

論文の要旨

題目 Synthesis and Properties of Group 14 Element-bridged Bipyridyl Derivatives
 (14 族元素架橋ビピリジル誘導体の合成と物性)

氏名 村上 和也

近年、無機半導体を用いた素子の代替として、有機発光ダイオード (OLED) や有機太陽電池 (OPV)、有機電界効果トランジスタ (OFET) といった有機半導体素子の開発が盛んに行われている。有機材料を用いる利点として、素子の薄膜化や軽量化、さらに溶液プロセスでの素子作製によるコストの低減が期待されている。これらの有機半導体材料としての応用を指向し、最近ではポリチオフェンに代表される様々な機能性 π 共役化合物の開発が行われてきた。有機半導体素子の高性能化においては、材料となる π 共役化合物の構造や電子状態などを精密に制御することが非常に重要となる。その物性制御の手法の一つとして、 π 共役系に無機元素を導入し、元素特有の効果を付与することで、従来にない優れた物性を発現させるという方法が挙げられる。無機元素を含む代表的な骨格として、14 族元素であるケイ素やゲルマニウムで 2,2'-ビチオフェンを分子内架橋したジチエノシロール (DTS) やゲルモール (DTG) が知られている。この骨格は架橋による効果で高い平面性を持ち、さらに架橋元素の σ^* 軌道とビチオフェンの π^* 軌道の相互作用 ($\sigma^*-\pi^*$ 共役) による低い LUMO 準位を有する。DTS や DTG は、現在、有機薄膜太陽電池の p 型半導体材料や有機トランジスタ材料などとして用いられる π 共役分子の構成骨格として広く利用されている。この他にも様々な π 共役骨格を無機元素で架橋した例が報告されており、それぞれの母体となる π 電子系と架橋元素に特有な物性を持つことが見出されている。しかしながら、14 族元素で架橋した π 共役骨格としてはビチオフェンやビフェニル、ビセレノフェン、ビインドールなど数例が報告されたのみであった。そこで著者は、新たに 4,4'-ビピリジルをケイ素及びゲルマニウムで架橋したジピリジノシロール (DPyS)、-ゲルモール (DPyG) を合成し、その物性の評価を行った。ビピリジルは電子不足な π 電子系であり、低温で燐光発光する興味深い骨格であるため、架橋部の導入によるこれらの物性の変化について詳細に調査した。さらに、これらの骨格を含む誘導体の合成についても検討を行った。

DPyS および DPyG 誘導体の合成は、3,3'-ジリチオ-4,4'-ビピリジルと種々のジアリルジクロロシラン、ジクロロゲルマンを反応させることで達成した。ケイ素架橋体としてはケイ素上にフェニル基または *p*-メトキシフェニル基をもつ DPyS1 および DPyS2 を合成し、ゲルマニウム架橋体としてはフェニル基を置換基として持つ DPyG1 を合成することに成功した。DPyS1, 2 は環化反応が遅く低収率 (~11%) であったが、DPyG1 は 70% 程度の収率で得られた。興味深いことに、これらの架橋型ビピリジルはいずれも溶液状態では発光性が低かったものの (<2%)、固体状態では低温条件下で燐光発光性を示すことが明らかとなった。無架橋の 4,4'-ビピリジルは低温条件下で燐光発光することが報告されていたが、ガラスマトリックス中という特殊な条件下での発光であり、架橋によって燐光発光性を示す状態に大きな違いが見られた。また、DPyS1, 2 の燐光発光は低温においても非常に低い量子収率であったのに対し、DPyG1 では最大で 22% の燐光発光収率を示し、さらに -80°C と比較的高温まで発光が観測された。燐光発光性材料は通常の蛍光発光性材料と異なり一重項と三重項の励起子を利用できるため、有機発光素子において理論上高効率発光の達成が期待される。燐光発光性の材料の多くはイリジウムなどの貴金属を含むため、今回合成した架橋型ビピリジルは燐光発光性分子としては極めて珍しい例であるといえる。加えて、これらの架橋型ビピリジルは平面性が向上した効果や $\sigma^*-\pi^*$ 共役に由来し、無架橋のビピリジルに比べさらに低い LUMO 準位を有することが実験的・計算的手法により

明らかとなった。14 族元素架橋型ビピリジルは固体燐光発光性や電子受容性をもつ材料として有望であることが明らかとなり、ビピリジルのような電子不足な系に対しても 14 族元素架橋によって電子状態を制御できるという非常に重要な知見も得られた。

4,4'-ビピリジルの窒素上へ置換基を導入した 4,4'-ビピリジニウムはビオロゲンと呼ばれ、極めて電気化学的に安定かつエレクトロクロミズム特性を持つ化合物として知られている。そこで、14 族元素架橋ビピリジル誘導体のうち最も容易に合成可能である **DPyG1** を用いビオロゲン骨格へと変換することで、より電子受容性が高く電気化学的に興味深い物性を持つ材料の創出を試みた。合成はヨウ化メチルと **DPyG1** をアセトニトリル溶液中で加熱することで行い、ゲルマニウム架橋メチルビオロゲン誘導体 (**GMV²⁺2I⁻**) を高収率で得た。**GMV** は燐光発光性を示さなかったものの、ゲルマニウム架橋部のないメチルビオロゲンと同様に高い電気化学的安定性と電気化学的な還元によるクロミック特性を示すことが明らかとなった。さらに、架橋による効果でより低電位での還元が可能であることが示唆された。しかしながら、非常に電子不足な π 電子系であるビオロゲンに対しては $\sigma^*-\pi^*$ 共役の寄与が比較的小さく、大きな LUMO 準位の安定化は起こらないことも実験や理論計算の結果から明らかとなった。温和な条件下でヨウ化メチルを反応させることで片側のピリジン環にのみメチル基を導入した誘導体も合成しており、この化合物もまたクロミック特性を持つことを見出した。

