

14族元素架橋ビピリジルを核とした新規 π 共役材料の探索

(広大院工) ○村上和也, 大下浄治, 大山陽介

1. 緒言

近年、有機半導体材料としての応用を指向した機能性 π 共役化合物の開発が盛んに行われている。有機半導体を用いた素子の高性能化には、通常、有機化合物の構造や電子状態の分子レベルでの物性制御が必須となる。我々は、 π 共役骨格中にケイ素などの後周期14族元素を組み込むことで元素特有の機能を付与し、従来の有機元素のみでは達成困難な物性制御が可能であるとして、研究を進めてきた。例えば、ピチオフェンをケイ素やゲルマニウムで架橋したジチエノシロール (DTS)、-ゲルモール (DTG) は、高い平面性と $\sigma^*-\pi^*$ 共役による狭いHOMO-LUMO準位差を有するため、有機薄膜太陽電池のp型半導体材料の構成骨格として現在広く利用されている (Chart 1)。14族元素架橋ピアリールは優れた機能性を持つものが多くされているため、今回新たに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メタロール (DPyM, M = Si or Ge) を合成し、その物性の評価を行った。^[1]さらに、これらの骨格のポリマー化やピリジル基の反応性を活かした誘導体への変換についても検討を行った。

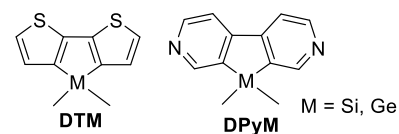
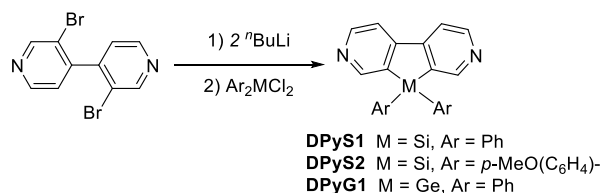


Chart 1.

近年、有機半導体材料としての応用を指向した機能性 π 共役化合物の開発が盛んに行われている。有機半導体を用いた素子の高性能化には、通常、有機化合物の構造や電子状態の分子レベルでの物性制御が必須となる。我々は、 π 共役骨格中にケイ素などの後周期14族元素を組み込むことで元素特有の機能を付与し、従来の有機元素のみでは達成困難な物性制御が可能であるとして、研究を進めてきた。例えば、ピチオフェンをケイ素やゲルマニウムで架橋したジチエノシロール (DTS)、-ゲルモール (DTG) は、高い平面性と $\sigma^*-\pi^*$ 共役による狭いHOMO-LUMO準位差を有するため、有機薄膜太陽電池のp型半導体材料の構成骨格として現在広く利用されている (Chart 1)。14族元素架橋ピアリールは優れた機能性を持つものが多くされているため、今回新たに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メタロール (DPyM, M = Si or Ge) を合成し、その物性の評価を行った。^[1]さらに、これらの骨格のポリマー化やピリジル基の反応性を活かした誘導体への変換についても検討を行った。

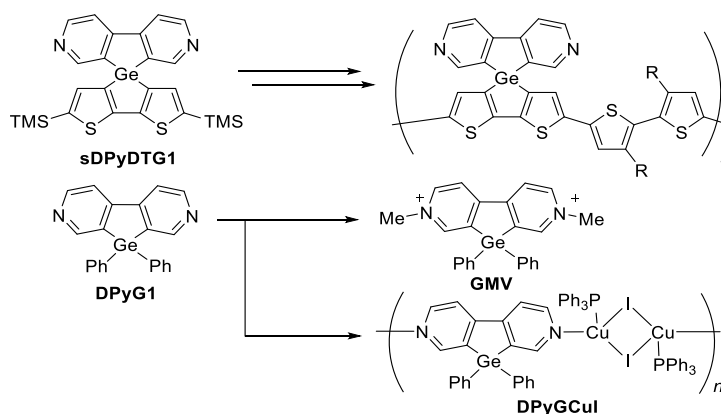
2. 結果と考察

DPyS1, 2およびDPyG1はScheme 1に示す反応により合成した。DPyS誘導体は環化反応が遅く低収率 (~11%) であったが、DPyG1は71%と比較的高収率で得られた。興味深いことに、DPyM誘導体はいずれも蛍光発光性は低かったものの、固体状態、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'-ビピリジルは元々低温条件下で燐光発光することが報告されていたが、特にDPyG1は-80 °Cと比較的高温まで発光が観測され、発光温度の大幅な向上が見られた。燐光発光は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魅力的な物性であり、貴金属を含まない低分子系化合物としては極めて珍しい性質である。加えて、元々ビピリジルは電子不足な π 電子系であるが、それに比べDPyM誘導体はさらに低いLUMO準位を有することも明らかとなっており、電子受容性材料としても興味深い化合物であった。



Scheme 1. DPyS および DPyG の合成

DPyM誘導体はその骨格自身で興味深い物性を有していたが、官能基導入や他骨格への変換などに関する知見が得られていなかった。そこで、官能基の導入が容易なDTG骨格をDPyG骨格のGe上に縮環させた、スピロ [(ジピリジノゲルモール) (ジチエノゲルモール)] (sDPyDTG1, Scheme 2-a) を合成し、ポリマー化について検討を行った。得られたsDPyDTG1誘導体はいずれも燐光発光性は持たなかったが、DPyGユニットとDTGユニットが隣接する位置に非共役的に存在するために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。さらに、ポリマー化により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った。



Scheme 2. DPyG 骨格を有する誘導体の合成

一方で、ピリジル基の反応性を活かした窒素上へのメチル基の導入および金属錯体の配位についても検討を行った。合成の容易なDPyG1を用い、MeIと反応させることでメチル基が導入されたGe-架橋メチルピオロゲン誘導体 (GMV) が得られ、Ge-架橋部のないメチルピオロゲンと同様に高い電気化学的安定性と電気化学的還元による呈色反応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された。金属錯体の配位では、種々検討を行った結果、ヨウ化銅(I)二核錯体へ配位させることでポリマー状の錯体 (DPyGCuI) が得られた。DPyGCuIは固体状態での燐光発光性が向上しており、室温での燐光発光も可能であることが明らかとなった。

[1] J. Ohshita, K. Murakami, D. Tanaka, Y. Ooyama, T. Mizumo, N. Kobayashi, H. Higashimura, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, *Organometallics*, **33**, 517 (2014).