

1. 研究の目的

ケイ素を含む5員環共役ジエン化合物シロールは、有機半導体材料として注目されている化合物であり、有機EL用の電子輸送材料として一部実用化されている。しかし現状では、合成コストが高く、また合成の出発原料が限られるために性能向上のための分子設計が制限されるなどの問題点を抱えており、さらなる高性能材料の安価創製が求められている。

これまでのシロール研究はもっぱら単環型シロールを用いたものであり、縮環型シロールの研究例は極めて少なく、適当な合成手法が欠如していた。われわれは新しいシロール系化合物の合成ターゲットとして、縮環型シロールを選択し、その新しい合成法を開発した (Tobisu et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7506)。本研究では、このわれわれ独自の手法による有機ELデバイスに利用可能な縮環型シロールの開発を目指す。これまでに報告例のない新規な2種類の縮環系シロール誘導体の合成法を確立し、有機ELデバイス用電子輸送材料としての利用価値・ポテンシャルを見極める。より具体的には、新規な縮環系シロール誘導体の網羅的合成により、構造-物性相関を明らかとし、最終的には実用化可能なレベルの化合物の創出を目指す。

さらに、シロール合成で得られた知見をもとに、ゲルマニウムなどのこれまで有機半導体材料としてはほとんど用いられてこなかった高周期典型金属元素をケイ素原子の代わりに導入した化合物を合成し、それらの有機材料としての可能性を検討する。これらの金属元素導入により、内部重原子効果によるりん光発光特性など従来にない物性が期待される。さらに、従来のりん光材料に必須であったイリジウムなどのレアメタルを、比較的豊富に存在するビスマスに置き換えることができれば、資源活用戦略上も意義深い。

2. 研究の内容(手法、経過、評価など。)

1. π 系拡張型シロールへの展開

これまで、ベンゼンとシロールの2環が縮合したベンゾシロール誘導体合成について検討してきた。縮合環の数をさらに増やすことで、 π 共役系の拡張効果による物性改善が期待される。

出発物質にナフタレン環を持つボロン酸エステルを用いて反応を行い、ベンゼン-ベンゼン-シロールの縮合した3環性誘導体を合成を試みた(図1)。シリル基がナフタレン環の2位に位置する場合、対応する縮合シロール誘導体が良好な収率で得られた。一方、異性体であるシリル基を1位に持つ原料をロジウム触媒条件に付したところ、生成物は得られるものの、収率は大きく低下した。ケイ素まわりの立体障害の増加にともない、炭素-ケイ素結合の活性化過程の効率が低下したためであると考えられる。

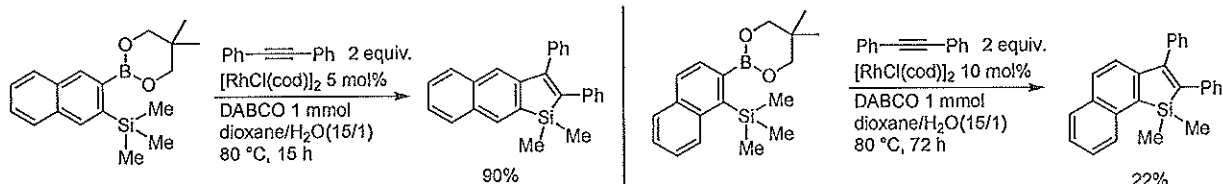


図1. π 共役拡張型シロールの合成1:ナフタレン環の利用

次に、ボリル基とシリル基をそれぞれ2つずつ持つベンゼン環を出発原料とし、われわれの開発したシロール合成反応が2回進行すれば、3環性誘導体の合成へと展開できると考え、検討を行った。合成スキームを図2に示す。当初想定していたのは、同じアルキンを2分子取り込んだ対称型のベンゾジシロールの合成であった。しかし、偶然にモノボリル化体3が効率よく得られ、かつ幸運にもロジウム触媒系でプロモ基が損なわれずベンゾシロール4が合成できたことから、2つの異なるアルキンを導入した非対称型のベンゾジシロール合成法を確立することができた。

2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です。)

