

第3周期典型元素の特性を生かした 新奇 π 電子系の創製と機能開拓

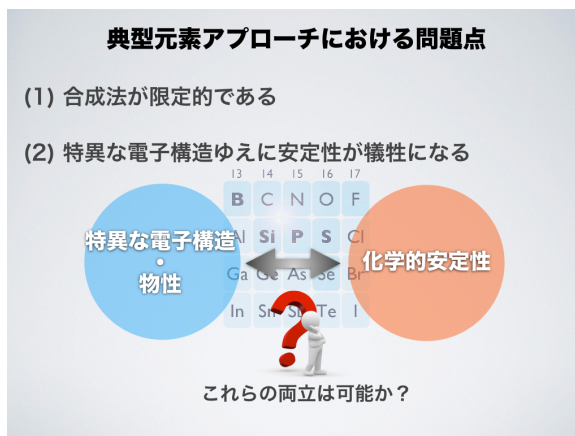
京都大学 高等研究院物質-細胞統合システム拠点

深澤 愛子

1. はじめに

π 電子系は有機化合物の光・電子機能を追求する上で必要不可欠な存在である。真に優れた物性をもつ新たな π 電子系の創出は、基礎学術としての重要性はもとより、次世代エレクトロニクスや光技術の飛躍的な発展に直結する可能性をもつ。これに対する最も有効なアプローチの一つとして、 π 電子系に典型元素を組み込む方法が挙げられる。 π 電子系と B, Si, P, S などの典型元素を適切に組み合わせることで、従来の有機化合物では実現困難な物性が実現できる例がこの四半世紀の間に次々と示され、現在国内外の数多くの研究グループが参入して研究競争が繰り広げられている。しかしながら、この化学には決定的なジレンマが存在する。合成法が限定的であること、そして炭素と典型元素の結合の弱さに起因した熱安定性や化学的安定性の乏しさである。

このような背景のもと我々は、上述の問題への解決策を提示し、物質科学の発展を先導する機能性分子の創出することを目的に、独自の分子設計により多彩な π 電子系の創製に取り組んできた。中でも、特異な電子構造の実現と高い安定性の両立という観点で、第3周期元素リンおよび硫黄にこだわり、その特性を引き出し分子機能に結びつけるための幾つかの分子設計概念を提案してきた。本講演では、一連の研究における分子設計の考え方を説明した上で、時間の都合上、特に硫黄の特性に着目した物質創製について焦点を当ててお話ししたい。



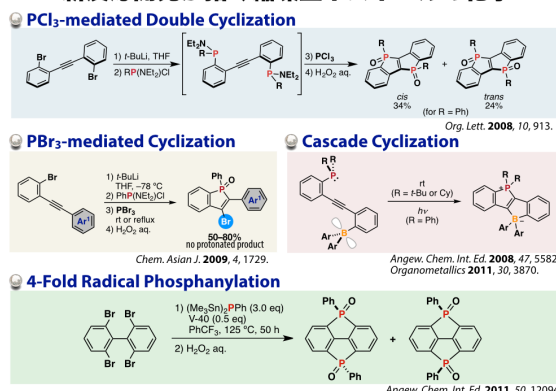
2. リンを鍵とする機能性 π 電子系の化学の開拓¹⁻⁸

リンを含む π 電子系は、高周期元素特有の軌道相互作用により低いLUMOをもつことに加え、リン上の非共有電子対の化学修飾により、電子構造を大幅に変えることができる。中でも我々は、リンを酸化して強い電子求引基であるホスホリル基 ($P=O$) に変換することで著しく低いLUMOと高い化学的安定性が実現できることに着目し、ホスフィンオキシドを鍵骨格とする π 電子系の開発に取り組んだ。第一に、独自の反応開発を基に種々の縮環型ホスホールオキシドの合成を達成し、合成法が乏しいために構造の多様性が限られていたこの化学に新たな扉を開いた^{1,2}。これらのホスホールオキシドは、優れた熱および化学的安定性のみなら

