

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月18日現在

機関番号：13401

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21750189

研究課題名（和文）リン原子上にヘテロ原子の配位したホスホールの合成と電子物性材料への応用

研究課題名（英文）Synthesis of Phospholes Coordinated to a Heteroatom on the Phosphorous Atom and their Application to Electronic Materials

研究代表者

浅原 雅浩 (ASAHARA MASAHIRO)

福井大学・教育地域科学部・准教授

研究者番号：70304201

研究成果の概要(和文): 亜リン酸トリフェニルを用いるホスホール類の簡便合成法を確立した。本手法を用いることで、様々なアリアル基をリン原子上に収率40%程度で導入することが可能となった。このうちのいくつかの化合物についてエックス線結晶構造解析に成功し、リン原子への酸素原子の配位状態について明らかにした。更に、固体蛍光測定を行なったところ、フェニル、ナフチルおよびペンタフルオロフェニルホスホール等の内部量子収率は30%を超えることが分かった。なお、これらの有機FET素子への応用についても検討したが、特筆すべき特性は得られなかった。

研究成果の概要（英文）： We developed a simple method for synthesizing phospholes using triphenyl phosphite. In this method, a series of 2,3,4,5-tetraphenylphospholes having an aryl group on the phosphorous atom was synthesized. They were obtained in approximately 40% yield, and their crystal structures and fluorescence properties were investigated in the solid state. Some phospholes having aryl groups, such as phenyl, naphthyl, and pentafluorophenyl, exhibited an internal quantum efficiency of greater than 30%. Some phospholes have been investigated as active materials of organic field-effect transistors to be low electron mobility.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料科学・機能材料・デバイス

キーワード：高配位・ホスホール・典型元素・有機FET・結晶構造・固体蛍光

1. 研究開始当初の背景

近年、有機分子の π 共役系の構築とその有機電子移動化学への応用（例えば、有機EL、有機電界効果トランジスタ（OFET）、色素増

感太陽電池への活用等）を目的とした研究が多方面でなされている。この中で、炭素原子の π 共役系に典型元素を組み合わせることで、低いLUMO準位を持つ化合物の合成に成功

し、有機EL素子の電子輸送材料に用いられたり、OFETの高い電子移動度を達成したりしている。また、ホウ素原子への近傍に配置したチアゾールアミンの効果的な配位を活用することで電子輸送性の高い材料の創出に成功している例もあるが、機能性有機材料の機能を制御する新しい手法の確立が求められていた。

2. 研究の目的

本申請研究では、「中性典型元素へのヘテロ原子の配位に基づく機能の制御」という概念を新機能性材料の創製に関する一般的な手法へと発展させることを目的として、ホスホールを研究主体として実施した。

一般に、ホスホールよりもホスホールのリン原子上が酸化された、ホスホールオキッドの方が扱いやすいため、多くの研究がなされている。本研究では、リン原子周りに配位性のヘテロ原子（酸素や窒素原子）を配置することにより、立体保護あるいは、リン原子とヘテロ原子間の空間的相互作用による電子的効果を期待し、リン原子上が酸素原子や硫黄原子で酸化されていないホスホールを研究対象として選択した。これらのホスホールは、リン原子が近傍に配置されたヘテロ原子にアシストされ、新規二座配位子としての利用も可能と考えられる。

3. 研究の方法

① 既存の手法（ジフェニルアセチレンと粒状リチウムに、触媒量のナフタレン存在下、エーテル溶媒中で9時間攪拌することにより、1, 2, 3, 4-テトラフェニル-1, 4-ジリチオブタジエンを発生させ、アリールジクロロホスフィン類と反応させる）において、アリールジクロロホスフィン類の代わりに、亜リン酸トリフェニルを用いることで、ホスホール環を構築した後、様々なアリール基を導入できる無臭合成法について検討した。特に、リン元素の近傍に、ヘテロ原子を配置できる構造を持つアリール基の導入を中心に行なった。

② 合成したホスホール類に関して、ヘキサノール酢酸エチル系の溶媒からの再結晶による単結晶の入手を試み、得られたホスホール類については、X線結晶構造解析を行い、構造的な特性を比較検討した。

③ ヘテロ原子配位構造に基づく機能の発現について検討するため、UV-vis および蛍光スペクトル測定を溶液および固体状態のそれぞれについて行った。溶媒として、ジクロロエタンを選択した。

