# 戦略的創造研究推進事業 発展研究(SORST)

# 研究終了報告書

「有機エレメントπ電子系の創製と応用」

研究期間:平成16年12月1日~ 平成20年3月31日

山口茂弘 (名古屋大学大学院理学研究科·教授)

#### 1. 研究課題名

#### 有機エレメントπ電子系の創製と応用

#### 2. 研究実施の概要

【背景】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 $\pi$ 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 $\pi$ 電子系物質の創製研究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すすめる化学と、応用を視点に入れた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。

【研究の着眼点・目的】このような背景のもと本研究では、典型元素の特性を生かした分 子設計というアプローチにより新π電子系の創出に取り組んだ.これは,典型元素をπ共 役骨格に組込んだ分子群を「有機エレメントπ電子系」という枠組みで捉え、典型元素の 特性を生かした分子設計と新たな合成法の開発により、従来の C, N, O を中心とした有機 化学では実現できない革新的材料の創製に挑戦するものである. 典型元素を導入すること により、(1) 典型元素とπ共役骨格との間の特異な軌道相互作用によりπ電子系の電子構造 を自在に修飾できる、(2) 典型元素の特異な構造特性を利用することにより、固体状態(薄 膜状態)での三次元構造(分子配向)の制御が可能になる,といった新たな可能性が生ま れてくる。本研究では、特に発光効率、キャリア移動度といった物性に注目し、これらの 点で真に優れた物性をもつπ電子系材料の創製を目的とした. そのための基本骨格として まず設計したのが、典型元素で架橋したラダー型ポリ(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)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、この架橋鎖に典型元素を用いることにより、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期待した. また, この 方法論を他の骨格へ拡張することを検討し,16 族カルコゲン原子を骨格に導入した縮合多 環カルコゲンπ電子系の効率的合成法の開発にもこれまでに成功している. 本研究では. この研究をさらに発展させ、一連の縮環オリゴチオフェン類の合成と構造、物性について 検討を行い、それらの有機トランジスタへの応用についても検討した. さらに、物性の追 求という観点から、新たに13族ホウ素原子の特殊性にも着目し、ホウ素を機軸とする機能 性分子の創製についても検討を進めた.

【研究成果】本研究の成果は以下の3点に纏められる.

#### 1. 典型元素架橋オリゴ(p-フェニレンビニレン)類の化学

14族ケイ素を架橋部位にもつラダー型オリゴ(フェニレンビニレン)の合成法をすでに確立している。ここでは、これまでの成果を基に、(1)多様な典型元素の導入によりどこまで特異な電子構造をもつラダー型 $\pi$ 電子系をつくれるか、(2)元素上の置換基を利用することによりいかに固体構造を制御することができるか、(3)得られた化合物の有機エレクトロニクスデバイスへの応用の可能性はどうか、の3つの観点より研究を展開した。

まず、他の典型元素を導入する試みとして、ケイ素とともに16族硫黄を導入した架橋スチルベンおよびジスチリルベンゼンの合成について検討した。種々の検討の結果、ケイ素と硫黄という二種の元素を導入するのに求核的ドミノ反応が有効であることを示した。この手法により、環が9個まで縮環したケイ素・硫黄架橋ラダー型分子の合成を達成し、これらの分子構造と固体構造との相関を明らかにした。また、同様に15族元素であるリンの導入についても検討し、ハロホスファニル基を置換基としてもつジフェニルアセチレン類の自発的求核的ドミノ反応により、リン架橋スチルベンの合成にも成功した。環化生成物を積極的に酸化して得られるホスホリル架橋体は、ホスホリル基の強い電子求引性により高い電子受容性をもち、n型有機半導体としての応用が期待できる。また、この反応様式を展開することにより、15族リンと13族ホウ素を架橋部位にもつ誘導体の合成にも成功した。

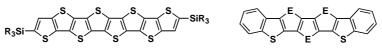
これにより得られる化合物は、分子内にホスホニウムとボラートという双極性構造を有しており、高いHOMOレベルと低いLUMOレベルを併せもつ特異な電子構造をもつ.この電子構造を反映して長波長領域での強い蛍光などの特異な光物性を示すことを明らかにした.オリゴ(フェニレンビニレン)骨格の電子構造修飾という観点では、いわば究極の骨格ができたのではないかと考えている.

次に、典型元素架橋部位上の置換基を利用した固体構造制御の可能性について検討した. 14族元素を架橋部位にもつオリゴ(フェニレンビニレン)の特徴として、架橋元素が4配位であるため置換基が元共役骨格の上下に位置するという点が挙げられる. この構造特性に着目して、全ての架橋部位がアルキル基で置換された架橋オリゴ(フェニレンビニレン)を合成し、その結晶中でのパッキング構造と固体光物性との相関について明らかにした. また、ケイ素・硫黄架橋オリゴ(フェニレンビニレン)においても同様に検討を行い、ケイ素架橋部位に導入する置換基を適切に選ぶことによりJ会合体様の固体構造をもたせることが可能であることを示した.

また、得られたラダー型分子の青色発光材としての有機ELへの応用についても検討し、高い色純度と高い発光効率をもつことを明らかにした.

