

有機機能性材料を指向した新規リン含有 π 共役分子の創製

技術解説

武田 洋平*

Creation of novel phosphorus-containing π -conjugated molecules oriented toward organofunctional materialsKey Words : phosphorus, electron-acceptors, aromatic imides, π -conjugation, fluorescence

1 はじめに

近年のエレクトロニクス分野の発展は大変目覚ましく、身近な生活においても、パソコンや携帯電話が年々軽量化・小型化されていくのを多くの読者諸氏も実感されていることだろう。こうしたエレクトロニクス分野の最近のトレンドとして有機材料が注目されている。無機材料と比較して、材料製造やデバイス作製におけるコストを抑えられる点に加えて、軽量性・柔軟性を附与できる点が有機材料を使う大きなメリットである。従って、有機機能性化合物の創出は、材料開発に繋がり得る重要な基礎研究と位置付けることができる。しかし、恥ずかしながら筆者のように頭から足の指先まで有機化学が染み付いてしまっている人間は、「機能」もさることながら、「分子の形・構造」についつい目が向いてしまう。直感的に美しいと感じる「分子の造形美」や「合成的な優雅さ」を味わいながら「機能」の創出に繋げるという、少し贅沢なアカデミック基礎研究の醍醐味を日々楽しませてもらっている。本稿では、最近筆者らが目下取り組んでいる、“リン元素”を機能創出の鍵とする π 共役分子の創製研究について、拙文ながらその経緯から綴ってみたい。

2 研究のきっかけ

研究を立ち上げるきっかけは、筆者が助教として

2011年に大阪大学に着任して、何か新しいテーマを立ち上げようと奮起していた頃に遡る。筆者は当時、ペリレンジイミドやナフタレンジイミドに代表される芳香族(ジ)イミド分子¹に興味を持っており、色々と関連文献を漁っていた際に、ふと、“[窒素]原子を同族元素である[リン]原子で置きかえたらどのような構造・化学的性質を示すのだろうか?”という素朴な疑問が沸き起こった(図1)。

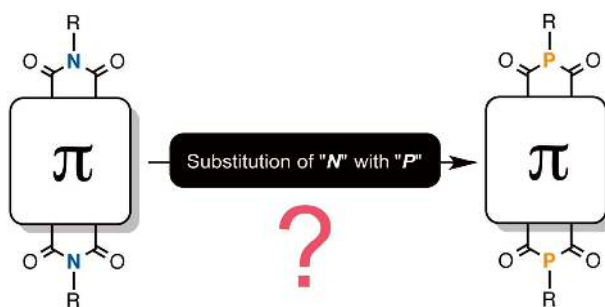


図1

極めて安直な発想であるので、さすがに先行研究例は既にたくさん存在するだろうな、と思いながらも文献調査してみると、意外にもこういった化合物(ジケトホスファニル化合物)そのものの報告例が極めて少ないことがわかった²。これは何か研究テーマになるかもしれないと期待し、続いてこれらの物理化学的性質を調査した文献を探してみたが、Ptとの錯形成による自己会合挙動に関する一報の論文^{2b}のみであった。物性が未解明なこれらジケトホスファニル化合物群を筆者の得意とする合成化学を武器にして造り出し、その性質を明らかにすれば、有機機能性材料へ繋がる研究テーマになるのではないかと小躍りして喜んだものである³。さて、きっかけはこのように単純なものであったが、せっかく時間をかけて合成するのだからと、筆者なりにどのような特徴・機能が期待できるかをじっくり考えてみた



* Youhei TAKEDA

1981年3月生

京都大学大学院工学研究科 博士後期課程修了(2010年)

現在、大阪大学大学院工学研究科 応用化学専攻 准教授 博士(工学)

