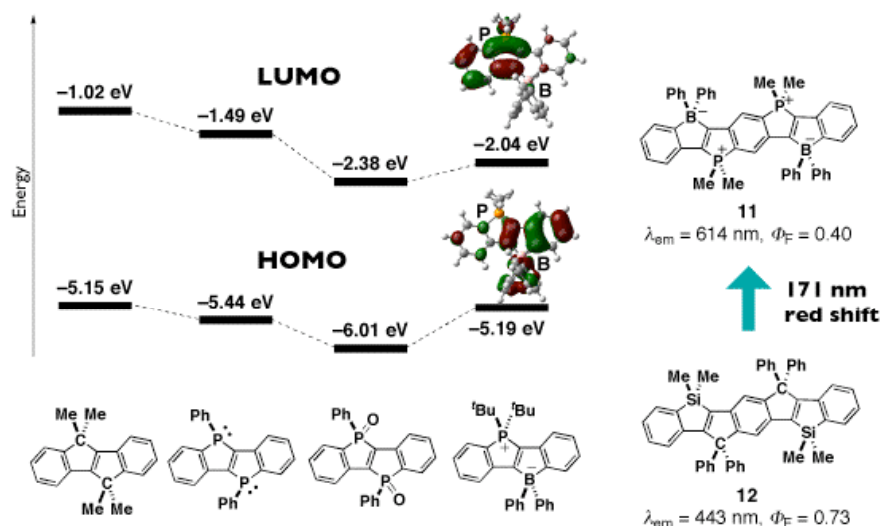


Figure 4. Comparison in Electronic Structures among a Series of Bridged Stilbenes (B3LYP/6-31G(d) level).

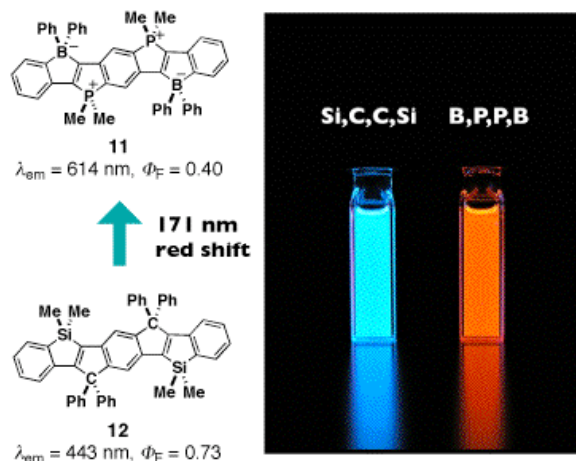


Figure 5. Comparison in fluorescence between B,P,P,B- and Si,C,C,Si-bridged distyrylbenzenes in THF.

んなものだろうか。我々が考える答えは、できる限り素性の良い骨格を基本構造にもち、かつ、著しく変わった電子構造をもつ材料、あるいは、極めて安定性に優れた材料である。前者の観点より、ラダー型オリゴ（フェニレンビニレン）を基本骨格に設定し、その電子構造を典型元素で修飾することを行ってきた。リンやホウ素といった元素を用いることにより、狙い通り、従来の有機化学では達成できないような特異な電子構造をもつ π 電子系をいくつか合成することができるようになってきた。ただ、後者の安定性という観点では、典型元素の導入は常に問題となるのも事実である。C-C結合やC-H結合などの結合エネルギーの大きな結合に比べ、高周期元素を含む結合はどうしても熱的に弱くなる。真に優れた機能分子の創出には、この点を上手く補いつつ、より元素の個性を引き出した分子設計が必要である。さらにこのアプローチを推し進め、より秀逸な機能分子の創製を達成したい。

参考文献

- [1] S. Yamaguchi and K. Tamao, *Chem. Lett. (Highlight Review)*, **34**, 2 (2005).
- [2] S. Yamaguchi and K. Tamao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 2327 (1996).
- [3] M. Uchida, T. Izumizawa, T. Nakano, S. Yamaguchi, K. Tamao, K. Furukawa, *Chem. Mater.*, **13**, 268 (2001). K. Tamao, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11974 (1996).
- [4] S. Yamaguchi, C. Xu, and T. Okamoto, *Pure Appl. Chem.*, **78**, 721 (2006).
- [5] S. Yamaguchi, C. Xu, and K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 13662 (2003)
- [6] C. Xu, A. Wakamiya, and S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 1638 (2005).
- [7] K. Mouri, A. Wakamiya, H. Yamada, T. Kajiwara, and S. Yamaguchi, *Org. Lett.*, **9**, 93-96 (2007).
- [8] A. Fukazawa, M. Hara, T. Okamoto, E.-C. Son, C. Xu, K. Tamao, S. Yamaguchi, *Org. Lett.*, **10**, 913-916 (2008).
- [9] A. Fukazawa, H. Yamada, S. Yamaguchi, submitted.