④ 有機電子デバイスへの可能性の検討と新しい π 電子系構築に関する提案するため、特に、OFET 特性について検討した。ホスホール

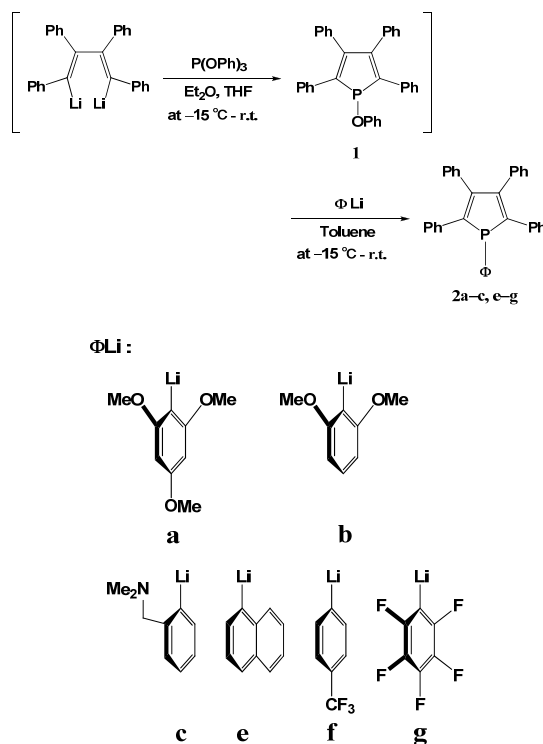
類に関しては、有機 EL デバイスへの展開についてはいくつか報告があるので、本研究では、OFET デバイスへの応用について検討した。

4. 研究成果

① 合成

以下のスキームに従い、様々なアリール基を導入したホスホール類について、**2f**を除き、全収率40%程度で合成することができた。**2f**については、リン原子周りの置換基による立体保護効果が低いためか、カラムクロマトグラフィーおよび溶媒からの再結晶中でも、酸化反応が進行するため、収率は10%程度にとどまった。なお、酸化体で回収することは可能である。**2e**については、ナフチル基の立体的高さのため、収率は35%程度であった。更に、フェノキシホスホール**1**に対して、8-ジメチルアミノ-1-ナフチルリチウムを反応させようとしたところ、おそらく立体障害により、予想される生成物は得られなかった。フェノキシホスホール**1**に対する反応の限界も一部確認できた。しかしながら、本手法では、リン塩化物を使用しないため、合成中にほとんど特有の臭いを感じることなく合成することができ、更に、ホスホール環を形成した後に、様々なアリール基を導入できる優れた手法であることは確認できた。なお、ペンタフェニルホスホール(**2d**)については、旧来法（ジリチオブタジエンとフェニルジクロロホスフィンの反応）を用いて合成した。

Scheme 1.



② 結晶構造

前記ホスホール類のうち、**2a**, **2b** および **2e** について、 -100°C 下での X 線結晶構造解析に成功した。それぞれの構造を **Fig. 1**, **2**, **3** に示した。

ホスホール **2b** については、単位格子中に 2 つの独立した構造が観測されたが、そのうちの一方のみ示している。また、いずれの構造も、構造を把握しやすくするために、全ての水素原子を除いた構造を示した。

この結果、酸素とリン原子の距離は、 $288.7(3)\sim 301.8(3)$ pm であり、酸素とリン原子のファンデルワールス半径の和 325 pm よりも接近していた。しかしながら、リン原子周りの結合距離および結合角に関して、**2a**, **b** と **2e** を比較すると、リン原子周りに立体的強制された酸素原子の配置の有無にかかわらず、大きな構造的差異は見られなかった。また、ホスホール環とそれに直接結合するアリール基の二面角は、それぞれ 73.5 (**2a**), 85.9 (**2b**) および 88.8 (**2e**) $^{\circ}$ であった。

