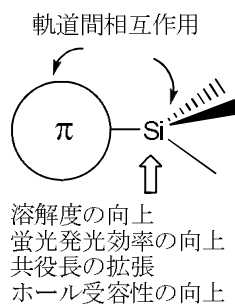


研究概要

1. 元素の特徴を活かした有機電子材料の開発

従来、電子材料は主に無機物に依存してきたが、最近ではより軽量で多様性に富み、環境負荷の小さい有機物を無機物の代わりに利用するという研究が盛んに行われている。その中でも、フレキシブルデバイスなどの基盤材料である有機半導体、発光材料あるいは太陽電池への展開が可能な光電変換色素などが次世代の有機電子材料として注目されている。しかし、これらに利用できる機能を持った有機物の範囲はまだ狭く、今後も新しい発想に基づく化合物探索が求められている。

一方、現在「元素の特徴を活かした有機材料開発」という概念での活発な研究が展開されている。これは、周期表を広く使って、様々な元素の電子的あるいは構造的な特徴を活かしてこれまでにない分子設計を行い、それを基に全く新しい骨格の有機材料を構築していこうというものである。その中でも、ケイ素を骨格に含んだ有機材料が以前から注目されており、ポリシロキサン、ポリシラザン、ポリカルボシラン、ポリシランなどが一般によく知られている。 π 電子系をケイ素基で架橋あるいは置換したタイプの化合物の合成と機能もよく検討されているが、ケイ素置換によって溶解性が増すといった物理的な効果の他に、ケイ素 σ 軌道と π 電子系との軌道間相互作用 ($\sigma-\pi$ 共役) などによって、共役長の拡張、蛍光発光効率の向上などのユニークな電子的効果があることが示されている。



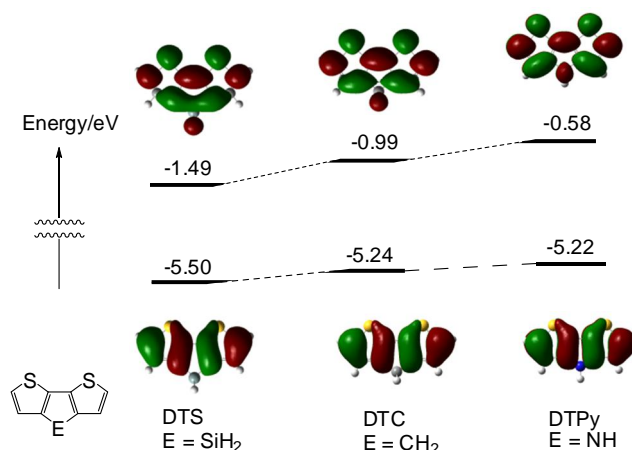
π 電子系へのケイ素基の置換効果の例

我々は、このような観点から研究を展開し、新規有機電子材料の分子設計・合成を行った。以下に、最近の研究例を示す。

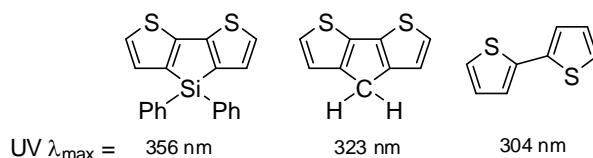
・新規発光材料の開発

ビチオフェンの β , β' -位をヘテロ原子で架橋すると、ビチオフェンの π 共役系が強制的に共平面になることによって π 共役が拡張されるが、それと同時にヘテロ原子による電子的擾動が期待できる。以前我々は、ビチオフェンをケイ素架橋した分子（ジチエノシロール：DTS）では、架橋ケイ素部の σ^* 軌道とビチオフェンの π^* 軌道が相互作用して、LUMOのレベルが低下することを報告した ($\sigma^*-\pi^*$ 共役)。この効果は非常に大きく、下図に示すように、他のヘテロ元素

で架橋された構造を持つ類似化合物に比べて LUMO はかなり下がっていることが DFT 計算から示された。実際に合成した DTS は、ビチオフェンや類似の炭素架橋体であるジチエノシクロペンタジェン (DTC) に比べて、UV 吸収極大の長波長シフトが見られる。また、低い LUMO のため DTS 誘導体が高い電子受容性を有し、その真空蒸着膜が有機 EL 素子 (OLED) の効率よい電子輸送層として利用できることも報告した。

