

## 研究課題別評価

1 研究課題名: 有機エレメント 電子系の構築と組織化

2 研究者氏名: 山口茂弘

グループメンバー: 徐 彩虹(平成 14 年 3 月 - 平成 16 年 11 月)

3 研究の狙い:

有機電界発光(EL)素子や有機電界効果型トランジスタ(FET)に代表される有機エレクトロニクスは、現在最も脚光を浴びている分野の一つである。この分野の発展の鍵となるのが、発光効率、キャリア移動度、pn 半導体特性制御などの光・電子物性において真に優れた特性をもつ 電子系有機分子の創製である。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 電子系の構築に取り組んだ。これは、典型元素を 共役骨格に組み込んだ分子群を「有機エレメント 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というものである。具体的には、典型元素を骨格に導入したラダー型平面有機エレメント 電子系の分子設計、概念的に新しいアセチレン環化反応の開拓とそれを機軸とした一連の有機エレメント 電子系の合成、そして元素の及ぼす効果の解明に重点をおいた物性評価の三項目に取り組み、一連の新規 電子系分子群の創製を達成した。

4 研究成果:

電子系材料の分子設計においてまず重要となるのが、いかに 共役骨格の電子構造を修飾するかという点である。これに対する本研究のアプローチは、 共役骨格に典型元素を組み込み、典型元素と 共役系との軌道相互作用が最も有効に生じる系を創り出すことである。この軌道相互作用を巧く使うことにより、元素の“個性”を引き出すことができる。その鍵構造として、5員環共役ジエンであるヘテロール環に注目し、これを基本骨格とする一連の平面ラダー型 電子系の設計と合成に取り組んだ。本研究で得られた成果は、次の三点にまとめられる。

(1) ケイ素架橋オリゴ(*p*-フェニレンビニレン)の効率的合成法の開発

スチルベン骨格を 14 族ケイ素を含む 2 つのヘテロール環構造で固定したケイ素架橋スチルベン、およびこの 共役系をさらに拡張したラダー型ケイ素架橋オリゴ(*p*-フェニレンビニレン)の合成に取り組んだ。アセチレン類の分子内還元的二重環化反応という概念的に新しい反応を見つけ、ケイ素架橋スチルベン類の一般的合成法を確立した。これは、(*o*-シリルフェニル)アセチレン類の形式的な二電子還元を経る極めてシンプルな反応であるが、基質の適切な設計と反応条件の最適化によりほぼ定量的に進行させることが可能である。この反応を基に、拡張ケイ素架橋スチルベン、官能性ケイ素架橋スチルベン誘導体、ケイ素架橋スチルベンを構成単位とする 共役高分子、シラインデンを基本骨格とする 電子系化合物、さらには、Si、C 混合架橋構造をもつラダー型オリゴ(*p*-フェニレンビニレン)類(13 個環が縮合した完全平面ラダー分子の合成を達成、その長さは 2.9 nm に達する)など、多様な化合物群の合成に成功した。

(2) 縮合多環カルコゲン 電子系の合成法の開発

上述の反応の 16 族元素への適用を図る中で、全く新しい形式で進行する環化反応を見つけた。

ビス(*o*-ハロアリール)ジアセチレンを原料とする分子内三重環化反応である。これは、リチウム・ハロゲン交換によりジリチオ化した後に S、Se といった一連の 16 族カルコゲン単体と反応させると、三つの環骨格形成が同時に起こり、ジカルコゲニド結合を含む縮合多環式 電子系を与えるという反応である。この方法と、銅を用いた脱カルコゲン反応との組み合わせによりヘテロアセン系分子を容易に合成できる。これまで有機エレクトロニクス分野の有望な材料として注目されながらも合成法の欠如のためにほとんど研究されてこなかった縮合多環ヘテロアセン系分子の初めての一般的合成法といえる。これまでに環が 7 個縮環したヘテロアセンの合成まで達成し、それらの構造特性、光物性、電気化学特性を明らかにしている。また、新たな展開として、ヘテロアセン類の酸化反応に基づいた電子構造修飾により、p 型から n 型への特性変換が可能であることも示した。

### (3) ラダー型 電子系の構造解析と光物性に及ぼす元素効果の解明

合成した一連のラダー型 電子系の結晶構造解析を行い、各々の系の構造的特徴を明らかにした。特に、ケイ素上に長鎖アルキル基を導入したケイ素架橋スチルベン誘導体が共役平面に対し直交したアルキル鎖部分の自己組織化により、特異なパッキング構造を結晶中で形成することを明らかにした。また、ケイ素架橋スチルベン誘導体の光物性評価から、ケイ素の光物性に及ぼす顕著な効果を明らかにした。例えば、スチルベンという最も基本となる構造において、炭素架橋体では可視領域に全く蛍光を示さないのに対し、ケイ素架橋体では強い青色発光を示す。これは、蛍光寿命測定、分子軌道計算などの検討の結果、ケイ素の軌道の寄与により 電子系の最低空軌道(LUMO)のエネルギー準位が著しく低下するためであることが明らかとなった。このように典型元素を導入することにより、特異な構造、物性をもつ 電子系の構築が可能となる。