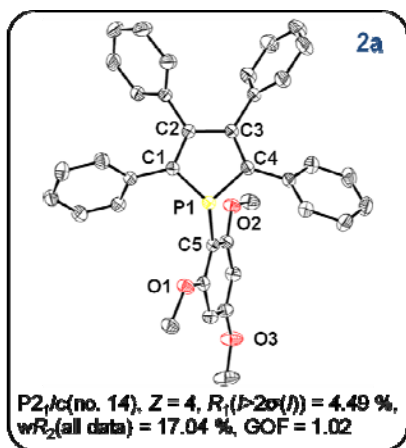


Fig. 1. ホスホール **2a** の X 線結晶構造 (ORTEP)。

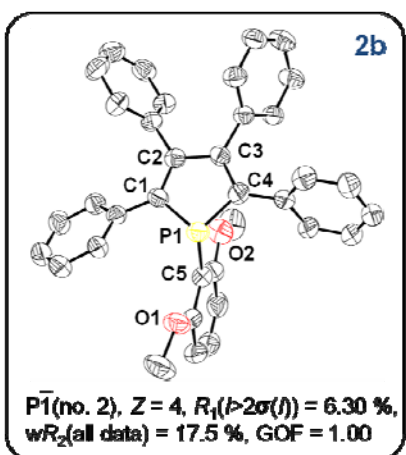


Fig. 2. ホスホール **2b** の X 線結晶構造 (ORTEP)。

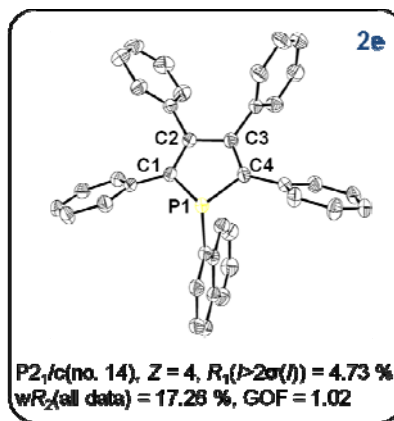


Fig. 3. ホスホール **2e** の X 線結晶構造 (ORTEP)。

③ UV-vis および蛍光スペクトル

2a-g について、UV-vis および蛍光スペクトル測定を溶液および固体状態のそれぞれについて行った結果を **Fig. 4** に示す。

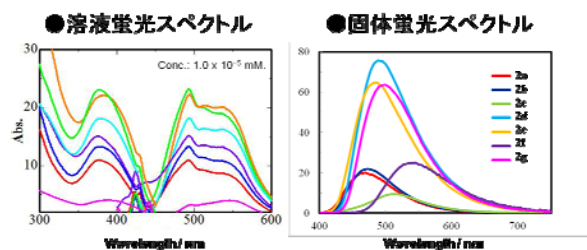


Fig. 4. 各種ホスホールの溶液および固体状態におけるそれぞれの蛍光スペクトル。

溶液中の蛍光スペクトルに関しては、図の左側が励起スペクトルを示し、右側が蛍光スペクトルである。ホスホールのリン原子上のアリール基の違いにより蛍光強度は大きく変化するが、発光波長に関しては、大きな変化は見られなかった。**Table 1** に各種ホスホール類のスペクトルデータを示した。

Table 1. 各種ホスホールのスペクトルデータ

	2a	2b	2c	2d	2e	2f	2g
λ_{max} (nm)	377	377	376	377	383	374	388
$\log \epsilon$	2.86	3.12	3.44	3.69	3.53	2.79	2.15
λ_{em} (nm) ¹	493	493	493	494	494	493	546
λ_{em} (nm) ²	469	493	511	489	486	540	499
内部量子収率 (%)	13.7*	9.2	4.5	37.1	34.1	22.0*	33.7

1: In $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$. 2: In solid state. * 測定装置が異なる。

溶液状態と固体状態での蛍光スペクトルに顕著な違いを見出し、その傾向は **2g** ($\Phi = \text{C}_6\text{F}_5$) において顕著であった。更に、**2d** ($\Phi = \text{C}_6\text{H}_5$), **2e** ($\Phi = \text{C}_{10}\text{H}_7$) および **2g** においては、内部量子収率が 30% を超えることが分かり、

固体発光材料としての利用も期待される。

④ OFET 材料への応用

有機電子デバイスへの可能性について検討した。その1つとして、OFET 材料へ展開した。**2a**, **2b**, **2c** および **2g** に関して、ボトムコンタクト型素子におけるトランジスタ特性について、依頼測定を行なった(東海大学工学部功刀研究室)ところ、*p* 型半導体特性をわずかに示す程度 (**2a**: $1.1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, **2b**: $2.8 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, **2c**: 応答なし, **2g**: $6.9 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) であることが分かった。

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 0 件)

[学会発表] (計 1 件)

① 浅原雅浩・川端康誉・小寺裕介・青山絹代、ペンタフェニルホスホール類の合成、構造および物性、日本化学会第 92 年会(2012)、平成 24 年 3 月 27 日、慶應義塾大学。

[図書] (計 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.f-edu.u-fukui.ac.jp/~m-asahar/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

浅原 雅浩 (ASAHARA MASAHIRO)
福井大学・教育地域科学部・准教授
研究者番号：70304201

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者