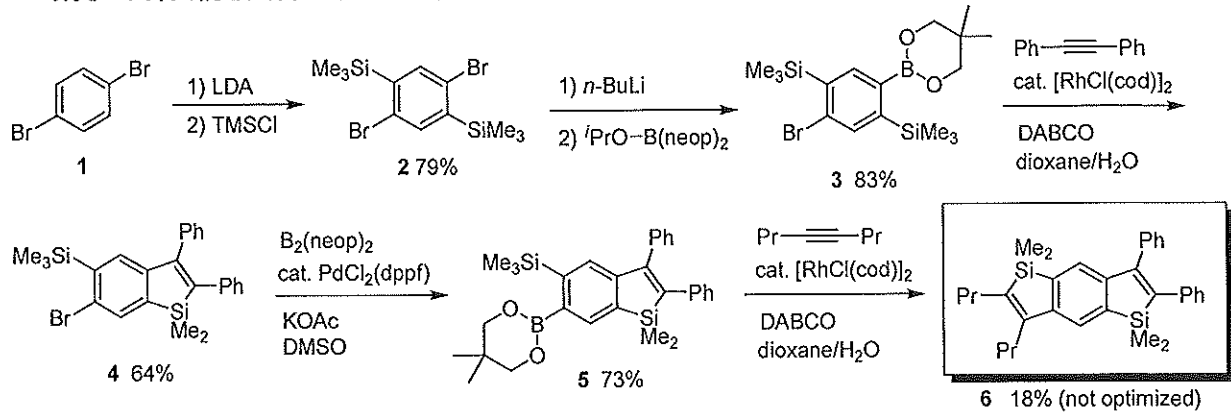
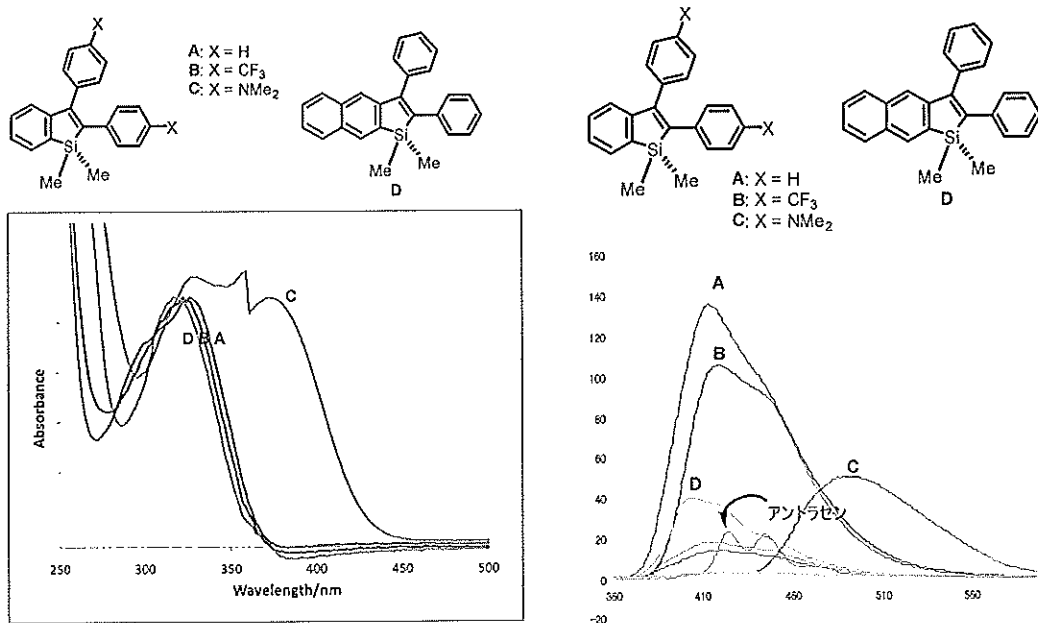


図2. π 共役拡張型シロールの合成2: ダブル環化反応の利用

2. ベンゾシロール誘導体の物性検討

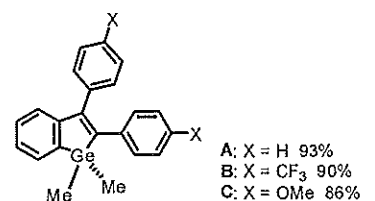
本ロジウム触媒反応を利用して合成した一連のベンゾシロール誘導体の吸収及び発光スペクトル測定を行った。