#### 2. 拡張ヘテロアセン類の有機トランジスタへの応用

これまでにジアセチレン類の分子内三重環化反応による縮環ジチイン類の合成とそれに続く脱カルコゲン反応による縮環へテロアセン類の合成を達成している。この方法論の最適化を行い、チオフェン環が8個縮環した縮環オリゴチオフェンやベンゼン環を末端にもつチオフェン・セレノフェン縮環化合物の合成を達成した。これらの化合物は、各々の環の芳香族性に由来し高い安定性をもち、また、非結合性S---S相互作用によりface-to-face型 $\pi$ スタッキング構造をもつ。これらの化合物の単結晶を用いたFET評価により、高度に配向された固体構造に反映して高い電荷移動度をもつことを明らかにした。これらの化合物の高い化学的安定性を考慮すると、安定な有機FET材料として有望な化合物群といえる。



E = Group 16: S, Se

#### 3. 機能性有機ホウ素化合物の化学

有機エレクトロニクス分野の新たな局面への展開には、ある観点で突出した物性をもつ物質の創製が不可欠である。特に蛍光特性の高効率化は有機照明や有機レーザーなどの新たな展開が期待できる。特異な蛍光をもつ化合物の分子設計として、13族元素であるホウ素の利用を考えた。ホウ素は空の p 軌道をもち、 $\pi$  共役骨格とのp- $\pi$ \*相互作用により特異な電子構造をもつ。本研究では、立体的にかさ高いホウ素置換基を電子供与性の高い $\pi$ 共役骨格の側鎖に導入するという設計コンセプトにより、固体状態において100%に近い量子収率をもつ発光性有機固体の合成に成功した。また、この一般性を示すとともに可溶性発光性ポリマーへと展開した。

【まとめ・展望】本研究では、有機エレクトロニクス分野の基幹材料となりうる優れた基本骨格の創出を目的に取り組み、典型元素を骨格に導入した一連の特徴ある $\pi$ 電子系の合成に成功した。そのうちの幾つかについては、有機 EL の発光材料や有機トランジスタへの応用の可能性も明らかになりつつある。本研究の成果は、これまで基礎科学的な視点をもとに発展してきた典型元素化学という分野に"機能"という新たな方向性を明確に示すとともに、新たな機能物質群を提供することで有機エレクトロニクス分野の発展に貢献した。今後さらに典型元素の特徴を生かした分子設計を突きつめていくことにより、より特異な分子群の創出を目指したい。

#### 3. 研究構想

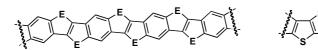
有機分子の光物性や電子物性に焦点を当てた研究において主役となるのは、炭素 - 炭素 不飽和結合がつながった $\pi$ 電子系化合物である。特に、近年の有機 EL ディスプレイや有機 トランジスタ、有機太陽電池などに代表される有機エレクトロニクス分野の急速な発展にも後押しされ、この分野の新たな物質創製の重要性は益々高まっている。基礎科学の視点から新奇な結合・構造をもつ分子を設計し、その合成と物性の理解を進める化学と、応用を視野に入れ、より物性の追究に重点を置いた物質創製の両方からのアプローチが必要である。特に、新たな $\pi$ 電子系の設計では、いかに分子に思い通りの電子構造をもたせ、また、固体状態での分子配向を自在に制御するかが鍵となる。

これに対し、本研究では、典型元素の特性を活かした分子設計という新たなアプローチにより新 $\pi$ 電子系の創出に取り組んだ。これは、典型元素を $\pi$ 共役骨格に組込んだ分子群を「有機エレメント $\pi$ 電子系」という枠組みで捉え、典型元素の特性を活かした分子設計と新たな合成的方法論の開発により、従来のC、N、O を中心とした有機化学では実現できない革新的材料の創製に挑戦するものである。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。これら元素は、電子数、電気陰性度、配位数・価数といった点で実に多様である、この典型元素を導入することにより、(1) 典型元素と $\pi$ 共役骨格との間の特異な軌道相互作用により $\pi$ 電子系の電子構造を自在に修飾できる、(2) 典型元素の特異な構造特性を利用することにより、固体状態(薄膜状態)での三次元構造(分子配向)の制御が可能になる、といった新たな可能性が生まれてくる。

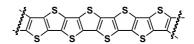
本研究では、特に発光効率、キャリア移動度といった物性に注目し、これらの点で真に優れた物性をもつ $\pi$ 電子系材料の創製を目的とした。そのための基本骨格としてまず設計したのが、典型元素を架橋部位に導入したラダー型ポリ(p-フェニレンビニレン)である。ポリ(p-フェニレンビニレン)は最も広く用いられている $\pi$ 共役高分子の一つである。これを全て縮環構造からなるラダー型構造(骨格)にすることにより、骨格が完全に平面に固定され、 $\pi$ 共役が最も有効に作用する系を創り出すことができる。さらに、この縮環構造を、典型元素を組み込んだ 5 員環縮環構造により実現することで、典型元素との軌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。この考えからこれまでに 14 族元素ケイ素を導入した誘導体の合成法の開発を行い、その特性を明らかにしてきた。そこでここでは 14 族元素以外の 13 族ホウ素、15 族リン、16 族硫黄といった一連の元素の導入について検討し、それらの電子的・立体的特徴を生かした個性のある $\pi$ 電子系の創製を目指した。

また、上記の分子設計を他の骨格へ拡張することを検討している中で、16 族カルコゲン原子を骨格に導入した縮合多環カルコゲン $\pi$ 電子系の効率的合成法の開発にもこれまでに成功している。本研究では、この研究をさらに発展させ、一連の縮環オリゴチオフェン類の合成と構造、物性について検討を行い、それらの有機トランジスタへの応用についても検討した。

さらに、物性の追求という観点から、新たに 13 族ホウ素原子の特殊性にも着目し、ホウ素を機軸とする機能性分子の創製についても検討を進めた。ホウ素は空のρ軌道をもち、 π電子受容性基として働く、特にこの特性を生かすことにより発光性有機固体の創製に取り組んだ。



典型元素架橋オリゴ(p-フェニレンビニレン)



