

古くて新しい芳香族化合物 ～有機エレクトロニクス材料への応用～

梅 田 壘*

Old and New Aromatic Compounds ～ Application for Organic Electronics Materials ～

Rui UMEDA

1. はじめに

エレクトロニクス材料は、無機材料を中心として発展してきたが、近年では、有機・高分子材料も急速に進展している。有機化合物や高分子化合物を中心とする機能性エレクトロニクス材料は、軽い、成型しやすいなど無機材料にはない多くの利点が注目されている。さらに、化学修飾により化学的・物理的物性を劇的に変化させ、デバイスとしての性能を飛躍的に向上させ過去の常識を覆す、驚くような性質をもった機能性材料が創出できる可能性がある。

本稿では、有機分子からなる有機エレクトロニクス材料への応用が期待されている代表的な有機化合物の例、ならびに筆者らが最近報告した研究成果について解説する。

2. 有機エレクトロニクス材料として活躍する芳香族化合物

有機分子からなるエレクトロニクス材料の分野では、ペリレン、ピレン、ルブレン、ペンタセンなど sp^2 混成炭素からなる芳香族炭化水素化合物について幅広く研究が行われている(図1)。

例えば、ベンゼン環が直線的に4つ連なる構造をもつルブレンは、有機半導体として注目されており、その単結晶から構成されたトランジスタデバイスは、有機単結晶を用いた中では、アモルファスシリコンを遥かに凌駕するキャリア移動度をもつ性能を実現している¹⁾。

同様に、ベンゼン環が直線的に5つ連なったペンタ

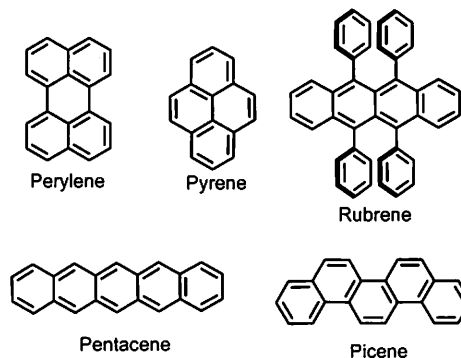


図1. 有機エレクトロニクスへの応用が期待される代表的な芳香族化合物

センも有機半導体の性質を示すことが知られており、有機薄膜トランジスタへの応用研究が検討されている。実際に、ペンタセンを有機薄膜トランジスタとして利用した有機エレクトロルミネッセンス(EL)テレビも商品化されている²⁾。

また、ごく最近、岡山大学と東京大学のグループが、5つのベンゼン環がジグザグに並んだピセンの結晶にアルカリ金属をドーピングすることにより、超伝導性を示すことを発見した。この超伝導ピセンは、有機分子系としては非常に高い約20Kという転移温度をもつだけでなく、芳香族炭化水素からなる物質としては世界初の超伝導体を示す化合物である³⁾。

このような芳香族化合物は、最近作られたものではなく、非常に古くから知られており、微量ならば原油の中にも含まれている。近年の有機エレクトロニクス材料の分野の発展にともない、世界中の物理化学や材料化学の研究者が、これら芳香族化合物を取り込んだ

デバイスを作成し、その材料特性の評価を行ない、日々新しいデータを発表している。

3. 化学修飾による芳香族化合物の物性の向上

先ほど示した化合物の例は、いずれの場合も置換基を持たない、シンプルな芳香族化合物の例である。一方で、前述したように、化学修飾により化合物の物理的特性や安定性は劇的に変化する。様々な置換基を有する化合物を戦略的かつ系統的に合成するためには、有機合成化学の力が必要となってくる。以下にいくつかの単純な芳香族化合物を母骨格にもつ誘導体の例を紹介する。

置換基のついていないピレンは、溶液中で強い蛍光を発し、さらに高い量子収率を示すことが知られている。しかしながら、実際にデバイスに組み込む際は、固体もしくはフィルム状態で取り扱う必要がある。ピレンは、これらの状態では分子間の強い相互作用が起これ、量子効率が劇的に落ちることも分かっているため、発光素子として利用することができない。一方、ピレンの適切な位置に種々の置換基を導入することにより、固体やフィルム状態での物理的な物性を変化させることが報告されている。