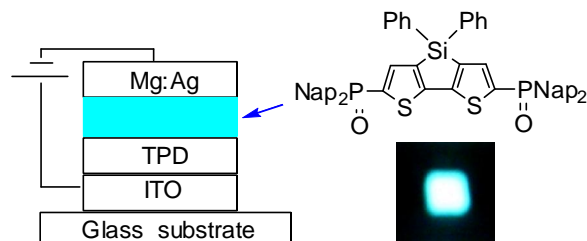


DFT 計算 (B3LYP/6-31G(d,p)) から導かれたヘテロ原子架橋ビチオフェンの HOMO および LUMO エネルギーレベルとそれぞれの軌道の様子



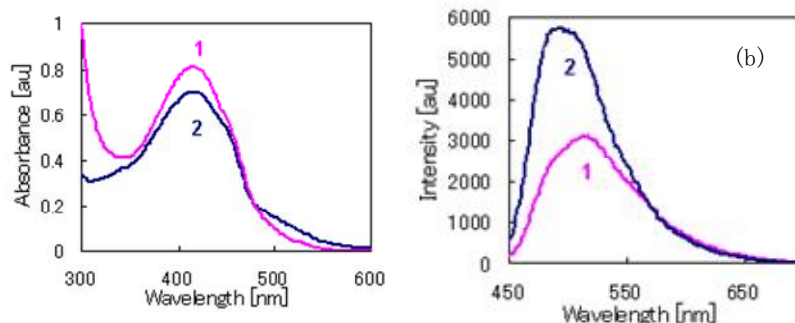
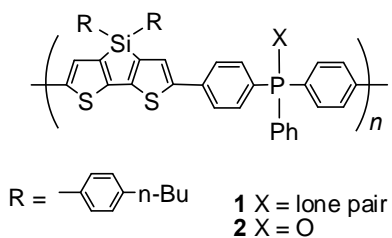
ビチオフェン誘導体の溶液中の UV 吸収極大

また、DTS 誘導体は高効率の発光材料としても期待できる。これは、 π 共役面の平面性が高いにもかかわらず、平面の上下にケイ素上の置換基が出ているので、立体障害のため分子間 π スタックが起こりにくく濃度消光の確率が低い、3 環性の堅い骨格なので、分子内振動による無輻射失活の割合が少ないことなどに起因すると考えられる。実際、我々は、リン置換基を有する DTS 誘導体が固体状態でも高い蛍光量子収率を示すことを見出し、その一つが青緑色の発光材料として有機 EL 素子に応用できることを報告した。



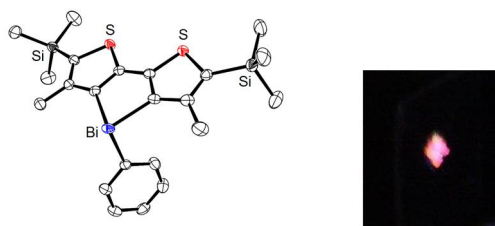
DTS 誘導体を発光材料とする素子構成と EL 発光の写真

また、リン-DTS 交互ポリマーの合成を試み、橙色の固体としてポリマー1 および2 を得ることができた。ポリマーは、溶解性に優れ、またスピコートによって、均一な薄膜にすることができ、薄膜でも下図に示すように橙色の発光が確認できた。



ポリマー1, 2 の溶液中での (a) 吸収, (b) 発光スペクトルと (c) ポリマーフィルムの発光の写真 (石英基板, 365 nm の紫外光で励起) (左) 1, (右) 2

有機りん光発光材料は、高効率の有機 EL 素子への応用が可能のため現在興味もたれている。しかし、これまで知られている有機りん光材料は、希金属を含むものが一般的であった。ジチエノシロールの中心ケイ素をビスマスに置き換えたジチエノビスモール誘導体の合成に世界に先駆けて成功し、これらの結晶構造を X 線回折測定によって明らかにするとともに、固体状態で赤色のりん光発光を示すことを明らかにした。下に結晶構造と固体でのりん光発光の写真を示す。ビスマスは、安価で低毒性の元素として知られており、今後の展開が期待できる。