縮環オリゴチオフェン

#### 4. 研究実施内容

#### (1)実施の内容

### 1. 典型元素架橋オリゴ(p-フェニレンビニレン)類の化学

この化学を展開する上でまず課題になるのが、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。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へ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、分子内二重型環化反応に展開することにより、 $\pi$ 共役骨格がより拡張されたラダー型 $\pi$ 電子系の創製が可能になると考えた

# Benzoheterole Synthesis Bridged Stilbene Synthesis E = NR, O, S, etc.Bridged Stilbene Synthesis $E = SiR_2, CR_2, BR, PR, S, Se etc.$

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

(Figure 1). 我々は、先の「さきがけ研究」において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). 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)類の合成を達成している。本研究では、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、一連の架橋 $\pi$ 電子系の合成に取り組んだ.

$$\begin{array}{c|c} X & & & \\ & &$$

Scheme I. 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 $\pi$ 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。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。いくつかの検討の結果、(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明らかにした(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(後述)。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を明らかにした。

Br

$$R_2Si$$
 $Si$ 
 $Si$ 
 $R_2Si$ 
 $Si$ 
 $R_2Si$ 
 $R$ 

Scheme 2. Intramolecular Nucleophilic Domino Cyclization

Br 
$$SiR_2(OEt)$$
  $3$   $1) t-BuLi$   $2) S$   $R = Et$   $SiR_2(OEt)$   $SiR_2(O$ 

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

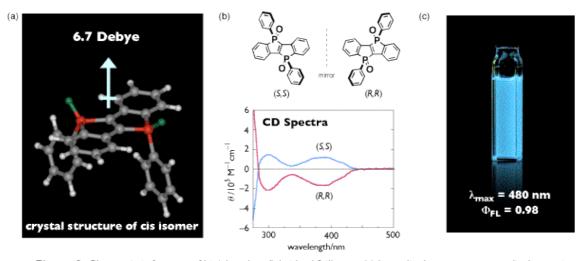
#### ■リン架橋スチルベンの合成

元素の電子的特性が巧く反映された $\pi$ 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 $\pi$ 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シド (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 $\pi$ 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).ビス( $\alpha$ -ブロモフェニル)アセチレンから出発し,

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

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、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 2). 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もつことが注目に値す 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 $\pi$ 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  $6.2 \times 10^7~{
m s}^{-1}$  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 2.** Chracteristic 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

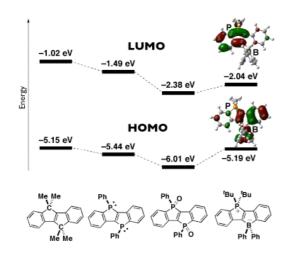
上述のビスホスホリル架橋スチルベンの合成における鍵反応は、リンの求核的攻撃による環化である。この場合、求電子剤となる置換基が同じホスファニル基であるために、得られる生成物はビスホスホリル架橋体であった。この求電子基をホスファニル基からボリル基にかえることにより、15 族リンと 13 族ホウ素を架橋部位にもつスチルベン誘導体の合成を達成した。この反応は、ホスファニル基の求核性に大きく依存する。ジフェニルホスファニル基の場合には環化は進行しないのに対し、ジアルキルホスファニル基の場合に

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.

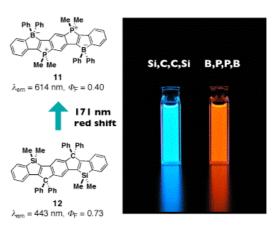
Scheme 5. Spontaneous Nucleophilic Domino Cyclization for Phosphonium, Borate-Bridged Stilbenes

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 $\pi$ 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 3)。これは上述のホスホリル架橋体が電子受容性に富んだ $\pi$ 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



**Figure 3.** Comparison in Electronic Structures among a Series of Bridged Stilbenes (B3LYP/6-31G(d) level).



**Figure 4.** Comparison in fluorescence between B,P,P,B- and Si,C,C,Si-bridged distyrylbenzenes in THF.

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 4). 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.

#### ■典型元素の立体的特徴を生かした固体構造制御

 $\pi$ 共役骨格に 14 族ケイ素などの 4 価の元素を導入した場合,元素上の置換基は $\pi$ 電子系の上下に張り出した構造をとる。通常,この構造は強い分子間相互作用,密なパッキングという観点で極めて不利となるが,置換基をうまく選ぶことにより固体状態での分子の配向を制御することが可能になるものと考えた。例えば,ケイ素上を全てアルキル基で置換したスチリルベン三量体 13 は,アルキル基が $\pi$ 共役平面に対し垂直に配向することにより,全体として平行に並んだ分子配向をとり,この骨格が,結晶状態での高い蛍光量子収率という物性に反映されることを明らかにした(Figure 5)。また,ケイ素・硫黄架橋部位をもつラダー型 $\pi$ 電子系 5 では,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 $\pi$ スタッキング構造をとることを示した(Figure 6)。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。

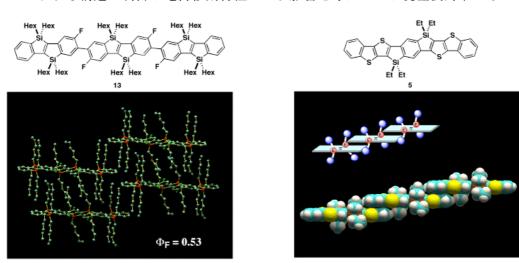


Figure 5. Aligned packing structure of alkyl-substituted stilbene trimer  ${\bf 13}$ .