## 5 自己評価:

本研究プロジェクトでは、有機エレクトロニクス分野の基盤材料となりうる真に優れた 電子系材料の開発を目的に、“有機エレメント 電子系”という新たな物質群の開発に取り組んだ。究極かつ個性ある 電子系材料の創出を目指し、当初設計したいくつかの分子群の中でも、特にラダー型平面 電子系の合成に重点を置き、その方法論の開拓から検討した。その中で、(*o*-シリルフェニル)アセチレン類の分子内還元的二重環化反応を見だし、ケイ素架橋オリゴ(*p*-フェニレンビニレン)類の合成を達成した。さらに、この方法論の 16 族元素への展開を検討する中で、ビス(*o*-ハロアリール)ジアセチレンの分子内三重環化反応というもう一つの新環化反応を見だし、縮合多環カルコゲン 電子系分子群の創製を達成した。当初の計画を越える発展的展開ができたものと考えている。今回得られた成果は、典型元素化学と応用物理の間に位置する“機能典型元素化学”という新融合領域の礎になるものであり、今回開発した方法論の他の元素への展開や、得られた 電子系分子群の有機エレクトロニクスへの応用により、さらにこの化学を展開できるものと考えている。

## 6 研究総括の見解:

有機構造化学、理論化学、合成化学より出発し、多くの優れた成果を生みだしつつ、物性、電子材料まで研究の枠を拡げ、有機ELとして実用化まで達成した点、極めて高く評価できる。世界にさがけて新しい研究のスタイルを示した。

## 7 主な論文等:

### 論文

- 1) Ladder Oligo(*p*-phenylenevinylene)s with Silicon and Carbon Bridges, C. Xu, A. Wakamiya, and S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, in press.
- 2) A Key Role of Orbital Interaction in the Main Group Element-Containing  $\pi$ -Electron Systems, S. Yamaguchi and K. Tamao, *Chem. Lett. (Highlight Review)*, **34**, 2-7 (2005).
- 3) Ladder Bis-Silicon-Bridged Stilbenes as a New Building Unit for Fluorescent  $\pi$ -Conjugated Polymers, C. Xu, H. Yamada, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, and K. Tamao, *Macromolecules*, **37**, 8978-8983 (2004).
- 4) General Silaindene Synthesis Based on Intramolecular Reductive Cyclization: Synthesis of New Fluorescent Silicon-Containing  $\pi$ -Electron Systems, C. Xu, A. Wakamiya, and S. Yamaguchi, *Org. Lett.*, **6**, 3707-3710 (2004).
- 5) All-anti Pentasilane: Conformation Control of Oligosilanes Based on Bis(tetramethylene)-Tethered Trisilane Unit, H. Tsuji, A. Fukazawa, S. Yamaguchi, A. Toshimitsu, and K. Tamao, *Organometallics* **23**, 3375-3377 (2004).
- 6) First Br<sub>4</sub> four Centre-Six Electron and Se<sub>2</sub>Br<sub>5</sub> Seven Centre-Ten Electron Bonds in Nonionic Bromine Adducts of Selenanthrene, W. Nakanishi, S. Hayashi, S. Yamaguchi, and K. Tamao, *Chem. Commun.*, 140-141 (2004)
- 7) Bis-Silicon-Bridged Stilbene Homologues Synthesized by New Intramolecular Reductive Double Cyclization, S. Yamaguchi, C. Xu, and K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 13662-13663 (2003)
- 8) *Endo-Endo* Mode Intramolecular Reductive Cyclization of Cyclic 1,2-Bis(silylethynyl)benzenes, S. Yamaguchi, M. Miyasato, and K. Tamao, *Chem. Lett.*, **32**, 1104-1105 (2003).
- 9) The Double *N*-arylation of Primary Amines: A New Synthetic Strategy toward Multi-substituted Carbazoles with Unique Optical Properties, K. Nozaki, K. Takahashi, K. Nakano, T. Hiyama, H.-Z. Tang, M. Fujiki, S. Yamaguchi, and K. Tamao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 2051-2053 (2003)
- 10) Molecular Design of Colorimetric and Ratiometric Fluorescent Chemosensor with Triple Emission Changes: Fluoride Ion Sensing by a Triarylborane-Porphyrin Conjugate, Y. Kubo, M. Yamamoto, M. Ikeda, M. Takeuchi, S. Shinkai, S. Yamaguchi, and K. Tamao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 2036-2040 (2003)
- 11) Dibenzoborole-Containing  $\pi$ -Electron Systems: Remarkable Fluorescence Change Based on the ON/OFF-Control of the  $p_{\pi}$ - $\pi^*$  Conjugation, S. Yamaguchi, T. Shirasaka,