DPyG 骨格は合成が容易であったことから、アクセプター骨格としての応用も検討した。以前の研究で、ケイ素やゲルマニウムを介してドナー性とアクセプター性の高い π 共役系を結んだ化合物は分子内電子移動やエネルギー移動など特異な物性を示すことが明らかとなっている。これらの材料は幅広い吸収帯と優れた電荷移動特性を持つため、光電変換材料などとして有望であることが明らかとなっている。一方で、スピロ型の π 共役化合物は隣接して異なる π 共役系を非共役的に配置でき、非常に剛直な骨格となることから、発光性の材料などとしての応用が期待されている。そこで **DPyG1** をアクセプター骨格として用い、ドナー性の骨格である **DTG** のゲルマニウム上にスピロ型に縮環させた、スピロ [(ジピリジノゲルモール) (ジチエノゲルモール)] (**sDPyDTG**) を合成し、その物性の評価を行った。**sDPyDTG** 骨格は 3,3'-ジリチオ-2,2'-ビチオフエンと塩化ゲルマニウム(IV)から塩素置換 **DTG** を構築し、次いで 3,3'-ジリチオ-4,4'-ビピリジルと反応させることで合成した。**DPyG** ユニットと **DTG** ユニットが隣接する位置に直交して存在するため、**sDPyDTG** 誘導体は分子内エネルギー移動や電子移動に由来する、特異な発光挙動を示した。すなわち、**DPyG** ユニットと **DTG** ユニットは共役していないためにそれぞれ独立した吸収帯が観測されたが、発光は分子内エネルギー移動によって **DTG** ユニットのみから観測された。また、一般に **DTG** 誘導体は高い蛍光発光性を示すが、**sDPyDTG** 誘導体は分子内電子移動によって **DTG** ユニット上の励起子が **DPyG** ユニットへと移動することで観測された発光は非常に低量子収率であった。さらに、ジブromo化した **sDPyDTG** とジスタニルビチオフエンとの **Stille** カップリング反応によるポリマー化についても検討しており、**DTG** ユニットの π 共役長を伸長させることで発光波長や発光量子収率を制御することが可能であることが示唆された。最も共役が発達した系においては、**DTG** ユニットの LUMO 準位が大きく安定化を受けることで電子移動過程が抑制され、比較的高い発光量子収率が得られた。**sDPyDTG** 骨格は剛直な骨格であり、分子内電子移動によって容易に電荷分離した状態を形成できることから、潜在的に有機光電変換材料としての応用が期待される材料であることが示唆された。

14 族元素架橋ビピリジルのうち最も高い燐光発光性をもつ **DPyG1** は、さらに金属錯体への配位による高燐光発光性錯体の創出についても検討を行った。近年、銅-ピリジン系の錯体が優れた発光性を示すことが報告されており、配位子によって発光性について制御できることが明らかとなっている。14 族元素架橋ビピリジルは無架橋のビピリジルに比べ優れた燐光発光性を持つため、より高い発光性をもつ錯体が得られると期待

した。THF 溶液中でヨウ化銅(I)二核錯体 $\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{PPh}_3)_3$ と **DPyG1** を反応させることで橙色の錯体 **DPyGCu** が得られ、単結晶 X 線構造解析より Cu_2I_2 の平面四角形構造を保ったまま **DPyG1** が配位することで 2 次元的なポリマー状構造をとっていることが示唆された。無架橋のビピリジルを用いた同様の錯体 (**BPyCu**) は固体状態で優れた発光性を示すことが報告されているが、有機溶媒への溶解性が低いという課題があった。**DPyGCu** は有機溶媒に可溶であり、室温、固体状態での燐光発光が観測された。さらに、**BPyCu** に比べ長波長での発光が可能であることも示唆された。しかしながら、**DPyGCu** は結晶性の低下や発光の長波長化に伴って発光の量子収率は中程度 (25 %) であることも明らかとなった。また、**DPyGCu** は有機溶媒へ可溶であったことから、**DPyGCu** 粉末を PMMA 溶液に混合することで燐光発光性の均一な **DPyGCu/PMMA** 薄膜を作製することも可能であった。錯体の熱安定性も向上しており、配位子にゲルマニウムを導入することで様々な物性を改善できることが明らかとなった。

以上の結果から、14 族元素架橋ビピリジルは燐光発光性、あるいは電子受容性の骨格として有望であることが示され、さらにピリジル基上に様々な置換基を導入することで異なる物性・電子状態をもつ骨格へと変換可能であることが明らかとなった。また、ビピリジルのような電子不足な π 電子系に対しても 14 族元素架橋による物性制御が有効であることも示唆され、今後の有機材料開発における研究指針として本研究は大きな意義をもつ。