**Figure 6.** Crystal packing structure of ladder pi-conjugated compound **5**.

#### ■有機 EL デバイスへの応用

得られた化合物のうち幾つかについては有機 EL デバイスへの応用についても検討した(企業との共同研究). 例えば、ケイ素・硫黄架橋ジスチリルベンゼン **14** は色純度の高い青色発光材として有用であることが明らかとなった(Figure 7). ITO/CuPc/α-NPD/

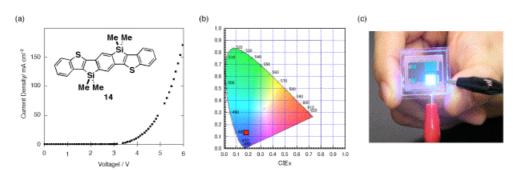


Figure 7. Characteristics of organic EL device with ITO/CuPc/a-NPD/14/PyPySPyPy/Lif/Al cell structure: (a) I-V characteristic curve, (b) CIE coordinate of the luminescent color, and (c) a picture of the EL device.

**14**/PyPySPyPy/LiF/Al の構造からなる素子を作製し、電圧-電流密度と輝度の測定を行ったところ、3.5~Vで  $100~cdm^{-2}$ の輝度が得られ、低電圧高輝度発光性をもつことが明らかとなった。また、その発光は、CIE1931 標準表色系において CIE(x, y)=(0.15, 0.13)の純青色発光であった。

#### 2. 拡張ヘテロアセン類の有機トランジスタへの応用

有機トランジスタの開発はオールプラスチックエレクトロニクスの実現の鍵を担う.この分野に革新をもたらし得る材料として挙げられるのは、画期的に高い電荷移動度をもつ材料か、あるいは画期的に高い安定性をもつ材料であろう.この観点で興味深いのが、ペンタセンなどのアセン類の一部あるいは全てのベンゼン環をチオフェン環で置き換えた拡張ヘテロアセン類である.高い芳香族性を反映して高い安定性をもち、また、分子間のS---S非結合性相互作用に由来する特徴的な結晶構造を反映して高い電荷移動度の発現が期待できる.これらの観点から多くのグループがこの化合物群の開発に取り組み、世界中で熾烈な競争が展開されている.

#### ■拡張縮環オリゴチオフェンの合成法の確立

このような背景のもと、我々も先の「さきがけ研究」からこの化合物群の効率的合成法の開発に取り組み、ジアセチレン類の分子内三重環化反応、それに続く銅あるいはニッケル錯体を用いた脱カルコゲン反応による方法を開発した。本研究では、この方法論を更に最適化することにより、より拡張された骨格の合成を可能にした。例えば、分子内に2つのアセチレン部位をもつ原料 15 から出発して2段階でチオフェン環が8個つながったオクタチエノアセン16 の合成を達成した(Scheme 6). これまでで最長の誘導体である。この方法論を基に、他にもテトラチエノアセンを構成単位とする拡張型縮環オリゴチオフェン誘導体や可溶性置換基を導入したオクタチエノアセン誘導体など、一連の誘導体の合成を達成している。

$$^{i}$$
Pr $_{3}$ Si  $^{i}$ Si  $^{i}$ Pr $_{3}$ Si  $^{i}$ Si  $^{i}$ Si  $^{i}$ Si  $^{i}$ Si  $^{i}$ Pr $_{3}$ Si  $^{i}$ Si  $^{i}$ Pr $_{3}$ Si  $^{i}$ Si  $^{i}$ Pr $_{3}$ Si  $^{i}$ Si  $^{i}$ Si  $^{i}$ Si  $^{i}$ Si  $^{i}$ Pr $_{3}$ Si  $^{i}$ 

Scheme 6. Two-Steps Synthesis of Extended Fused Oligothiophenes

#### ■結晶構造と単結晶 FET への応用

この化学で面白いのが、縮環オリゴチオフェン類の結晶状態での構造と、その電界効果型トランジスタ(FET)への応用の可能性である。縮環オリゴチオフェン骨格では強固な平面性骨格の周辺部位に硫黄が規則的に並んだ構造をもち、これが分子間の弱い非結合性 S---S相互作用を有利にし、その結果、face-to-face型に $\pi$ スタッキングしたパッキング構造をとる。このような構造は分子間の電荷輸送を有利にすると期待できる。実際、上記で得られた化合物 16 は末端に立体的にかさ高い置換基をもつにもかかわらず、高度に配向した構

造をとることが結晶構造解析により明らかとなった(Figure 8). また、末端がベンゼン環で縮環したベンゾ縮環型ペンタチエノアセン 17a も同様に、face-to-face 型に $\pi$ スタッキングしたパッキング構造をとることが分かった(Figure 9). この化合物についてはベンゼン環部分の周辺骨格に CH結合が存在するが、そのベンゼン環部分の CH--- $\pi$  相互作用よりも非結合性 S---S 相互作用が支配的となることを示す結果であり興味深い.

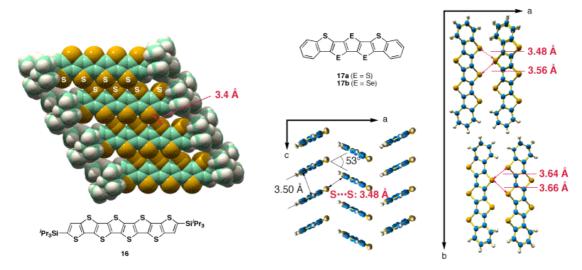
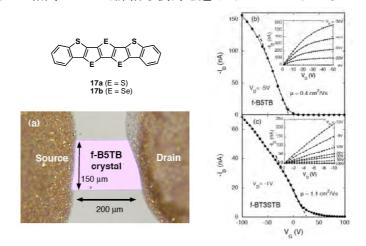


Figure 8. Crystal packing of silyl-substituted octathienoacene 16.