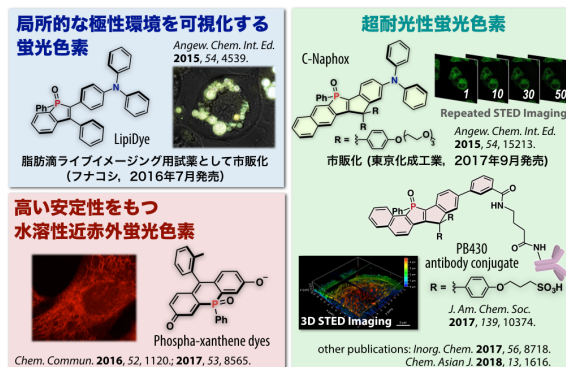
ず、高い電子受容性や特異な発光特性を備えており、アモルファス電子輸送材料や発光性材料、二光子吸収材料の基本骨格としての高い潜在性をもつ。

特に最近では、上述のホスホールオキシドの特徴を生かして従来の古典的な蛍光色素とは大きく異なる発光特性をもつ新たな蛍光プローブ色素の開発に取り組んだ。第一に、ベンゾホスホールオキシドを基本骨格にもつ D-A 型 π 電子系が、顕著な蛍光ソルバトクロミズムを示すだけでなく、極性溶媒中でも極めて高い蛍光量子収率を維持するという特徴を見だし、細胞内の局所的な極性を可視化する蛍光プローブとしての有用性を示した³。また、2-アリールベンゾホスホールオキシド骨格をさらなる架橋部位の導入により強固に固定化することで、極めて高い耐光性を獲得できることを見いだした。その程度は既存の蛍光イメージング用色素と比較しても突出して高く、超解像蛍光顕微鏡の一つである STED 顕微鏡を用いて従来困難であった繰り返し観察にも耐えることを明らかにしたほか⁴、液晶材料の局所的な分子配向の解明にも有用であることを示した⁵。さらに、これらの知見を他の色素骨格の設計に発展させ、代表的な蛍光色素フルオレセインの環内の酸素原子を P=O に置き換えることで、水溶性を犠牲にすることなく 150 nm にも及ぶ蛍光の長波長化による高効率赤色発光を達成でき、優れた耐光性も実現できることを示した⁶。他にも、ホスフィンオキシドの構造特性を生かした高発光性有機結晶の創製や⁷ ホスフィンスルフィド (P=S) の特性を生かした単一分子エレクトロニクス⁸などの多彩なアプローチにより、リンを含む π 電子系の科学に新たな地平を拓いた。

新反応開発が拓く縮環型ホスホールの化学



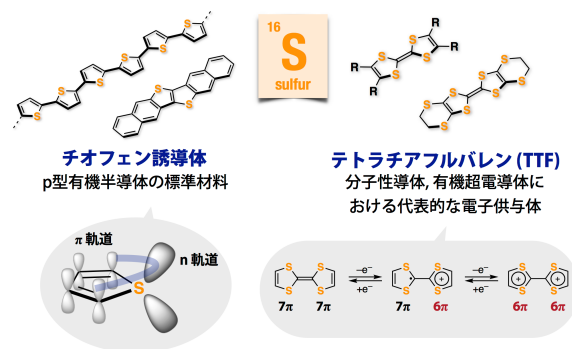
ホスフィンオキシドの特性を生かした 革新的蛍光プローブの創製



3. 硫黄を含む π 電子系の化学の新潮流

硫黄を含む π 電子系は、優れた物性と安定性の両立という観点で実は既に最も成功している化合物群である。チオフェンや TTF を始めとする含硫黄 π 電子系は優れた物性と高い熱・化学的安定性をあわせもち、p 型有機半導体や分子性導体の化学において既に中心的な役割を果たしている。一方で、これらの研究を「硫黄の使い方」という観点で俯瞰すると、硫黄の非共有電子対と π 電子系との軌道相互

