

機能情報プログラミングを基軸とする 拡張 π 電子共役系システムの機能設計

Function Design of Extended π -Electron Conjugated Systems Based on
Programming of Functional Properties

H26助自79

代表研究者 森 内 敏 之 大阪大学 大学院工学研究科 応用化学専攻 准教授
Toshiyuki Moriuchi Associate Professor, Department of Applied Chemistry,
Graduate School of Engineering, Osaka University

A variety of *N,N'*-diphenyl-*p*-phenylenediamine derivatives were synthesized to reveal luminescence properties based on substituent effect. In the emission properties, emission wavelength is largely dependent on the electron-donating ability of the terminal benzene moieties. Phenylenediamines substituted with electron-donating groups were found to show red shift of emission wavelength. 5,11-Dihydroindolo[3,2-*b*]carbazole derivatives were also synthesized by the palladium-mediated oxidative cyclization of *N,N'*-diphenyl-*p*-phenylenediamine derivatives. The single-crystal X-ray structure determination of thus-obtained 5,11-dihydroindolo[3,2-*b*]carbazole derivatives revealed a quasi-planar structure of indolo[3,2-*b*]carbazole ring. It is notable that the indolo[3,2-*b*]carbazole moieties of the fluorosubstituted 5,11-dihydroindolo[3,2-*b*]carbazole derivative with 6,12-diethoxycarbonyl groups are oriented in a face-to-face manner with an interplanar distance of ca. 3.3 Å between the neighboring indolo[3,2-*b*]carbazole moieties, which form π -stacks in the crystal packing. On the contrary, a herringbone molecular arrangement was observed in the crystal packing of the 5,11-dihydroindolo[3,2-*b*]carbazole derivative with 6,12-diethoxycarbonyl groups. N-Arylation of the indolo[3,2-*b*]carbazole derivatives was performed to reveal the substituent effect on the emission properties and the molecular arrangement in the crystal packing. The good planarity of the indolo[3,2-*b*]carbazole moiety was confirmed by the single-crystal X-ray structure determination of thus-obtained N-arylated indolo[3,2-*b*]carbazole. In the emission properties, the formation of indolo[3,2-*b*]carbazole skeleton was found to induce blue shift of emission wavelength. The emission wavelength of N-arylated indolo[3,2-*b*]carbazoles is blueshifted compared with that in 5,11-dihydroindolo[3,2-*b*]carbazoles.

研究目的

π 共役系分子からなる有機エレクトロニクス材料において、個々の π 共役系分子の電子・光物性だけでなく、分子組織体・分子集合体における分子配列が特異機能特性に重要な役割

を果たしている。エレクトロニクス材料の機能制御には、分子レベルでの構造的・電子的な高度次元制御が重要な課題である。一方、生体内では、アミノ酸や核酸塩基などの生体分子がプログラム化された自己組織化に基づいて配列・制御することにより高次組織体を形成

するとともに、それらが協同的に機能することにより高次の特異機能を発揮している。高次構造形成に重要な役割を果たしている水素結合は、選択性、方向性、動的性質、適度な結合エネルギーなどの特徴を有している。水素結合の特性を巧みにナノシステム設計に組み込むことにより、分子レベルでの配列・空間の制御に基づく機能創発分子システムの構築が可能になると考えられる。また、ナノテクノロジーの分野において、個々の原子や分子を精密に組織・配列するボトムアップ方式の自己組織化技術が重要視されている。ナノシステムを実用化するためには、大量生産が可能な環境調和型のシステムの開発が必須である。生体分子を用いたナノデバイスは自己組織化により大量生産が可能であるとともに生分解性があるため、環境調和型の次世代ナノデバイスとして期待されている。このような観点から、生体分子の自己組織化を利用した分子システムの開発が精力的に展開されているが、設計された分子システムの時・空間での動的機能化が重要な課題となっている。申請者はこれまで、環境調和型の機能性 π 共役系分子システムの設計という観点から、生体分子であるアミノ酸の不斉会合特性に着目し、様々な不斉構造規制分子システムの開発を行ってきた。また、 π 共役系分子のレドックス機能に基づく発光特性などの動的機能制御に関する基礎的知見を得ている。このような背景の下、本研究では、生体分子の自己組織化を巧みに分子設計に組み込んだ新規拡張 π 電子共役系分子の次元設計を行うとともに、機能情報プログラミング型の分子配列に基づく機能創製を行うことにより、革新的機能を有する拡張 π 電子共役系分子システムの開発を目的としている。