Figure 9. Crystal packing of benzo-annulated pentathienoacene 17a.

得られた化合物のうち、ベンゾ縮環型ペンタチエノアセン 17a およびそのセレノフェン誘導体 17b の単結晶を用いて電界効果型トランジスタの評価を行った(阪大・竹谷純一准教授との共同研究). この分子は、単結晶中では上述のように c 軸方向に分子が face-to-face型に $\pi$ スタッキングした構造をとる。この c 軸方向にソースとドレインを配置した FET を作製し、その特性を評価したところ、セレノフェン誘導体で  $1.1~{\rm cm}^2/{\rm Vs}$  という比較的高い電荷移動度を示した(Figure 10). また、真空蒸着により 17a の薄膜を作成し、薄膜状態における電子構造を紫外光電子分光(UPS)により評価した。この化合物は、他の縮環オリゴチオフェン類と同様に非結合性 S---S 相互作用に由来して face-to-face 型 $\pi$ スタッキング構造をとるものの、その S---S 相互作用の薄膜状態における分極エネルギーに及ぼす効果は小さく、むしろアセン類の場合と類似していることが明らかとなった。これらの化合物の空気酸化に対する高い安定性を考え合わせると、従来のペンタセンなどのアセン類の代替となる材料として十分に期待できる。現在、さらに種々の誘導体の合成を行い、結晶構造と電荷移動特性との相関について詳細な検討を進めているところである。



**Figure 10.** Single Crystal FET measurements of benzo-annulated pentathienoacene **17a** and its selenophene derivative **17b.** 

#### 3. 機能性有機ホウ素化合物の化学

有機エレクトロニクス分野に新たな局面への展開をもたらす物質創製として、次に求められるのは、ある観点で突出した物性をもつ物質の創製ではないだろうか.この点で興味深いのが 13 族元素のホウ素である.ホウ素は空の  $p_z$  軌道をもち,この軌道を巧く生かした分子設計により他の元素では実現できない物性をもつ分子系の構築が可能となる.特に我々はこれまで,「ホウ素と $\pi$ 共役骨格との p- $\pi$ \*相互作用」,「ホウ素の高いルイス酸性」,「ホウ素の 3 配位平面構造」といったホウ素の特性を生かした分子設計を進め,様々な機能性有機ホウ素化合物の開発に取り組んできた.例えば,トリアントリルボランやジベンゾボロールを基本骨格に用い,3 配位ボランから 4 配位ボラートへの変化に伴う $\pi$ 共役のON/OFF 制御により,アニオンの変色・蛍光センサーとしての応用が可能であることを示した.典型元素の配位数変化に基づいた物性制御という化学センサーの新しい分子設計の考え方である.また,含窒素  $\pi$ 電子系の適当な位置にホウ素置換基を導入し,分子内で窒素からホウ素への配位構造をもたせることにより,より電子受容性に富んだ n 型半導体材料の開発が可能であることも示した.さらに,ホウ素のn 配位平面構造を生かした骨格とし

#### ■強発光性有機固体の開発

てボラジンを鍵骨格にもつ材料開発も報告している.

最近、このホウ素を置換基として巧く使うことにより、固体状態において 100%に近い量子収率をもつ発光性有機材料の創製が可能であることを見いだした。分子設計として提案したのは、π電子受容性のホウ素置換基を電子豊富なπ電子系の側鎖に導入するという考えである。通常、かさ高いアリール基でホウ素上を保護したジアリールボリル基を末端に導入したπ電子系は、溶液状態では強い発光を示すものの、固体状態になると分子間相互作用によりその発光効率はどうしても低下する。我々は、このホウ素置換基を側鎖に導入した骨格として 2,5-ジボリル-1,4-フェニレンを考え、これを基本骨格とするオリゴ(フェニレンエチニレン)が、固体状態においても強い蛍光特性を維持することを明らかにした(Figure 11)、特に電子豊富な骨格に導入した場合にその効率は高く、90%を超える。この特性の実現の鍵として、立体的にかさ高いボリル基の導入により Dexter 機構を経由したエネルギー移動を抑制したことに加え、ボリル基をπ電子受容部位とする分子内電荷移動(CT)性発光により Förster 機構を経由したエネルギー移動を抑制したことが挙げられる。また、この骨格に長鎖アルキル基を導入し溶解性をもたせた骨格を用いることにより、ポリ(アリーレンエチニレン)型ポリマーでも高い固体蛍光を示す系を創り出せることも示し

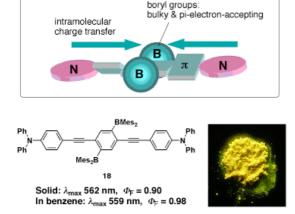


Figure 11. Design concept of highly emissive organoborane compounds and fluorescence properties of 18.

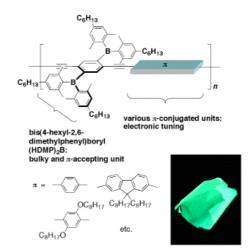
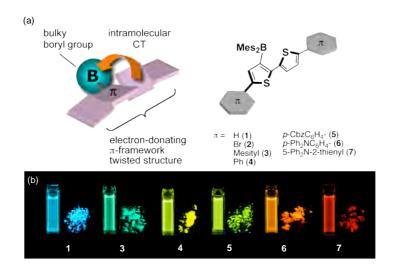


Figure 12. Design of highly emissive organoborane polymers.