π 電子系科学における「硫黄の使い方」



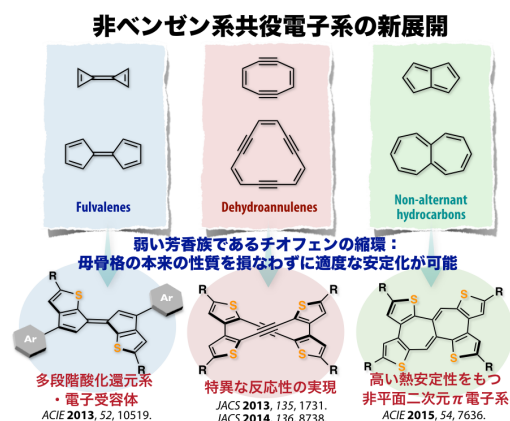
n- π 相互作用に基づく電子供与性：電子供与性 π 電子系への応用

作用 ($n-\pi$ 相互作用) に基づく分子設計が大半を占める。一方、有機硫黄化学の長い歴史の中ではそれ以外の様々な性質が明らかにされており、これらを π 電子系の分子設計に生かすことで、 π 電子系化学に大きな発展をもたらすことができると考えた。

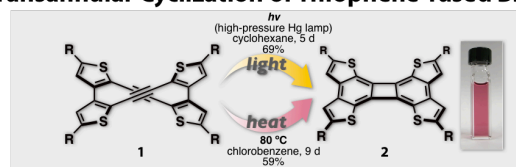
(1) チオフェンの芳香族性の低さを生かした非ベンゼン系共役電子系の新展開⁹⁻¹³

チオフェンは 6π 電子系であり、Hückel 芳香族性を示す安定な化合物である。これらは電子供与性に富む π 電子系の代表格として、 p 型半導体や発光性材料の基本骨格として広く用いられている。一方で、ベンゼンと比較するとチオフェンの芳香族性は著しく低い。この特徴を生かすことで、特徴的な電子構造や反応性をもつ π 電子系の創製が可能になるのではないかと考えた。その対象に選んだのは、非ベンゼン系共役電子系である。フルバレンやデヒドロアヌレン、非交互炭化水素などの非ベンゼン系共役電子系は、構造化化学の見地から興味深いだけでなく、酸化還元特性や光学特性の発現という観点から機能性材料の基本骨格としても魅力的である。一方で、その多くは室温でも容易に異性化や分子間反応を起こすため、安定な化合物として単離するためには何らかの安定化が必要である。代表的なアプローチはベンゼン環を縮環させる方法であるが、芳香族性の高いベンゼン環の性質が共鳴構造に大きく摂動を与えるため、母骨格の非ベンゼン系共役電子系の本来の特性は大きく損なわれてしまう。これに対して我々は、ベンゼンと比較して低い芳香族性をもつチオフェンを縮環部位にもちいることで、非ベンゼン系共役電子系の特性を極力維持したまま安定な化合物として取り出すことができるのではないかと考え、チオフェン縮環部位をもつ非ベンゼン系共役電子系の化学の開拓に取り組んできた¹⁻⁵。

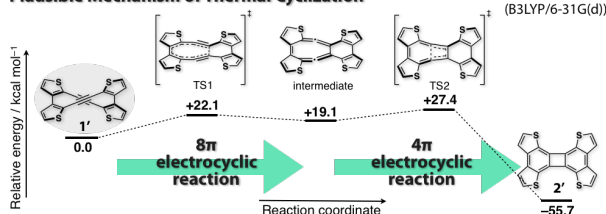
最も顕著な例の一つとして、デヒドロアヌレンの一種であるビスデヒドロ[12]アヌレン (BD12A) を挙げる。この化合物は 8 の字型にねじれた構造をもつため非芳香族に分類されるが、二つのアルキン部位が空間的に近接していることから、その反応性には古くから興味をもたれてきたが、無置換の BD12A は極めて反応活性であり、室温でさえ分解してしまう。このような背景のもと、我々はチオフェン縮環 BD12A (**1**) を合成した。その結果、得られた **1** は常温、空气中で安定である一方で、光照射あるいは $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ という温和な加熱条件のいずれの場合も同一の [2+2] 型の渡環環化生成物 **2** を与えるという興味深い結果を得た。理論計算による検討の結果、光反応が協奏的な [2+2] 付加環化であるのに対し、熱反応は段階的な 8π および 4π 電子環状反応を経た形式的な [2+2] 付加環化であることを突き止めると同時