有機合成化学・有機機能材料化学・有機金属化学・典型元素化学

TEL: 06-6879-7403

FAX: 06-6879-7402

E-mail: takeda@chem.eng.osaka-u.ac.jp

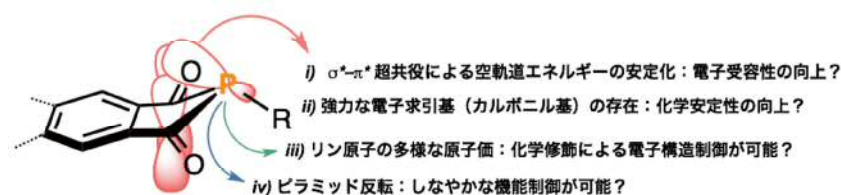


図2

(図2)。要約すると、以下の通りである（一部、希望的観測も含む）。

- i) 結合軸方向へ大きく張り出したリンー炭素（P—R） σ^* 結合と芳香族—ジカルボニルユニットで形成される π^* 軌道間での超共役相互作用⁴により LUMO 以上の空軌道エネルギーが安定化されることを期待した。すなわち、これは電子受容性の向上を意味し、新規な有機電子輸送（n）型材料としての道が拓けるかもしれないと考えた。
- ii) 強力な電子求引基であるカルボニル基二つがリン原子に直接結合していることで、誘起効果を通じてリン原子上の電子密度が既知のトリオルガノホスフィンよりも低下し、結果的に酸素や水など酸化条件に対する化学安定性が向上するのではないかと考えた。有機材料としては望ましい性質の一つである。
- iii) 第三周期に位置するリン元素は同族第二周期の窒素元素とは異なり、様々な原子価（2～6 価まで可能）をとることが知られている。この多様性を利用すれば、化学修飾に基づく立体・電子構造制御が可能かもしれないと考えた。
- iv) 一般的に、3 価の有機リン化合物はピラミッド構造をとっていることが知られていて、室温付近で反転を示す（反転障壁が小さい）ものもあり、この分子としての“しなやかさ”をうまく活用できれば、ダイナミックな機能制御もできるかもしれない。

3 ジケトホスファニル化合物の創製およびその物性

上述したような作業仮説（妄想？）に基づいて研究を進めていくうちに、色々なことがわかってきた。まず筆者らが設計したのは、機能性色素としての確固たる地位を築いている芳香族ジイミド化合物のう

ち、 π 共役コアが最小で、かつ n 型有機半導体材料としても駆動することが報告されているピロメリット酸ジイミド⁵のリン等価体である（図3）。本稿ではスペースの都合上、これらの合成に関しては割愛させていただくが（ご興味ある方はぜひ、原著論文^{6a}を参照されたい）、当然誰も合成したことのない化合物ばかりであったので、学生達には多大な苦勞をかけてしまった、とだけ述べておこう。さて、なんとか目的化合物を合成できたが、一番最初に驚いたのはその外見であった。比較対象として合成したピロメリット酸ジイミド（PyDI-Mes）は白色固体であったのに対して、そのリン等価体はいずれも黄色の固体であった（図3 写真）。試料溶液の UV/Vis スペクトルを測定してみると、確かに、リン化合物の吸収波長ならびに吸収末端は窒素類縁体のそれよりも著しく長波長シフトしていることがわかった（e.g. λ_{edge} (PyDI-Mes) 344 nm; λ_{edge} (P,P-Mes) 385 nm; λ_{edge} (PO,PO-Mes) 455 nm)。また、DFT 計算からは、リン原子の導入により HOMO エネルギー準位が上昇すると共に LUMO エネルギーは低下し、その結果、HOMO—LUMO ギャップは低下することが明らかとなり、吸収帯が長波長化することと一致した。さらに驚きであったのは、これ

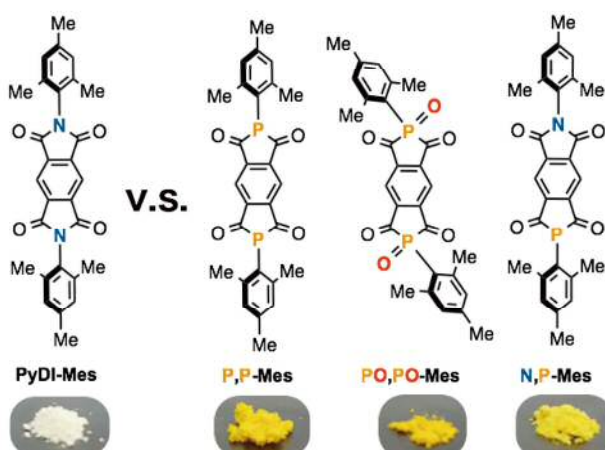


図3

らの化合物は3価の有機リン化合物であるにも関わらず、空气中で安定であり、その熱的安定性も比較的高いことがわかった (T_d (5 wt% loss, under air) $\sim 300^\circ\text{C}$)。これは、おそらく予想した通り、ジカルボニル基による強い電子求引効果によりもたらされた性質であると考えている。