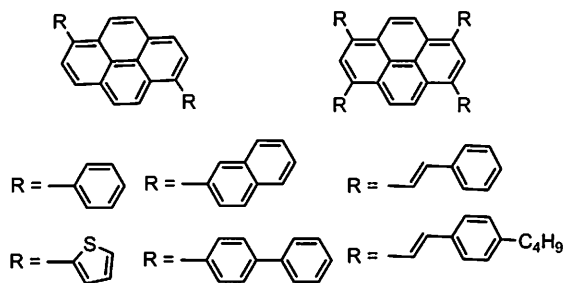


図2. 発光性有機電界効果トランジスタ性能を示すピレン誘導体

図2にそれらピレン誘導体のいくつかの例を示す⁴⁾。興味深いことに、これらピレン誘導体を組み込んだデバイスは、発光性有機電界効果トランジスタ性能を示す。すなわち、デバイスの中核となる制御素子であるトランジスタと発光素子である有機EL素子の特性を単一の分子により実現している。このように、2つの物性を併せ持つため、例えば、有機ELディスプレイに必要な部品(有機化合物)が減るだけでなく、駆動回路が簡略化されるため発光デバイスを容易に作成できる利点がある。まだ製品化するまでのデバイス特性は得られていないが、今後の分子設計やデバイス作成の改良により物性の向上が期待される。

次にペンタセンについて紹介する。ペンタセンは、

図1であげた芳香族化合物の中でも、高いキャリア移動度を有することから、もっとも注目されており、様々な置換基を有するペンタセン誘導体の合成と物性について研究が行なわれている。実際に、置換基がついていないペンタセンは、空気に対して非常に不安定かつ、一般的な有機溶媒への溶解度が悪いためデバイス作成を困難にしている。そのため、化学修飾による物性の向上だけでなく、安定性ならびに溶解度の向上も必要となる。Anthonyらは、ペンタセンのHOMO-LUMO係数の最も大きい、6位および13位に置換基を導入することによりペンタセン誘導体の安定性を高めるとともに、溶解度の向上を達成している⁵⁾。さらに、母核のペンタセンに様々な置換基を導入することにより、物性の制御を試みている(図3)。

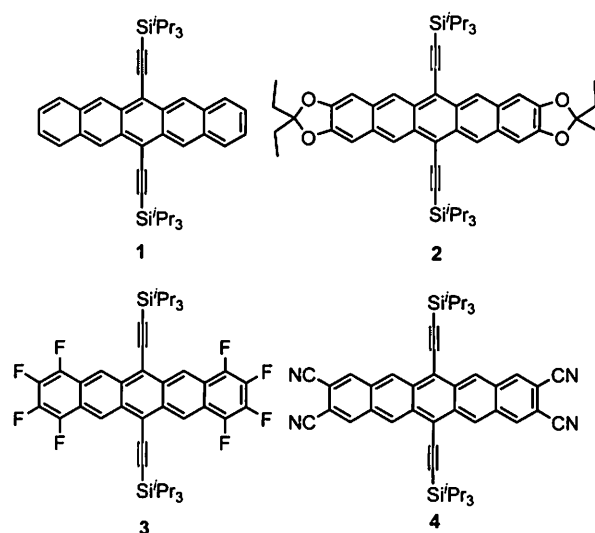


図3. 6,13-ジエチニルペンタセン誘導体

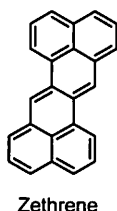
6位および13位にトリイソプロピルシリルエチニル基を導入した化合物1は、ペンタセンに比べて劇的に安定性が向上しただけでなく、有機溶媒への溶解度があがっている。詳細な単結晶X線構造解析により、1は結晶中で、お互いの分子同士が、レンガのように積みあがった構造を持っているため、分子間の相互作用が強くなっている。実際に、1を有機電界効果トランジスタとして用い、その性能を評価したところ、高いキャリア移動度を示すことが明らかとなった。さらに、このデバイス作成の際は、1の高い溶解度と結晶性のために、単純な液体デポジット法で作成できる利点がある。ペンタセン骨格にジオキソラン部位を導入した2は、母核のペンタセンの電子状態を大きく変え、赤色発光素子として働くことも分かっている。また、無置換のペンタセンは、p型の半導体として働くが、強い電子吸引性の置換基を導入することによりn型の

