

平成22年3月31日現在

研究種目：学術創成研究

研究期間：2004～2008

課題番号：16GS0209

研究課題名（和文） 電子共役系有機構造体の創製と機能開発

研究課題名（英文） Invention of Conjugated Electronic Structures and Novel Functions

研究代表者

檜山 爲次郎 (HIYAMA TAMEJIRO)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：90026295

研究成果の概要：電子共役系有機分子の効率的合成のための革新的合成戦略・方法を創出し、 $\pi$ 電子共役系を随意構築する方法論を確立した。これによって新規 $\pi$ 共役系モジュールを構築するとともに、その一部を典型金属元素で代用してハイブリッド効果を活用する共役系、すなわち $\sigma$ - $\pi$ 共役や $p$ - $\pi$ 共役の材料を創製した。これらの新規電子共役系を液晶配向法、オリゴマー形成法あるいは精密重合法を活用して高次構造化させ、電荷輸送能、発光能、非線形光学機能あるいは導電性を示す新規材料を創製した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成16年度	93,600,000	28,080,000	121,680,000
平成17年度	93,600,000	28,080,000	121,680,000
平成18年度	93,600,000	28,080,000	121,680,000
平成19年度	99,200,000	29,760,000	128,960,000
平成20年度	99,200,000	29,760,000	128,960,000
総計	479,200,000	143,760,000	622,960,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：選択的合成・反応，有機電子材料・素子，液晶材料・素子

## 1. 研究開始当初の背景

有機材料機能の根幹は電子共役系にあるが、共役系を構成する分子骨格とそれに関係する電子の性質がとくに重要である。歴史的には有機材料ではポリ(アセチレン)を代表とする $\pi$ 電子共役系が最も古い、ポリシランで認められた $\sigma$ 結合電子共役系も注目されている。一方、金属間結合をもつ金属錯体で提案されている $\pi$ 結合の電子共役はほとんど議論の対象にならず、バンド理論で片づけられたり、金属-配位子間電荷移動として理解されていることが多い。これを共役の視点からとらえ、これら各電子共役系をモジュールとみなして、これらモジュールの組み合わせに

よって新しい電子共役系を構築して材料機能発現に利用する研究を実施して、有機材料開発の新しい方向性を示すことが強く求められていた。

## 2. 研究の目的

機能発現に最適な電子共役分子を随意に設計・合成するための合成戦略と反応設計を確立することを基本的課題とした。これを解決し、実際に活用することが本研究の第一の目的である。第二に、これら電子共役分子の集積体を形成させて、その高次構造を構築する方法を確立する。第三に、創製した電子共役分子およびその集積体の物性・機能を詳し

く調べ、ここで得た知見を次の分子設計・合成・評価にフィードバックする。これらの手順を繰り返すことによって有機材料および分子機能の新規創製を強力にすすめた。

### 3. 研究の方法

(1)  $\pi$ 電子共役系を随意に構築する方法論を確立するために、新しい有機合成反応と合成戦略を創出した。これらを利用して、新規 $\pi$ 共役系モジュールと、その一部を典型金属元素で代用した $\pi$ 共役系モジュールを構築した。 $\pi$ - $\pi$ 電子共役系とともに $\sigma$ - $\pi$ 共役系や $p$ - $\pi$ 共役系をハイブリッドした高次構造構築をすすめ、電荷輸送能、発光能、非線形光学機能あるいは導電性を示す新規材料の創製を目指した。

(2) 高速高密度ホログラム記録材料や偏光マイクロレンズを開発するために、官能性 $\pi$ 電子モジュールの光による構造変化を利用する手法を検討した。電子共役分子の秩序ある3次元構造の制御には、液晶配向法、オリゴマー形成法あるいは精密重合法も随時利用した。

(3)  $\pi$ 電子系のモジュールとして発光性金属錯体や金属電極をとりあげ、これと $\pi$ 電子および $\pi$ 電子モジュールとの相互作用を調べ、有機ELや有機トランジスタなどの光電変換素子へ展開した。

