

様式 Z - 7

## 平成25年度科学研究費助成事業 実績報告書(研究実績報告書)

1. 機関番号 

1	4	6	0	3
---	---	---	---	---

 2. 研究機関名 奈良先端科学技術大学院大学
3. 研究種目名 基盤研究(B) 4. 研究期間 平成25年度～平成27年度
5. 課題番号 

2	5	2	8	8	0	9	2
---	---	---	---	---	---	---	---
6. 研究課題名 前駆体法を利用した 共役拡張芳香族化合物の機能開拓
7. 研究代表者

研究者番号	研究代表者名	所属部局名	職名
2 0 3 7 2 7 2 4	ヤマダ ヒロコ	物質創成科学研究科	教授
	山田 容子		

## 8. 研究分担者

研究者番号	研究分担者名	所属研究機関名・部局名	職名
6 0 3 7 2 5 6 2	アラタニ ナオキ	物質創成科学研究科	准教授
	荒谷 直樹		
0 0 5 8 3 7 1 7	クズハラ ダイキ	物質創成科学研究科	助教
	葛原 大軌		

## 9. 研究実績の概要

本研究は『前駆体法』を駆使して、系が大きく酸化されやすいアセン系化合物の合成；溶解度が低いために合成が困難な複素環化合物の新規合成ルートの開拓；前駆体に光や熱の外部刺激を与えることで発光や半導体特性などの物理特性を発現する潜在性機能材料の開発；に関する合成研究を包括的に行い、機能性材料の開発へと展開することお目的として実施している。

6,6'-ペンタセンダイマーはペンタセン同士が直交しているにもかかわらず、有機半導体特性を有することが報告されている。しかし、ペンタセンの酸素不安定性により、その官能基変換は容易ではない。我々は熱変換前駆体法を利用して、ペンタセンキノイドダイマー前駆体を合成しそこを出発点にその官能基変換に成功した。また熱変換による共役拡張に成功し、ペンタセンダイマーの合成とX線結晶構造解析による構造決定に成功した。

我々は、2011年にオルトジピロリルベンゼンを酸処理したところ、イソインドール骨格を有する化合物の新規合成法をみいだした。そこで本年度はこの合成法の適用範囲を拡大するために、電子受容性基を有する化合物の合成やピリジン骨格を含む化合物の合成を行い、縮環反応の位置選択性について検討した。またテトラセン縮環テトラチアフルバレン(TTF)は、化合物の性質を調べるために、まず溶媒に可溶性化合物を合成し、基礎物性を明らかにした。

ペンタセンとテトラアルキルペンタセンのジケトン前駆体からの薄膜中の光変換過程をAFMで追跡し、その結晶成長過程に対する置換基効果を明らかにした。また有機EL材料である置換テトラセンの光変換前駆体を合成し、光照射による構造変化に伴う発光強度の劇的な増加に成功した。

## 10. キーワード

- (1) 機能性有機材料 (2) ペンタセン (3) TTF (4) BODIPY  
 (5) イソインドール (6) 有機半導体材料 (7) 発光材料 (8)

## 11. 現在までの達成度

(区分)(2) おおむね順調に進展している。

(理由)

系が大きく酸化されやすいアセン系化合物の合成  
 計画通りにペンタセンダイマーの合成と構造解析に成功し、論文として発表した。  
 溶解度が低いために合成が困難な複素環化合物の新規合成ルートの開拓  
 含窒素アセンの新規合成は計画通りに進んだ。含硫黄アセンの合成は、溶解度向上のために置換基を導入したものの、最終生成物を合成し、物性を評価するとともに論文を執筆し、アクセプトされた。次に計画書記載の化合物の合成に着手し、最終生成物の2段階前まで合成が進んでいる。  
 前駆体に光や熱の外部刺激を与えることで発光や半導体特性などの物理特性を発現する潜在性機能材料の開発  
 ペンタセンの光変換前駆体の薄膜中の光変換に関する置換基効果については予定通りに研究がすすみ、論文として発表した。置換テトラセンの光変換による発光強度制御についても論文として発表した。また、BODIPYの発光特性制御についても合成と分光特性の評価は終了し、論文執筆中である。

## 12. 今後の研究の推進方策 等

(今後の推進方策)