- S. Akiyama, and K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 8816-8817 (2002).
- 12) Synthesis, Structures, and UV-visible Absorption Spectra of Tri(9-anthryl)bismuthine Derivatives, S. Yamaguchi, T. Shirasaka, and K. Tamao, *Organometallics*, **21**(12), 2555-2558 (2002).
  - 13) A New Approach to Photophysical Properties Control of Main Group Element  $\pi$ -Electron Compounds Based on the Coordination Number Change, S. Yamaguchi, S. Akiyama, and K. Tamao, *J. Organomet. Chem. (Special Issue: Frontiers in Organometallic Chemistry)*, **652**, 3-9 (2002).
  - 14) Cross-Coupling Reactions in the Chemistry of Silole-Containing  $\pi$ -Conjugated Oligomers and Polymers, S. Yamaguchi, K. Tamao, *J. Organomet. Chem. (Special Issue: Cross-Coupling)*, **653**(1-2), 223-228 (2002).
  - 15) The Coordination Number-Photophysical Properties Relationship of Trianthrylphosphorus Compounds: Doubly Locked Fluorescence of Anthryl Groups, S. Yamaguchi, S. Akiyama, and K. Tamao, *J. Organomet. Chem. (Special Issue: Main Group Chemistry)*, **646**, 277-281 (2002).

#### 特許

- 1) 特願 2004-068039・含カルコゲン縮環多環式有機材料 ,およびその製造方法・山口茂弘 , 岡本敏宏・科学技術振興機構・2004 年 3 月 10 日
- 2) 特願 2003-378923・多環縮環型 共役有機材料 , その合成中間体 , 多環縮環型 共役有機材料の製造方法 , および , 多環縮環型 共役有機材料の合成中間体の製造方法・山口茂弘 , 徐 彩虹・科学技術振興機構・2003 年 11 月 7 日
- 3) PCT/JP03/10538・多環縮環型 共役有機材料 , およびその合成中間体 , 並びに多環縮環型 共役有機材料の製造方法・山口茂弘 , 徐 彩虹 , 玉尾皓平・2003 年 8 月 21 日

#### 受賞

2002 年 3 月 日本化学会進歩賞 .

#### 招待講演

- 1) 機能典型元素化学 : 材料科学を指向した分子設計 , 山口茂弘 , 第 12 回理論化学シンポジウム , 滋賀 , 平成 16 年 9 月 12-14 日 ( 招待講演 )
- 2) 元素をいかに使うか・有機エレクトロニクス材料の新分子設計 , 山口茂弘 , 第 18 回分子構造若手夏の学校 , 仙台 , 平成 16 年 9 月 4-6 日 ( 招待講演 )
- 3) 新有機エレクトロニクス材料への典型元素アプローチ , 山口茂弘 , 有機金属若手の会 , 京田辺 , 平成 16 年 7 月 15-17 日 ( 招待講演 )
- 4) 典型元素を鍵とする機能性有機材料の創製 , 山口茂弘 , OM セミナー , 名古屋大学 , 平成 16 年 6 月 28 日 ( 招待講演 )
- 5) 元素の特性を活かした有機材料開発 , 山口茂弘 , 東大 21COE セミナー , 平成 16 年 5 月 1 日 ( 招待講演 )
- 6) 機能性典型元素化学 : 典型元素架橋スチルベンの合成と光物性 , 山口茂弘 , 京都大学

元素化学セミナー，京都，平成 16 年 1 月 19 日（招待講演）

- 7) 機能性エレメント 電子系の化学，山口茂弘，東工大資源化学研究所セミナー，平成 15 年 12 月 3 日（招待講演）
- 8) 元素をいかに使うか・有機エレメント 電子系の化学，山口茂弘，第 9 回機能性ホストゲスト化学研究会，博多，平成 15 年 8 月 21 日-22 日（招待講演）
- 9) 13, 14, 15 族典型元素を含む機能性 電子系の設計と合成，山口茂弘，玉尾皓平，化学研究所発表会，京都大学化学研究所，平成 14 年 12 月 6 日（依頼講演）
- 10) 典型元素を鍵とする機能性 電子系材料の設計，山口茂弘，分子研研究会，岡崎，平成 14 年 11 月 29 日-12 月 1 日（招待講演）
- 11) 材料科学を指向した有機元素化学，山口茂弘，高分子学会東海支部夏季合宿，高分子学会東海支部、東海高分子研究会，愛知，平成 14 年 8 月 2- 3 日（招待講演）
- 12) 有機エレメント 電子系の化学，山口茂弘，甲南大学理工学部化学セミナー，神戸，平成 14 年 7 月 27 日（招待講演）
- 13) 13, 14, 15 族典型元素を含む機能性 電子系の創製，日本化学会第 81 春季年会，山口茂弘，早稲田大学，東京，平成 14 年 3 月 26-29 日（受賞講演）
- 14) 有機エレメント 電子系の機能化，山口茂弘，分子研研究会「無機金属化学の展望-全元素化学を目指して」，分子科学研究所，岡崎，平成 14 年 1 月 28-29 日（招待講演）