P,P-Mesの単結晶X線構造解析からは、この分子が固体中においては中心のベンゼン環平面に対して二つのリン原子が互いに逆側に位置する *anti* 体として存在していることがわかった (図 4a)。実に造形美に溢れる美しい分子だと感動したものである。固体中の構造とは対照的に、**P,P-Mes**の温度可変 ^{31}P NMR 測定からは、この分子が溶液中ではピラミッド反転を高速で繰り返して *anti-syn* 体の平衡混合物として存在していることがわかった (図 4b)。驚くべきことに、NMR 解析から算出したピラミッド反転障壁は $\Delta G_{25}^\ddagger = 11.7 \text{ kcal/mol}$ であり、過去に報告されている様々な3価の有機リン化合物の反転障壁⁷に比べて相当低いことがわかった (図 4b)。この値は有機リン化合物というよりアミン化合物の反転障壁に近い (5 $\sim$ 10 kcal/mol) ことは注目に値する。この異常なまでに低い反転障壁は、その遷移状態 (リン原子がベンゼン平面上に位置する構造) が、 $2p(\text{CO}) - 3p(\text{P})$ 相互作用により安定化された結果と考えている。また、理論計算 (DFT 法) からは、リン原子を導入することで LUMO および LUMO+1

のエネルギー準位が低下することがわかった (図 4c)。とりわけ、リン原子上を酸化してホスフィンオキシドに変換すると、これらの軌道エネルギーは顕著に安定化され、リン原子上の化学修飾による電子状態制御が可能であることがわかった。本結果は、電気化学的測定 (サイクリックボルタンメトリー法) において、負電位側に掃引した際の酸化還元電位がリン原子の導入により顕著に正電位側にシフトした結果とも一致する (${}^{\text{red1}}E_{1/2}$ (**PyDI-Mes**) -1.30 V , ${}^{\text{red2}}E_{1/2}$ (**PyDI-Mes**) -1.90 V ; ${}^{\text{red1}}E_{1/2}$ (**P,P-Mes**) -1.16 V , ${}^{\text{red2}}E_{1/2}$ (**P,P-Mes**) -1.68 V ; ${}^{\text{red1}}E_{1/2}$ (**PO,PO-Mes**) -0.76 V , ${}^{\text{red2}}E_{1/2}$ (**PO,PO-Mes**) -1.26 V)。すなわち、ピロメリック酸イミドのリン等価体は、より優れた電子受容体として働くことが示唆され、ゆくゆくは新規な有機 *n* 型材料としての展開もあり得るかもしれない、と密かに夢見ている。

研究をスタートさせたばかりの頃は合成や扱いに困っていたジケトホスファニル化合物であるが、実験を繰り返せばなんのそので、最近では様々な構造を有するジケトホスファニル化合物を合成できるようになってきた (図 5)^{6b}。窒素類縁体との物性比較から、やはりこれらの化合物が対応するイミド分子よりも電子受容性に優れていることが明らかになった。また、興味深いことに、一部のジケトホスファニル化合物は低温 (77 K) で大きな Stokes シフトを示す蛍光を発することが明らかになってきた (例