半導体性能を引き出す試みも行なわれている。フルオロ基、シアノ基を導入した3および4は、還元電位が大きく下がり、n型半導体として働くことが期待されたが、これら化合物では残念ながらn型特性は見られず、さらなる分子設計が必要である。

4. 忘れられた芳香族化合物ゼトレン

4.1 ゼトレンの歴史

様々な置換基を有する芳香族化合物が合成され、これらのエレクトロニクス材料への応用研究がなされているが、この分野をさらに大きく進展させるためには、既存の芳香族化合物の化学修飾だけでなく、これまで探索されていない魅力的な機能を発現する化合物の開拓が必要である。



このような観点から、我々は、有用な電気および光物性を併せ持つと予想される共役π電子系としてゼトレンに注目した。ゼトレンは、その名の由来になったように、6つのベンゼン環がZ型に縮環した構造を持っている。ゼトレン自体は1950年代にClarにより古典的な合成法で合成されているが⁶⁾、その置換誘導体の合成と光電子機能に着目した研究はほとんどなされておらず、研究者から忘れられた芳香族化合物であった。これは、ゼトレンの合成の困難さに加えて、母体化合物の不安定さに起因するものであると考えられる。

4.2 計算化学によるゼトレンの物性の予測

半経験的分子軌道法を用いた計算によれば、ゼトレンのHOMO/LUMOレベルおよびバンドギャップ(HOMO: -7.48 eV; LUMO: -1.52 eV)は、ペンタセンのそれら(HOMO: -7.49 eV; LUMO: -1.52 eV)と全く同等である。さらに、ごく最近、理論計算において、ゼトレンは中間的なジラジカル性を有するとともに、三次の非線形光学効果を持つと予想されていることから、計算化学の分野では注目されている⁷⁾。以上のことから、ゼトレン誘導体が有機エレクトロニクス材料の観点から有用な基本構造となる可能性を持っていることが期待される。

4.3 置換ゼトレンの合成戦略

無置換のゼトレンは、不安定で取り扱いが困難であることが報告されているために⁶⁾、それ自身を直接、材料研究に利用するのは難しい。そこで、置換基を導入することにより、安定性の向上ならびに、物性をチューニングすることを考えた。置換基を有するゼトレン誘導体の合成を考えた際、いったんゼトレンを合成した後に置換基を導入する方法では、既知のゼトレンの合成法は多段階であること、ゼトレンの大気下での取り扱いが困難であること、選択的に置換基を導入する必要があることなど問題がある。そこで、位置選択的に官能基を有するゼトレン誘導体を効率よく得るためには、斬新な合成戦略が必要となる。

一方、SondheimerとStaabらは、独自にテトラデヒドロジナフト[10]アヌレン(5)の合成を試みたが、5は得られず、5の近接した三重結合の渡環環化により生成したと考えられるゼトレンが得られることを報告している⁸⁾。これは、一旦生成した5の近接アセチレン部分が環化し、生成したジラジカル中間体が溶媒分子から水素を引き抜いて得られたものと説明されている。この結果に基づき、我々は5が、特に7位および14位に官能基もつゼトレン誘導体の有用な前駆体となると考えた。

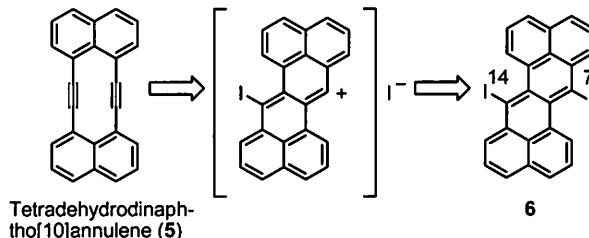


図4. テトラデヒドロジナフト[10]アヌレン(5)からのジヨードゼトレン6の合成戦略

すなわち、ジナフト[10]アヌレン5の三重結合にヨウ素の求電子付加と同時に渡環環化が起こり、生成するカルボカチオンを経て7,14-ジヨードゼトレン6が生成するのではないかと考えた(図4)。この方法で6を合成できれば、導入したヨウ素を手がかりに種々の置換基を有するゼトレン誘導体への変換が期待できる。