概 要

π 共役系分子からなる有機エレクトロニクス材料は従来の無機材料と比べて軽量であるとともに柔軟性を有している。有機化合物の特徴である柔軟性を活かすことができ、デバイスそのものに柔軟性を持たせることが可能であり、インクジェット法のような塗布技術を応用した簡易かつ低コストのプロセスが期待される。また、分子レベルでの機能設計が容易であるため、多種多様な構造や機能を有する π 共役系分子の設計が可能である。これまでに、様々な π 共役系分子が合成され、有機電界効果トランジスタや有機EL素子といった有機エレクトロニクス材料への応用を目指した研究が展開されてきた。

近年、有機エレクトロニクス材料としての応用が期待される拡張 π 電子共役系分子である直線状に芳香環が縮環したアセン誘導体やらせん状に縮環した構造からなるヘリセン誘導体が注目を集めている。アセンの代表的な化合物であるペンタセンは高い電荷移動特性を有していることが知られており、有機エレクトロニクス材料としての応用が検討されているが、HOMOのエネルギー準位が高く、またHOMO-LUMO間のエネルギーギャップが小さいことから、酸化劣化などの欠点を有している。実用化という観点から、安定性の高い新規 π 共役系分子の設計開発が望まれている。この問題点を解決する一つの方法として、 π 共役系部位へのヘテロ原子の導入が上げられる。ヘテロ原子を導入することにより、HOMOのエネルギー準位が下がり、エネルギーギャップが大きくなるためである。ヘテロ環を含む拡張 π 電子共役系分子は特にヘテロアセンと呼ばれ、ペンタセンに代わる有機エレクトロニクス材料として注目されており、その構造特性のみならず、電子的特性や発光特性にも関心が持たれ、研究開発が精力的に展開されて

いる。このような観点から、本研究では、拡張 π 電子共役系分子としてヘテロアセンに注目した。我々はこれまでに、アミノ酸部位を有するフェニレンジアミン誘導体の不斉構造規制およびレドックススイッチング機能を明らかにしている。これらの知見をもとに、フェニレンジアミン誘導体の酸化的炭素-炭素結合形成に基づく拡張 π 電子共役系分子であるインドロカルバゾール誘導体の次元設計および機能解明に取り組んだ。

中央の芳香環に2つのエトキシカルボニル基を有する*N,N'*-ジフェニル-*p*-フェニレンジアミン誘導体の両末端のベンゼン環に電子求引基や電子供与基など様々な置換基を導入したフェニレンジアミン誘導体を設計合成し、発光特性について検討を行った。置換基により、発光特性が大きく影響を受け、発光制御が可能であることが判明した。発光スペクトルにおいて、電子供与基を導入することにより、発光波長が長波長シフトすることが明らかとなった。

次に、中央の芳香環の2位と5位に2つのエトキシカルボニル基を有するアンチ型に制御された*N,N'*-ジフェニル-*p*-フェニレンジアミン誘導体の酸化的炭素-炭素結合形成に基づく拡張 π 電子共役系分子であるインドロ[3,2-*b*]カルバゾールの次元設計を行い、構造および発光特性について検討を行った。また、インドロカルバゾール骨格の窒素部位にメトキシフェニル基を導入したインドロカルバゾール誘導体についても合成を行った。インドロカルバゾール誘導体の結晶構造において、インドロカルバゾール骨格がほぼ平面構造であることが明らかとなった。発光スペクトルにおいて、インドロカルバゾール誘導体はフェニレンジアミン誘導体と比較して短波長側に発光極大を示した。窒素部位にメトキシフェニル基を導入することにより、発光スペクトルがさらにブルーシフトすることが明らかとなった。

— 以下割愛 —