まず、ジクロロメタン溶液の吸収スペクトル測定を行った結果を図7に示した。ジフェニルアセチレン由来の生成物A及び電子求引基を導入したベンゾシロールBの吸収極大波長はそれぞれ327, 323 nmであり、大きな差はなかった。これに対し、ジメチルアミノ基を導入したシロールCでは、372 nmと大きく高波長シフトした。一方で、中心骨格を3環性とした誘導体では、2環性誘導体Aに比べて若干低波長側(317 nm)に吸収極大が認められた(下図左)。次に、ジクロロメタン溶液の蛍光スペクトル測定を行ったが、いずれの化合物もほとんど蛍光発光は観測されなかった。一方で、固体粉末状態で測定したところ、一部の化合物が強い蛍光発光を示すことがわかった(下図右)。特に、ベンゾシロールの2, 3位にアリール基を持つ誘導体が特に強い蛍光をし、その強度は基準物質であるアントラセンを大きく上回った。最大発光波長は置換基の種類により制御可能であることもわかった。すなわち、ベンゾシロールAの蛍光スペクトルにおける極大波長は414 nmであるのに対し、ジメチルアミノ基では493 nmと大きく長波長側にシフトした。



3. ベンゾゲルモール誘導体への応用

ケイ素の同族元素であるゲルマニウムを用いて、ロジウム触媒反応を行ったところ、対応するベンゾゲルモールが効率よく得られることがわかった。これまでゲルモールは有機材料としてはあまり注目されることはなかったが、本研究により、効率よい合成法を確立することができた意義は大きい。予備的な固体状態で蛍光スペクトル測定を行ったところ、対応するシロール誘導体と同程度の固体蛍光を示すことが明らかになった。



3. 研究の結論、今後の課題

本研究では、ロジウム触媒によるベンゾシロール合成反応の新規有機半導体材料探索のための合成ツールとしての確立を目指し、基礎及び応用的検討を行った。その結果、3環性非対称型ベンゾジシロール骨格構築法を確立するとともに、生成物であるベンゾシロールの固体蛍光特性を明らかにすることができた。今後は、電子輸送材料としての応用を指向した、電子移動度の測定等を実施する予定である。さらに本研究で得られた知見をもとに、キラルケイ素中心を持つベンゾシロール誘導体の触媒的不斉合成とその応用といった新しい研究課題へと今後展開していきたいと考えている。

さらに、これまでほとんど例のなかったケイ素の代わりにゲルマニウムを導入したベンゾゲルモールの合成反応を確立することができた。この反応は、収束性の高い合成法であるという特徴を有しており、入手容易なアルキンの構造を種々変えて反応を行うだけで、多種多様な構造をもったベンゾゲルモールが簡便かつ迅速に合成可能である。また、物性に関しても、ケイ素と同様の電子状態を持つことが明らかとなり、例えば固体状態での蛍光発光などを示すことから有機材料としての潜在性を持つことを明らかにした。今後は、ゲルマニウム以外のさらに多様な高周期元素を用いて、対応するヘテロール環構築法の開発へと展開していく予定である。

4. 成果の価値(とくに判りやすく書いてください。)

4. 1. 社会的価値

近年ディスプレイ機器はブラウン管から液晶パネルやプラズマパネルに置き換えが進み、将来的にはさらに有機ELへの世代交代が進むと言われている。有機ELディスプレイは消費電力が小さいうえに画像が美しいことが特徴であり、さらに材料とプロセスを選べばフレキシブル化することも可能であることから、その可能性は大きい。また照明分野は環境問題への意識の高まりから省エネルギーが強く望まれており、さらに蛍光灯のように水銀などの有害物質を含まないことから、ディスプレイ分野以上に有機ELの発展する余地が大きいと考えられる。さらにベンゾシロール誘導体は有機薄膜太陽電池の半導体活物質として利用できる可能性もあり、さらなる技術・市場の広がりが期待できる。本研究の成果は、このような応用が期待できる物質群の合成手法を新たに開発した点にある。

4. 2. 学術的価値

本研究で得られる縮環型シロール誘導体は、これまでにない構造を持つ化合物群である。それゆえ、これら化合物の基礎的な光電子化学的特性(吸収・発光スペクトル、イオン化ポテンシャル等)は全く未知である。したがって、この縮環型シロール誘導体の構造-物性相関を明らかにしたことは、学術的にも非常に重要であり、この研究により得られる情報は、さらなる含ケイ素パイ共役分子創製のための新しい設計指針となることが期待される。

さらに、本研究で活用するロジウム触媒による反応は、炭素-ケイ素および炭素-ゲルマニウム結合活性化という反応化学的にも例のない過程を含むものであり、この観点からの学術的重要性も兼ね備えている。

4. 3. 成果論文(本研究で得られた論文等を年代順に書いてください。未発表のものは公表予定を書いてください。)

Rhodium-Catalyzed Synthesis of Germoles via the Activation of Carbon-Germanium Bonds

Mamoru Tobisu, Katsuaki Baba, and Naoto Chatani

Org. Lett. **2011**, *13*, 3282-3284.