4.4 ゼトレン誘導体の合成

この作業仮説に従い、まず、ゼトレン前駆体となる5の合成に取り組んだ。種々の条件ならびに原料を検討したところ、ジヨードナフタレン7とトリメチルシリル基で保護されたジエチルナフタレン8を系中でシリル基を除去しながらカップリング反応を行なうこ

とにより、5を合成できることが分かった。次に、得られた5とヨウ素を反応させたところ、期待したと通りに選択的に7、14位にヨウ素が導入されたゼトレン誘導体6を合成することに成功した(図5)。手始めに、得られた6をPdとCuを触媒に用いてフェニルアセチレンとカップリングしたところ、効率よくジエニルゼトレン誘導体9が得られた。ゼトレン誘導体6および9は、無置換ゼトレンに比べて圧倒的に溶解度ならびに安定性が向上していることが分かった。さらに9においては溶液中において赤色の蛍光を発することもわかった⁹⁾。

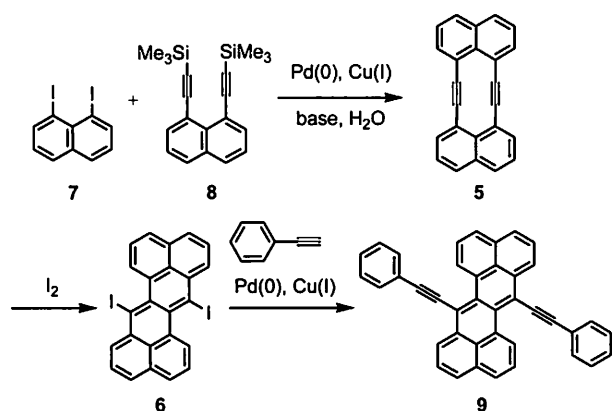


図5. ジエニルゼトレン誘導体9の合成

現在のところ、合成したゼトレン誘導体の詳細な物性については、調査中であり、今後、それらの物性を明らかにするとともに、有機エレクトロニクス材料への応用研究へ展開させていく。

5. おわりに

有機エレクトロニクス材料は、従来の無機・シリコン系材料に比べて、デバイス作成の際に、低エネルギー消費化、低環境負荷化に寄与できるだけでなく、薄い、柔軟性があるなどの今までにない高付加価値なデバイスを生み出し、今後ますます発展していくことが予想される。

その発展に大きく貢献できるよう、我々の大学からの研究成果が世界中に発信されていくことを強く望んでいる。

参考文献

- (1) Podzorov, V.; Menard, E.; Borissov, A.; Kiryukhin, V.; Rogers, J. A.; Gershenson, E. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 086602.
- (2) <http://www.sony.co.jp/SonyInfo/News/Press/200705/07-053/index.html> (現在では、有機ELテレビの国内生産を完了し販売終了し

ている)

- (3) Mitsuhashi, R.; Suzuki, Y.; Yamanari, Y.; Mitamura, H.; Kambe, T.; Ikeda, N.; Okamoto, H.; Fujiwara, A.; Yamaji, M.; Kawasaki, N.; Maniwa, Y. Kubozono, Y. *Nature* **2010**, *464*, 76-79.
- (4) 八尋正幸、坂上知、内生蔵広幸、小山田崇人、年光昭夫、安達千波矢、有機合成化学協会誌、2008、66、PP. 493-503.
- (5) (a) Anthony, J. E. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028-5048; (b) Anthony, J. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 452-483.
- (6) Clar, E.; Lang, K. F.; Schulz-Kiesow, H. *Chem. Ber.* **1955**, *88*, 1520-1527.
- (7) Nakano, M.; Kishi, R.; Takebe, A.; Nate, M.; Takahashi, H.; Kubo, T.; Kamada, K.; Ohta, K.; Champagne, B.; Botek, E. *Comp. Lett.* **2007**, *3*, 333-338.
- (8) (a) Mitchell, R. H.; Sondheimer, F. *Tetrahedron* **1970**, *26*, 2141-2150; (b) Staab, H. A.; Nissen, A.; Ipaktschi, J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 226; (c) Staab, H. A.; Ipaktschi, J.; Nissen, A. *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 1182-1190.
- (9) (a) Umeda, R.; Hibi, D.; Miki, K.; Tobe, Y. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4104-4106; (b) Umeda, R.; Hibi, D.; Miki, K.; Tobe, Y. *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 871-878.