Transannular Cyclization of Thiophene-fused BDA



Plausible Mechanism of Thermal Cyclization

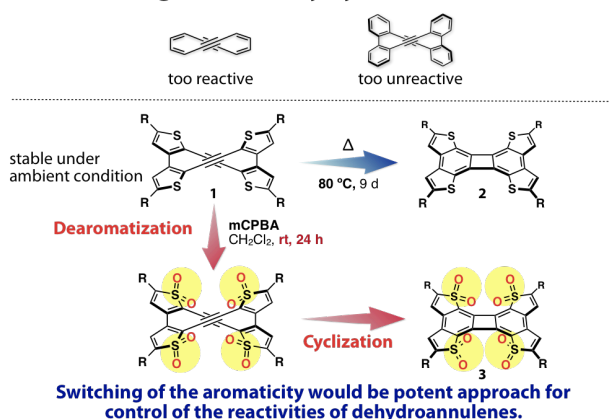


に、熱的な渡環環化においては BD12A に縮環する芳香環の種類が反応性に大きな影響を及ぼすことがわかった。環化の活性化エネルギーは縮環部位をもたない BD12A の場合に最も低く、縮環部位の芳香族性が高くなるにつれ顕著に上昇することがわかった。すなわち、チオフェン環の「適度に低い」芳香族性が、従来反応活性な BD12A を安定に取り出すためにも、そして比較的低温での渡環環化を実現するためにも重要であるといえる⁹。

チオフェンのもう一つの特徴は、非共有電子対を生かしたさらなる化学修飾が可能なことである。これを利用し硫黄上を酸化することで、チオフェン環の芳香族性が喪失し、より温和な条件で BD12A の渡環環化が進行すると考えた。実際に、**1** を mCPBA で酸化したところ、室温でも [2+2] 型の渡環環化が進行し、チオフェン-S,S'-ジオキソドを縮環部位にもつ環化生成物 **3** を中程度の収率で得ることができた¹⁰。含アルキン環状 π 電子系の反応性を縮環部位の芳香族性のスイッチングにより制御可能であることを示した結果であり、他の環化反応にも拡張できる概念として十分に期待できる。

他にも、非交互炭化水素であるヘプタレン¹¹や交差共役系であるペンタフルバレン¹²、反芳香族化合物であるペンタレン¹³に対してチオフェン環を縮環させた分子系の合成にも成功しており、いずれも母骨格の特徴を色濃く維持したままで高い安定性をもたせることができることを明らかにしている。以上の一連の研究は、芳香族性の低いチオフェンを縮環させるという分子設計が非ベンゼン系共役電子系の本来の性質を極力犠牲にすることなく安定化するための方法として有効であることを示すものであり、非ベンゼン系共役電子系の特性を機能性材料へと応用する上で重要な指針になると考えられる。

Switching of Reactivity by Dearomatization



(2) 硫黄と中員環の特性を生かした π 電子系の構造修飾¹⁴

機能性 π 電子材料の分子設計において、硫黄を電子供与基以外の使い方ができないだろうか。電子効果という点で硫黄の特徴を考えてみると、その電子供与性の起源は緒言でも触れた硫黄と π 電子系との $n-\pi$ 相互作用に起因する共鳴効果である。一方、誘起効果という観点で硫黄の特徴を考えてみる。硫黄の電気陰性度は炭素と同程度であり (Pauling の値: C 2.55, S 2.58)、共鳴効果を抑制することができれば電子供与基として機能しないはずである。立体電子効果により硫黄の電子供与性を抑えることで、新たな可能性は生まれないだろうか。我々はこのような観点から、 π 電子系のための新たな「可溶性置換基」の開発に取り組んだ。 π 電子系を基本骨格とする機能性分子において、溶解性の確保や分子配列制御における置換基の果たす役割は大きい。この目的で現在最も広く用いられているのはアルキル基であるが、アルキル基の鎖長が溶解性や分子配向に及ぼす影響の予測は困難である。さらに、アルキル基は電子供与性に起因して軌道準位の上昇を招く。特に HOMO 準位の上昇は材料の酸素に対する安