### 4. 研究成果

(1)  $\pi$ 電子共役系分子骨格の革新的および効率的合成法の創製： $\pi$ 電子共役系分子骨格を一挙に構築できる新反応として、カルボシアン化反応を開発した。これによって不飽和結合とシアン基が共役する化合物の直截的合成が実施可能になった。第二の方法として、有機金属反応剤のアルキンへの付加反応、すなわちカルボメタル化反応を鉄触媒と銅触媒を併用して達成した。こうして合成できる新規アルケニル金属反応剤は、さらに $\pi$ 電子共役系の伸長に使える。いずれの反応も、原子効率・実用性・経済性に優れた方法である。また、二金属反応剤の二重交差カップリング反応による多官能性トリアリールエテン、フェナントレン、ジベンゾ[*g,p*]クリセン、インデンなどの $\pi$ 電子共役系分子の自在合成手法、有機ケイ素反応剤の連続カップリングによるオリゴアレーンの高効率合成法、ニッケル/ルイス酸協働触媒による複素環やペルフルオロアレーンの直接アルケニル化反応、分子内C-Hアリール化によるベンゾシロール誘導体の高効率合成法などを開発して発光材料の分子構築を格段に容易にした。さらに有機金属反応剤の交差およびホモカップリング反応に安価な鉄やコバルト触媒が使えることを示し、液晶材料や発光材料の実用的合成を達成した。

(2) 新規 $\pi$ 共役系モノマー、オリゴマーおよびポリマーの創製：(1)で述べた分子内C-Hアリール化によって得たケイ素/窒素架橋スチルベン誘導体、1,4-ビス(アルケニル)-2,5-ジ(ピペリジノ)ベンゼンや多置換テトラアリールエテン、ロッド型、バナナ型およびスター型のオリゴアレーンエチニレンが固体状態で極めて効率よく蛍光発光する新事実をみつけた。置換基や形状によって全可視領域にわたって強く発光する共役系分子群を創出した。実際に素子として使用される固体状態で高効率発光する新しい有機分子が求められているが、この要求に十分に答える成果である。ベンゼン環を一つだけ含む低分子構造でも高効率発光を実現し、「メタ共役」の新概念を提案してこれまでの発光性有機分子の常識を覆す成果を挙げた。また、空間を介して電子共役やエネルギー移動する系を実現した。なかでも、パラジウムとの錯形成による $\pi$ 共役系ポリマーの立体および共役系の制御法は、 $d$ - $\pi$ 共役系モデルの一例とみなせる成果である。一方、トリス(トリメチルシリル)シリル(TTMSS)基を $\pi$ 共役系分子に置換すると、芳香環の $\pi$ 軌道とケイ素-ケイ素 $\sigma$ 軌道が直交する配座をとることを認め、この結果、TTMSS基が $\sigma$ - $\pi$ 共役系構築に有効であることを明らかにして発光材料の分子設計に新しい指針を拓いた。この知見を基に分子設計をさらにすすめ、ケイ素官能基が置換あるいは架橋した9-シラフルオレンを合成し、分子量が比較的低いにもかかわらず、これらが紫色から青色発光する材料になる事実を認めた。

(3) 高次構造組織化を利用した電子共役系有機構造体の創製：機能分子を組織化する方法として、液晶性を活用した。まず、新規液晶性オリゴチオフェン系色素を液晶に少量添加する系を構築した。液晶の配向変化によって形成する液晶構造体が偏光マイクロレンズとして機能する事実を発見し、偏光マイクロレンズアレイを作製した。これは、平面発光EL素子の光量を増大させる集光レンズとして機能する。さらに、高分子化も組織化に利用して、単層型青色偏光発光や白色電界発光を示す液晶型EL素子を開発した。また、液晶による相分離と静電相互作用やイオン-双極子相互作用、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用、水素結合などの分子間相互作用を複合的に活用して、ピレンやオリゴチオフェン、トリフェニレン、テトラチアフルバレン、カルバゾールなどの $\pi$ 共役系部位を集積化させて、発光性液晶や電子およびホール輸送性液晶材料を創出した。一方、多ケイ素含有かご型分子をコアとする分子が単独でカラムナ-液晶相を発現することを見つけ、自己集合における多ケイ

素かご分子の高い配向制御能によって機能基の集積化に新しい道を拓いた。

(4) 電子共役有機構造体の光・電子機能創出とその応用：光・電子機能の発掘とその応用研究に重点をおいて電子共役系有機構造体の機能評価を進めた。まず、電荷移動相互作用に基づく新規有機／金属複合分子材料が電子注入層として有効に機能することを明らかにし、Au 電極からの電子注入が可能な有機ポリマー発光デバイスの構築に成功した。従来問題であった電極の酸化等による素子の劣化回避につながる成果である。また、ポリシランの UV 光分解を利用した有機 EL デバイスのパターン化技術や新規縦型メタルベース有機トランジスタ、アゾ・トラン型液晶の光異性化を利用したホログラム用材料の開発、フォトリアクティブポリマーの高性能化にも成功した。