た(Figure 12). 2,5-ジボリル-1,4-フェニレンの基本骨格としての有用性を示す結果である.

#### ■フルカラー発光性有機固体の開発

我々はさらに上述の分子設計の考え方を発展させ、より電子供与性の高いオリゴチオフェン鎖の側鎖にホウ素置換基を導入した骨格を考え、一連の誘導体の合成と固体蛍光特性の評価を行った(Figure 13). 例えば、4つのチオフェン環がつながったクオータチオフェンの側鎖にホウ素置換基を導入した誘導体では、著しく大きなストークスシフトを伴い660nmに赤色発光を示し、その固体状態での量子収率は30%であった。この大きなストークスシフトを伴った強い蛍光特性の発現の鍵は、3-ボリルビチオフェン骨格における立体構造にあり、基底状態のねじれた構造から励起状態の平面構造への大きな構造変化が重要な役割を果たしていると考えられる。現在、励起状態での構造最適化を含めた理論計算によりこの詳細について検討中である。また、導入するアリール基の電子供与性を調節することにより、青色から赤色領域までの全色の高効率固体発光が実現できることを示した。これは発光性有機固体の新たな設計指針としてこのアプローチの有用性を示す結果である。今後さらにこの分子設計を発展させ、より効率の高い発光性有機固体を実現し、有機レーザーや有機照明の実現へ向けて展開したい。

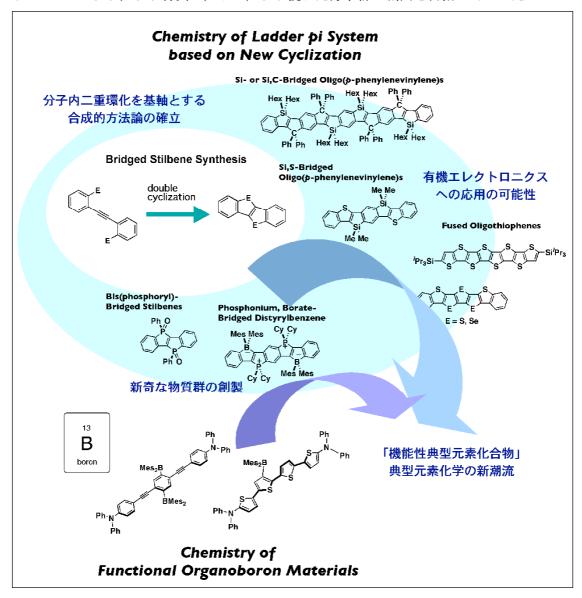


**Figure 13.** (a) Schematic presentation of the design of emissive organic solids and the structure of 3-boryl-2,2'-bithiophene derivatives. (b) photographs of compounds **1**, **3–7** in THF and in solid state under irradiation at 365 nm.

#### (2)得られた研究成果の状況及び今後期待される効果

本研究では、有機エレクトロニクス分野の基幹材料となりうる優れた基本骨格の創出を目的に、典型元素を骨格に導入した一連の $\pi$ 電子系の設計・合成に取り組んだ。本研究の特色ある成果、独創性、意義は次の3点にまとめられる。(1) ビス( $\sigma$ -置換フェニル)アセチレンからの「分子内二重環化」という共通した反応様式を基に、B, C, Si, P, S, Se といった一連の典型元素を導入したラダー型 $\pi$ 電子系の合成を達成した。単に新しい環化反応というだけでなく、用いる元素ならではの反応を幾つか実現できたのではないかと考えている。また、(2) この方法論により得られてくる $\pi$ 電子系は、学術的に「新奇な化合物群」であるとともに、有機 EL や有機トランジスタなどの「有機エレクトロニクスへの応用の可能性」を十分にもつ化合物群であった。更なる構造の最適化により有機エレクトロニクス分野の発展により貢献できるものと考える。さらに、(3) 典型元素の特徴が反映した秀逸な物性をもつ $\pi$ 電子系の創出を達成し、典型元素化学という分野に「機能性材料」という新たな方向性を明確に示した。特に、ホウ素、リンといったこれまで光・電子材料として広く

は使われてこなかった元素を使って、従来では実現できない物性を実現することにより、このアプローチの重要性を示した。典型元素化学分野の新潮流につながる成果として寄与できたのではないかと考える。今後さらに典型元素の個性を生かした分子設計を突きつめていくことにより、より特異で、かつ、より優れた分子群の創出を目指していきたい。



#### 5. 類似研究の国内外の研究動向・状況と本研究課題の位置づけ

典型元素を用いた機能性分子の開発は、その大きな潜在的可能性から俄に注目を集め、世界中で競争が熾烈になりつつある。例えば、国外では、Marder、Manners(英国)、Jakle、Gabbai(米国)、Piers、Wang(カナダ)、Scheschkewitz(独国)、Reau(仏国)らなど、また国内では中條(京大)、川島(東大)らなど、多くの有力グループがこの分野に参画し、精力的に研究を展開している。そのような状況の中で、本研究の独創的な点として特筆に値するのが、分子設計のユニークさと独自の反応開発とを両輪としたアプローチである。例えば、本研究の基盤となる知見として報告したホウ素化合物によるフッ化物イオンセンシングに関する論文(J. Am. Chem. Soc., 2001、123、11372)はホウ素のルイス酸性を利用したアニオンセンシングの新概念として高く評価されており(引用回数 143 回)、また、本研究期間中に報告したホウ素を用いた強発光性有機固体の開発に関する論文(Angew. Chem. Int. Ed., 2007、46、4273)は、同誌の表紙に取りあげられるとともに、他著者による幾つかの解説記