定性の低下に直結することから、時に深刻な問題となる。すなわち、 π 電子系の軌道準位に摂動を及ぼすことなく溶解性を担保し、かつ優れた結晶性を担保してくれるような置換基があれば理想的である。このような考えのもと我々は、硫黄を含む中員環で π 電子系をエンドキャップするという分子設計を着想した。中員環の柔軟性により溶解性を確保しつつ、立体電子効果を利用して n - π 相互作用を抑制しようという考えである。

この分子設計の proof-of-concept のための化合物群として、硫黄を含む 9 員環（チアシクロノネン，TN）を両末端にもつ種々の鎖長のオリゴチオフェン **TNnT** ($n = 4-7$) を合成し、その物性について検討した。

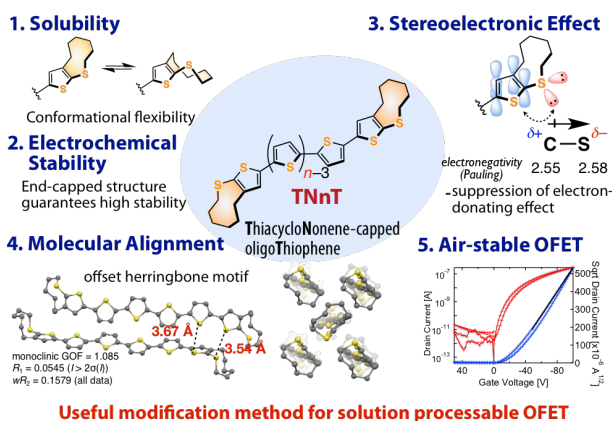
得られた **TNnT** はいずれも加熱条件で有機溶媒に十分な溶解性をもつ一方で、常温では優れた結晶性をもち、塗布法による結晶性薄膜の成膜が可能であることが確かめられた。また、量子化学計算および電気化学測定により、TN 部位は母骨格の軌道準位に摂動を及ぼすことなく電気化学的安定性を付与できることが示された。さらに、単結晶 X 線構造解析の結果、**TN4T** および **TN6T** は有機半導体として魅力的な herringbone 様のパッキング構造を形成することがわかった。実際に、誘導体の一つである **TN6T** を塗布法により製膜し FET 素子への応用を検討した結果、ホール移動度 μ_h は最高で $0.34 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ （閾値電圧 $V_{th} = -41 \text{ V}$ ，on/off 比 10^6 ）と比較的優れた p 型 FET 特性を示すことがわかった。この特性は塗布法により作成したオリゴチオフェン誘導体の FET 素子としては最高水準の値であることに加え、**TN6T** を半導体層に用いた FET 素子は大気に 3 週間暴露しても性能に変化がみられないことがわかった。これは、アルキル置換オリゴチオフェンやポリチオフェンの FET 素子が大気暴露により速やかに劣化するのとは対照的な結果である。アルキル基の電子供与性が HOMO 準位を上昇させるのに対して、TN の縮環がほとんど電子効果を及ぼさないことに起因すると考えられ、本分子設計の優位性を実験的に支持する結果であるといえる¹⁴。

4. おわりに

以上の一連の研究は、 π 電子系の分子設計に対して、新たな「元素の使い方」を示したのみならず、特異な電子構造と安定性を両立するための分子設計指針の提示という観点で、今後の機能性分子の創製研究に重要な知見を与えるものといえる。このような元素の本質の追求や、新奇な分子構造が織りなす物性や機能の追求を通して、有機元素化学や構造有機化学といった基礎有機化学分野に新たな考え方をもたらすと同時に、機能性材料の科学の発展に資するような物質創製研究を行なっていきたい。