以上のように本研究では、電子の軌道相互作用を基盤として、分子設計・合成・新材料創製・新機能開発を統合的にすすめ、基礎研究から応用研究までを一つのプロジェクトとしてとらえて行なった点で、国内外の関連分野の他の研究者に極めて大きな影響を与えた。とくに本研究では、新反応と新合成戦略の開発を通じて、有機化学分野の多くの研究者に波及する新知見、新現象を多数見つけている。また、独自に開発した新しい電子共役系分子や、分子間相互作用を利用した分子組織化の手法とこれによって得た分子集積体は、分子レベルの精密な構造設計に基づくもので、こうして初めて発現できたユニークな光電子機能は、いずれも材料科学研究に世界的規模の大きなインパクトを与えている。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件, すべて査読有り)

- ① K. Mochida, M. Shimizu, and T. Hiyama, Palladium-catalyzed Intramolecular Coupling of 2-[(2-Pyrrolyl)silyl]aryl Triflates through 1,2-Silicon Migration, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 8350–8351 (2009).
- ② Y. Sagara and T. Kato, Stimuli-responsive Luminescent Liquid Crystals: Change of Photoluminescent Colors Triggered by a Shear-induced Phase Transition, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 5175–5178 (2008).
- ③ Y. Nakao, A. Yada, S. Ebata, and T. Hiyama, A Dramatic Effect of Lewis Acid Catalyst on Nickel-catalyzed

Carbocyanation of Alkynes, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 2428–2429 (2007).

- ④ Rigid Molecular Architectures That Comprise a 1,3,5-Tri-substituted Benzene Core and Three Oligoaryleneethynylene Arms: Light-emitting Characteristics and p-Conjugation between The Arms, Y. Yamaguchi, T. Ochi, S. Miyamura, T. Tanaka, S. Kobayashi, T. Wakamiya, Y. Matsubara, and Z. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 4504–4505 (2006).
- ⑤ Arylmagnesium of Alkynes Catalyzed Cooperatively by Iron and Copper Complexes, E. Shirakawa, T. Yamagami, T. Kimura, S. Yamaguchi, and T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 17164–17165 (2005).

[学会発表] (計 5 件)

- ① Invention of Transition Metal-Catalyzed Carbon-Carbon Bond Forming Reactions for Organic Synthesis, T. Hiyama, The 4<sup>th</sup> ACP Symposium for Cutting-edge Organic Chemistry, Bangkok, 2009.11.31.
- ② Invention of Transition Metal-Catalyzed Carbon-Carbon Bond Forming Reactions for Organic Synthesis, T. Hiyama, CRC Symposium on Cross-Coupling and Organometallics, Stockholm, Sweden, 2008.11.3.
- ③ Invention of Transition Metal-Catalyzed Carbon-Carbon Bond Forming Reactions, T. Hiyama, 5th Asian-Europe Symposium, Obernai, France, 2008.5.26.
- ④ Carbocyanation of Unsaturated Carbon-Carbon Bonds, T. Hiyama, International Symposium on Organic Chemistry, Singapore, 2006.12.18.
- ⑤ Synthetic Reactions of Electron-Conjugated Systems, T. Hiyama, 5th International Forum on Functional Organic Chemicals, Tokyo, Japan, 2006.11.19.

[図書] (計 1 件)

電子共役系有機構造体の創製と機能開発, 檜山爲次郎編著, CMC, 2008, 324.

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: ベンゼン化合物

発明者: 清水正毅, 檜山爲次郎

権利者: 国立大学法人京都大学

種類: 特許権

番号: 特願 2009-46049

出願年月日: 平成 21 年 2 月 27 日

国内外の別：国内

○取得状況（計1件）

名称：分子末端に電子供与基を導入したポリシアノオリゴフェニレンエチニレン化合物

発明者：山口仁宏，若宮建昭，吉田善一

権利者：近畿大学

種類：特許権

番号：特開 2009-209073

取得年月日：平成 21 年 9 月 17 日

国内外の別：国内

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

檜山 爲次郎 (HIYAMA TAMEJIRO)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：90026295

### (2) 研究分担者

中條 善樹 (CHUJO YOSHIKI)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：70144128

林 民生 (HAYASHI TAMIO)

京都大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：00093295

清水 正毅 (SHIMIZU MASAKI)

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：10272709

池田 富樹 (IKEDA TOMIKI)

東京工業大学・資源化学研究所・教授

研究者番号：40143656

加藤 隆史 (KATO TAKASHI)

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号：70214377

横山 正明 (YOKOYAMA MASA AKI)

大阪大学・先端科学イノベーションセンター・客員教授

研究者番号：90029281

山口 仁宏 (YAMAGUCHI YOSHIHIRO)

近畿大学・理工学部・准教授

研究者番号：30200637