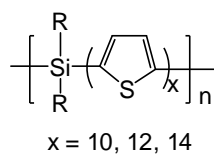


ジチエノビスモール

ジチエノビスモールの結晶構造と固体りん光発光の様子

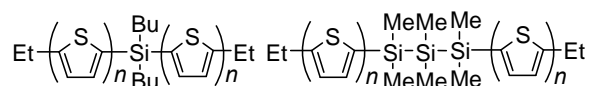
・新規 p-型有機トランジスタ材料の開発

π 電子系へのケイ素基の電子的効果を活用する独創的な分子設計に基づいた有機電子材料の開発を行い、例えばオリゴチオフェンを α 一位でケイ素基架橋することで、下図のような構造を持つポリマーを合成して、新しい材料への展開を検討した。特に、これらが良好なホール輸送材料として、多層型有機 EL 素子、有機 FET に利用できることを明らかにするとともに、その電導経路を解明した。



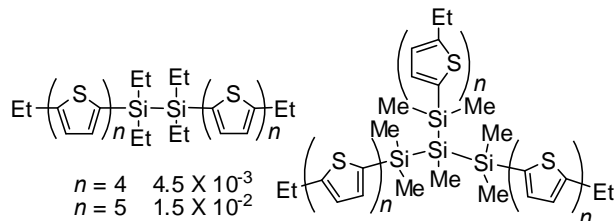
ケイ素架橋オリゴチオフェンポリマー

さらに、より性能の良い有機 FET 材料をケイ素置換 π 電子系で構築するために、複数のオリゴチオフェンをケイ素基で架橋した低分子を合成し、その真空蒸着膜の FET 特性を調べたところ、良好な FET 活性が見られた (下図)。



$n = 4$ not FET active
 $n = 5$ 2.2×10^{-2}

$n = 3$ 1.9×10^{-5}
 $n = 4$ 2.3×10^{-4}
 $n = 5$ 5.1×10^{-2}

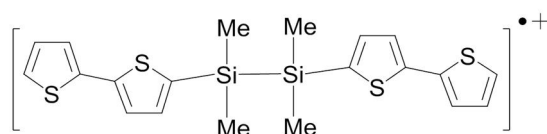
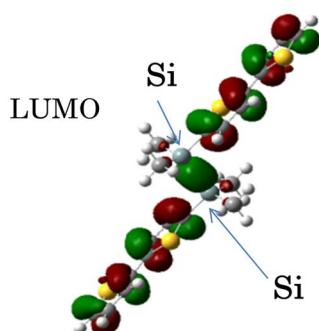


$n = 4$ 4.5×10^{-3}
 $n = 5$ 1.5×10^{-2}

$n = 3$ 4.4×10^{-5}
 $n = 5$ 6.4×10^{-2}

ケイ素架橋オリゴチオフェンの FET 活性. 数値は移動度 (cm²/Vs)

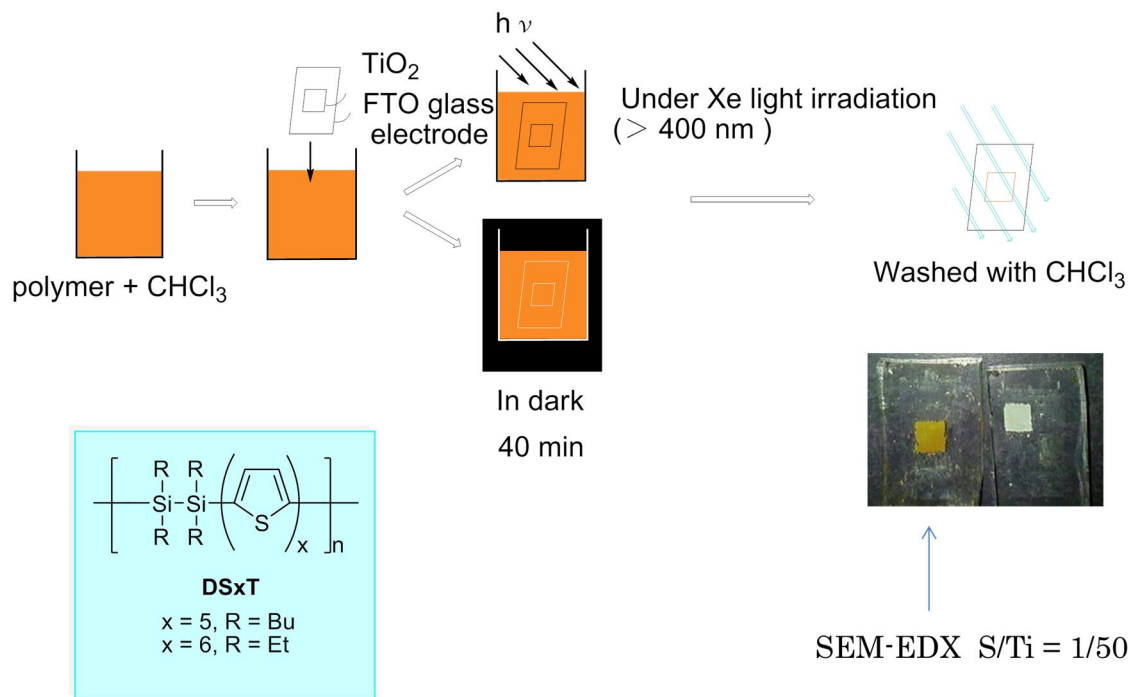
この高い活性の要因は、分子内での σ - π 共役に基づくものと考えられる。実際、以下の図に示すように、モデル化合物のラジカルカチオンの DFT 計算では、ホールの存在している軌道 (LUMO) が分子全体に広がっていることが分かる。