事で紹介された(Angew. Chem. Int. Ed.誌 highlight,月刊「化学」など)。本研究の分子設計のユニークさ,重要性が窺える。また,独自の素反応開発を含めて行っている研究グループは世界中を見ても例は少ない。この点においても,本研究ではアセチレン類の環化反応開発に焦点をおいており,独創性の高いアプローチとして位置づけられる。典型元素を導入することの一つ問題は,化学的不安定性を常に考慮せねばならない点である。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,炭素以外の典型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求められる。今後のこの点をさらに突きつめ,この分野をリードしていきたい。



## 6. 研究実施体制

氏 名	所 属	役 職	研究項目	参加時期
岡本敏宏	名古屋大学大学	博士研	縮環ヘテロアセン類の	平成 16 年 12 月~
	院理学研究科	究員	合成	平成 18 年 3 月
梶原隆史	名古屋大学大学	博士研	機能性ホウ素化合物の	平成 17 年 4 月~
	院理学研究科	究員	開発	平成 18 年 7 月
Cui-Hua Zhao	名古屋大学大学	博士研		平成 16 年 12 月~
	院理学研究科	究員	開発	平成 19 年 4 月
Hongyu Zhang	名古屋大学大学	博士研	ラダーπ電子系の開発	平成 18 年 10 月~
	院理学研究科	究員		平成 20 年 3 月
Qiang Zhao		博士研	ラダーπ電子系の開発	平成 19 年 10 月~
	院理学研究科	究員		平成 20 年 3 月
鈴木善丈		大 学 院		平成 16 年 12 月~
	院理学研究科	生	合成	平成 20 年 3 月
山田 洋		大 学 院	ラダーπ電子系の開発	平成 16 年 12 月~
	院理学研究科	生		平成 20 年 3 月
谷口拓弘	名古屋大学大学	大 学 院		平成 16 年 12 月~
	院理学研究科	生	開発	平成 20 年 3 月
工藤研一		大 学 院		平成 16 年 12 月~
	院理学研究科	生	合成	平成 18 年 9 月
毛利和弘	名古屋大学大学	大 学 院	ラダーπ電子系の開発	平成 17 年 4 月~
	院理学研究科	生		平成 19 年 3 月
森 憲二		大学院		平成 17 年 4 月~
	院理学研究科	生	開発	平成 20 年 3 月
原 真尚			ラダーπ電子系の開発	平成 17 年 4 月~
	院理学研究科	生		平成 20 年 3 月
市橋泰宣		大 学 院	ラダーπ電子系の開発	平成 18 年 4 月~
	院理学研究科	生		平成 20 年 3 月
小野木覚		大学生	縮環ヘテロアセン類の	平成 18 年 4 月~
	部		合成	平成 19 年 3 月
村井崇明	名古屋大学理学		ラダーπ電子系の開発	平成 18 年 4 月~
	部	生		平成 19 年 8 月
伊藤絵美	名古屋大学理学	大学生	ラダーπ電子系の開発	平成 19 年 4 月~
	部			平成 20 年 3 月
小島広孝	名古屋大学理学	大学生	縮環ヘテロアセン類の	平成 19 年 4 月~
	部		合成	平成 20 年 3 月

## 7. 研究期間中の主な活動

該当無し

- 8. 発展研究による主な研究成果
  - (1) 論文発表 (英文論文19件 邦文論文0件)
- (1) A. Fukazawa, M. Hara, T. Okamoto. E.-C. Son, C. Xu, K. Tamao, and S. Yamaguchi, "Bis-Phosphoryl-Bridged Stilbenes Synthesized by an Intramolecular Cascade Cyclization", *Org. Lett.*, **10**, 913-916 (2008).
- (2) A. Wakamiya, K. Mishima, K. Ekawa, and S. Yamaguchi, "Kinetically Stabilized Dibenzoborole as an Electron-Accepting Building Unit", *Chem. Commun.*, 579-581 (2008).
- (3) R. M. Osuna, R. P. Ortiz, T. Okamoto, Y. Suzuki, S. Yamaguchi, V. Hernandez, J. Teodomiro, and L. Navarrete, "Thiophene and Selenophene-Based Heteroacenes: Combined Quantum Chemical DFT, and Spectroscopic Raman and UV-Vis-NIR Study", *J. Phys. Chem.*, 111, 7488-7496 (2007).
- (4) C. -H. Zhao, A. Wakamiya, and S. Yamaguchi, "Highly Emissive Poly(aryleneethynylene)s Containing 2,5-Dibroyl-1,4-Phenylene as a Building Unit", *Macromolecules*, **40**, 3898-3900 (2007).
- (5) A. Wakamiya, K. Mori, and S. Yamaguchi, "3-Boryl-2,2'-Bithiophene as a Versatile Core Skeleton for Full-Color Highly Emissive Organic Solids", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 4273-4276 (selected as a VIP and Cover).
- (6) K. Yamada, T. Okamoto, K. Kudoh, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, and J. Takeya, "Single Crystal Field Effect Transistors of Benzo-Annulated Fused Oligothiophenes and Oligoselenophenes", *Appl. Phys. Lett.*, 90, 072102-072104 (2007).
- (7) K. Mouri, A. Wakamiya, H. Yamada, T. Kajiwara, and S. Yamaguchi, "Ladder Distyrylbenzenes with Silicon and Chalcogen Bridges: Synthesis, Structures, and Properties", *Org. Lett.*, **9**, 93-96 (2007).
- (8) T. Okamoto, K. Kudoh, A. Wakamiya, and S. Yamaguchi, "General Synthesis of Extended Fused Oligothiophenes Consisting of Even Number of Thiophene Rings", *Chem. Eur. J.*, **13**, 548-556 (2007).
- (9) C. Zhao, A. Wakamiya, Y. Inukai, and S. Yamaguchi, "Highly Emissive Organic Solids Containing 2,5-Diboryl-1,4-Phenylene Unit", *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 15934-15935 (2006).
- (10) K. Kudoh, T. Okamoto, and S. Yamaguchi, "Reactions of Fused Polycyclic 1,2-Dithiins with Transiton Metals: Synthesis of Heteroacenes via Desulfurization", *Organometallics*, **25**, 2374-2377 (2006).
- (11) A. Wakamiya, T. Taniguchi, and S. Yamaguchi, "Intramolecular B-N Coordination as a New Scaffold for Design of Electron Transporting Materials: Synthesis and Properties of