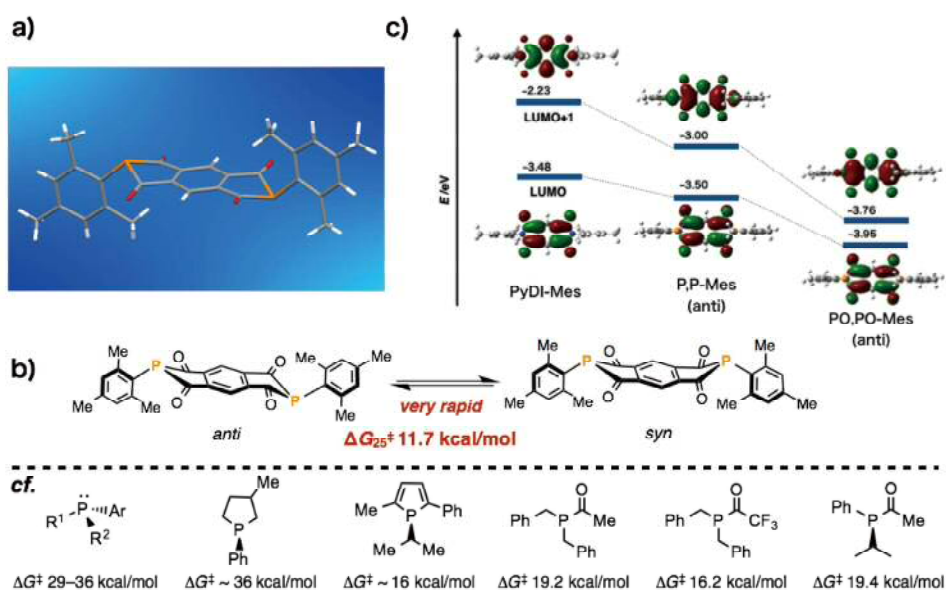


図4

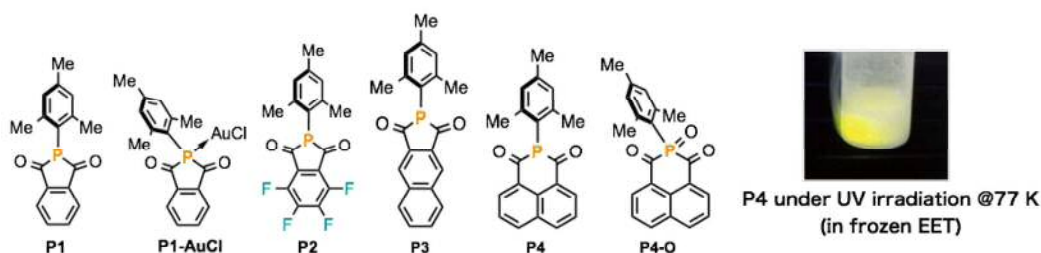


図5

えば、 $\lambda_{\text{em}}(\mathbf{P4}) = 577 \text{ nm}$; $\tau_1 = 0.63 \text{ ns}$ (12%), $\tau_2 = 5.1 \text{ ns}$ (88%); Stokes シフト $\sim 5012 \text{ cm}^{-1}$)。その発光機構はまだ不明であるが、今後、解明していきたい。

4 おわりに

以上、本稿では芳香族イミド分子のリン等価体としてのジケトホスファニル化合物の創製研究について述べた。期待したこと・しなかったことを含め、リン元素の導入により示す特異的な性質の一部を明らかにできた。また、これらの研究を通じてジケトホスファニル化合物の構造的特徴や物性に関する基礎的なデータが次第に蓄積してきており、現在は得られた知見を活かして、いよいよ「高次機能」を作りこむ段階に突入している。特に、構造的「しなやかさ」に基づいた機能制御に関してはまだ達成できていないが、今後の展開に期待していただきたい。

5 謝辞

本研究は、筆者の妄想に愛想尽かさず、日々一生懸命実験を重ねてくれた学生諸氏（西田卓哉、畑中広太、梅田健広）のためまない努力なしには決して進展しえなかった。彼らの尽力に深謝いたします。大阪大学大学院工学研究科 応用化学専攻 南方聖司教授には常日頃から筆者の研究を暖かい目で見守っていただくと共に、時に熱いご指導を賜りましたこと、心から感謝申し上げます。また、本研究は、文部科学省科学研究費補助金 新学術領域「 π 造形科学：電子と構造のダイナミズム制御による機能創出」ならびに公益財団法人 松籟科学技術振興財団 研

究助成金の助成を受けたものです。関係者各位に心より厚く感謝申し上げます。

参考文献

- (1) Zhan, X.; Facchetti, A.; Barlow, S.; Marks, T. J.; Ratner, M. A.; Wasielewski, M. R.; Marder, S. R. *Adv. Mater.* **2011**, 23, 268 – 284.
- (2) (a) Barron, A. R.; Hall, S. W.; Cowley, A. H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1753 – 1754. (b) Saunders, A. J.; Crossley, I. R.; Coles, M. P.; Roe, S. M. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 5766 – 5768.
- (3) 筆者らと同時期にカナダ カルガリー大学の Baumgartner 教授のグループも同様の着想のもと、研究を開始していた：(a) He, X.; Borau-Garcia, J.; Woo, A. Y. Y.; Trudel, S.; Baumgartner, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 1137 – 1147. (b) He, X.; Baumgartner, T. *Organometallics* **2013**, 32, 7625 – 7628.
- (4) Matano, Y.; Imahori, H. *Org. Biomol. Chem.* **2009**, 7, 1258 – 1271.
- (5) Zheng, Q.; Huang, J.; Sarjeant, A.; Katz, H. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14410 – 14411.
- (6) (a) Takeda, Y.; Nishida, T.; Minakata, S. *Chem. — Eur. J.* **2014**, 20, 10266 – 10270. (b) Takeda, Y.; Nishida, T.; Hatanaka, K.; Minakata, S. *Chem. — Eur. J.* **2015**, 21, 1666 – 1672.
- (7) Mislow, K. *Trans. N. Y. Acad. Sci.* **1973**, 35, 227 – 242.