ジシラン架橋ピチオフェンのラジカルカチオンの LUMO

・色素増感太陽電池 (DSSC) への応用

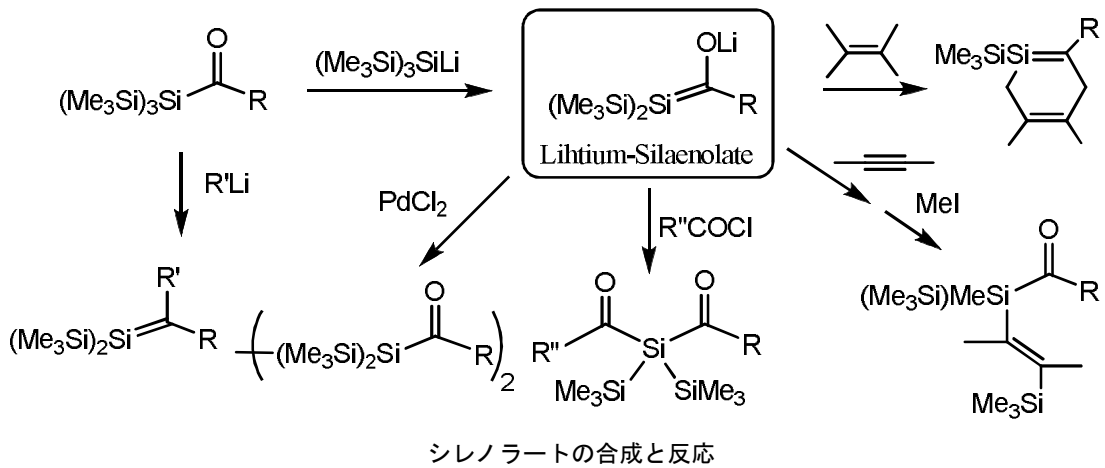
ケイ素- π 電子系ポリマーの多くは、光反応性を有し、紫外光照射することでアルコール・水などと反応する。この性質を利用して、ケイ素- π 電子系ポリマーを酸化チタン表面の水酸基と反応させ、酸化チタン表面に固定化する手法を開発した。このようにして生成したポリマー修飾酸化チタン電極は、DSSC に利用できた。色素の新しい固定化法として広く応用が可能である。



ケイ素架橋オリゴチオフェンの酸化チタンへの固定化（写真左は、照射によって処理したもの。右は、暗所で処理したもの。照射下でのみ、電極のポリマーによる着色が見られ固定化が確認できる）

2. 新しいケイ素反応試剤の開発

前述のように、ケイ素化合物は様々な材料として展開できる他、有機合成用の試剤としても有用である。しかしながら、炭素の場合と比較して汎用のケイ素試剤の種類が少ないので、どうしても一般に利用できる有機ケイ素化合物の応用に限界が生じる。特に、ケイ素系の求核剤の種類は限られている。このような観点からエノラート型のケイ素求核剤（シレノラート）の合成にはじめて成功し、その反応挙動の解明を行ってきた（下図）。



最近では、アシルエノラート型の求核剤の合成を行い、その有用性を検討している。