Boryl-Substituted Thienylthiazoles", Angew. Chem. Int. Ed., 45, 3170-3173 (2006).

- (12) S. Yamaguchi and A. Wakamiya, "Boron as a Key Component for New pi Electron Materials", *Pure Appl. Chem.*, **78**, 1413-1424 (2006).
- (13) S. Yamaguchi, C. Xu, and T. Okamoto, "Ladder pi-Conjugated Materials with Main Group Elements", *Pure Appl. Chem.*, **78**, 721-730 (2006).
- (14) T. Okamoto, K. Kudoh, A. Wakamiya, and S. Yamaguchi, "General Synthesis of Thiophene and Selenophene-Based Heteroacenes", *Org. Lett.*, **7**, 5301-5304 (2005).
- (15) S. Yamaguchi and C. Xu, "The Chemistry of Silicon-Containing Ladder π-Conjugated Systems", J. Syn. Org. Chem., Jpn., (Special issue in English), 63, 1115-1123 (2005).
- (16) A. Wakamiya, T. Ide, and S. Yamaguchi, "Toward π-Conjugated Molecular Bundles: Synthesis of a Series of *B,B',B"*-Trianthryl-*N.N',N"*-triarylborazines and the Bundle Effects on their Properties", *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 14859-14866 (2005).
- (17) S. Yamaguchi, C. Xu, H. Yamada, and A. Wakamiya "Synthesis, Structures, and Photophysical Properties of Silicon and Carbon-Bridged Ladder Oligo(*p*-phenylenevinylene)s and Related pi-Electron Systems", *J. Organomet. Chem.*, in press (Special Issue for 40th Anniversary).
- (18) C. Xu, A. Wakamiya, and S. Yamaguchi, "Ladder Oligo(*p*-phenylenevinylene)s with Silicon and Carbon Bridges", *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 1638-1639 (2005).
- (19) S. Yamaguchi and K. Tamao, "A Key Role of Orbital Interaction in the Main Group Element-Containing π-Electron Systems", *Chem. Lett.* (*Highlight Review*), **34**, 2-7 (2005).
  - (2)口頭発表
    - ①学会

国内 56 件, 海外 10 件

②その他

国内 11 件, 海外 5 件

(3)特許出願(SORST 研究の成果に関わる特許(出願人が JST 以外のものを含む))

	件数	
国内出願	11	
海外出願	3	
計	14	

#### (4) その他特記事項

- (1) 下記の論文がAngew誌VIPに選ばれるとともに表紙に掲載された
  A. Wakamiya, K. Mori, and S. Yamaguchi, "3-Boryl-2,2'-Bithiophene as a Versatile Core Skeleton for Full-Color Highly Emissive Organic Solids", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 4273-7276 (2007).
  また、この論文が同誌ハイライト欄で紹介された.
  G. C. Bazan *et al.* "A New Design Strategy for Organic Optoelectronic Materials by Lateral
  - G. C. Bazan *et al.* "A New Design Strategy for Organic Optoelectronic Materials by Latera Boryl Substitution" *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 834-838 (2008) (Highlight).
- (2) 山口茂弘,東京テクノ・フォーラム21 第13回ゴールド・メダル賞受賞 「典型元素を導入した新たなπ電子系材料の創製」(平成19年4月11日)
- (3) 我々の研究が月刊「化学」11月号(化学同人)の「2006 年の化学」欄で紹介された. 化学 **2006**, 61 (11), 59 and 66.
- (4) 山口茂弘,名古屋大学高等研究院教員に採用 「有機パイ電子系材料の新機能発現」
- (5) PACIFICHEM(環太平洋国際会議)のハイライト講演 (Area06 Inorganic Chemistry) (平成17年12月15日)
- (6) 山口茂弘教授,平成17年度文部科学大臣若手科学者賞受賞 「有機化学分野における革新的エレクトロニクス材料の創製研究」(平成17年4月20日)

#### 9. 結び

典型元素を組み込んだ $\pi$ 電子系化合物を「有機エレメント $\pi$ 電子系」と位置づけ、その開発研究にさきがけ研究と発展研究あわせて6年間取り組んできた。「元素の個性を生かした分子設計」と「独自のアセチレン環化反応」をキーワードに取り組み,「ラダー $\pi$ 電子系の化学」,「機能性ホウ素化合物の化学」の2つの化学を創り上げることができた。その成果は項目 4-(2)のポンチ絵に集約される。これは、学術的観点から興味深い新物質の創製とともに、有機デバイスへの応用の可能性をもつ化合物群の創製も含んでいる。当初の研究目標を達成するとともに、研究計画以上の展開ができたのではないかと考える。これらの成果は国際的にも注目頂いており、2008 年だけでも6件の国際会議(海外開催)で招待講演をする機会を頂いている。このような研究を思う存分行う機会を与えて頂き、JST に深く感謝いたします。



2007年度研究室メンバー