なお、以上の研究成果は、講演者が名古屋大学大学院理学研究科に在職時に、山口茂弘教授（名大 ITbM・名大院理）には、この上ない研究環境を与えてくださっただけでなく、多大なるご助言、叱咤激励を賜りました。また、日夜共に研究生活に取り

S-Containing Medium Ring as a End-Capping Group



組んでくれた多くの学生や博士研究員の皆さんの努力の結晶に他なりません。この場を借りて心より感謝申し上げます。

参考文献

1. (a) A. Fukazawa, M. Hara, T. Okamoto, E.-C. Son, C. Xu, K. Tamao, S. Yamaguchi, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 913. (b) A. Fukazawa, Y. Ichihashi, Y. Kosaka, S. Yamaguchi, *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 1729. (c) A. Bruch, A. Fukazawa, E. Yamaguchi, S. Yamaguchi, A. Studer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12094.
2. (a) A. Fukazawa, H. Yamada, S. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5582. (b) A. Fukazawa, H. Yamada, Y. Sasaki, S. Akiyama, S. Yamaguchi, *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 466. (c) A. Fukazawa, E. Yamaguchi, E. Ito, H. Yamada, J. Wang, S. Irle, S. Yamaguchi, *Organometallics* **2011**, *30*, 3870.
3. E. Yamaguchi, C. Wang, A. Fukazawa, M. Taki, Y. Sato, T. Sasaki, M. Ueda, N. Sasaki, T. Higashiyama, S. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4539.
4. (a) C. Wang, A. Fukazawa, M. Taki, Y. Sato, T. Higashiyama, S. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15213. (b) R. A. Adler, C. Wang, A. Fukazawa, S. Yamaguchi, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 8718. (c) C. Wang, M. Taki, Y. Sato, A. Fukazawa, T. Higashiyama, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 10374. (d) C. Wang, A. Fukazawa, Y. Tanabe, N. Inai, D. Yokogawa, S. Yamaguchi, *Chem. Asian J.* **2018**, *13*, 1616.
5. (a) T. Ohzono, K. Katoh, C. Wang, A. Fukazawa, S. Yamaguchi, J.-i. Fukuda, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 16814. (b) T. Ohzono, T. Yatabe, C. Wang, A. Fukazawa, S. Yamaguchi, *Communications Chemistry*, **2018**, *1*, 52.
6. (a) A. Fukazawa, S. Suda, M. Taki, E. Yamaguchi, M. Grzybowski, Y. Sato, T. Higashiyama, S. Yamaguchi, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 1120. (b) A. Fukazawa, J. Usuba, R. A. Adler, S. Yamaguchi, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 8565.
7. A. Fukazawa, Y. Ichihashi, S. Yamaguchi, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1537.
8. A. Fukazawa, M. Kiguchi, S. Tange, Y. Ichihashi, Q. Zhao, T. Takahashi, T. Konishi, K. Murakoshi, Y. Tsuji, A. Staykov, K. Yoshizawa, S. Yamaguchi, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 174.
9. A. Fukazawa, H. Oshima, Y. Shiota, S. Takahashi, K. Yoshizawa, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1731.
10. A. Fukazawa, H. Oshima, S. Shimizu, N. Kobayashi, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8738.
11. H. Oshima, A. Fukazawa, T. Sasamori, S. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7636.
12. A. Fukazawa, T. Karasawa, H. Zhang, K. Minemura, C. Camacho, J. Wang, S. Irle, S. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10519.
13. A. Fukazawa, J. Usuba, S. Yamaguchi, manuscript in preparation.
14. A. Fukazawa, Y. Toda, M. Hayakawa, A. Sekioka, H. Ishii, T. Okamoto, J. Takeya, Y. Hijikata, S. Yamaguchi, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 11503.