系が大きく酸化されやすいアセン系化合物の合成  
 前年度のペンタセンダイマーの合成とテトラアルキルペンタセンの合成をもとに、ペンタセンダイマーへの置換基導入と電子状態のコントロールを試みる。またペンタセン縮環ダイマーの合成も引き続き検討する。  
 溶解度が低いために合成が困難な複素環化合物の新規合成ルートの開拓、及び  
 前駆体に光や熱の外部刺激を与えることで発光や半導体特性などの物理特性を発現する潜在性機能材料の開発  
 チオフェン縮環アセンは有機半導体材料として期待されている。しかし溶媒に対する溶解度が低いために溶液塗布のためには比較的大きな置換基の導入が求められる。一方半導体特性の発現には、置換基の数や構造が大きく影響する。とくに、基板上にface-on配向するかedge-on配向するかによって、それぞれ有機薄膜太陽電池や有機FETなどへの適性が異なるが、置換基はその配向に大きく影響する。そこで、光変換前駆体法を用いた溶液塗布可能なチオフェン縮環アセンの合成と、薄膜構造と半導体特性の相関を検討する。  
 また前年に引き続き、熱変換前駆体法を利用した無置換のテトラセン縮環TTFの合成を行う。

(次年度使用額が生じた理由と使用計画)

(理由)

当初より基金化を予定していたが、次年度に高額なBuckeyprepカラムの購入が必要となった(192万円)ため、今年度の基金分を次年度以降の消耗品とカラムの購入に用いることとした。

(使用計画)

フラレンなどの芳香族化合物の分離に必要なBuckeyprepカラムを購入(192万円)し、化合物精製の速度を加速する。

## 13.研究発表(平成25年度の研究成果)

(雑誌論文) 計(12)件 うち査読付論文 計(11)件

著者名		論文標題			
H. Saeki, O. Kurimoto, M. Misaki, D. Kuzuhara, H. Yamada, Y. Ueda		Thermal Conversion Behavior and Morphology Control of Benzoporphycene from a Novel Soluble Precursor			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	
Appl. Phys. Express	有	6	2   0   1   3	035601/1-3	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
10.7567/APEX.6.035601					

著者名		論文標題			
T. Aotake, H. Tanimoto, H. Hotta, D. Kuzuhara T. Okujima, H. Uno H. Yamada		In Situ Preparation of Highly Fluorescent Pyrene-Dyes from Non-luminous Precursors Upon Photoirradiation			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	
Chem. Commun.	有	49	2   0   1   3	3661-3663	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
10.1039/C3CC40827B					

著者名		論文標題			
Z. Xue, D. Kuzuhara, S. Ikeda, Y. Sakakibara, K. Ohkubo, N. Aratani, T. Okujima, H. Uno, S. Fukuzumi, H. Yamada		5-Cyclopentadienyl-Iron(II)-[14]Triphyrin(2.1.1) Sandwich Compounds: Synthesis, Characterization, and Stable Redox Interconversion			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	
Angew. Chem. Int. Ed.	有	52	2   0   1   3	7306-7309	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
10.1002/anie.201302815					

著者名		論文標題			
K. Tanaka, N. Aratani, D. Kuzuhara, S. Sakamoto, T. Okujima, N. Ono, H. Uno, Hi. Yamada		A soluble bispentacenequinone precursor for creation of directly 6,6 -linked bispentacenes and a tetracyanobispentacenequinodimethane			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	
RSC Advances	有	3	2   0   1   3	15310-15315	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
10.1039/c3ra41914b					

著者名		論文標題			
T. Okujima, C. Ando, S. Mori, T. Nakae, H. Yamada, H. Uno		Synthesis and Molecular Structure of Cyclo[8](9,10-dihydro-9,10-anthraceno)pyrrole			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	
Heterocycles	有	88	2   0   1   4	1309-1317	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
10.3987/COM-13-S(S)42					

著者名		論文標題			
K. Nakayama, C. Ohashi, Y. Oikawa, T. Motoyama, H. Yamada		Characterization and Field-Effect Transistor Performance of Printed Pentacene Films Prepared by Photoconversion of the Soluble Precursor			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	
J. Mater. Chem. C	有	1	2   0   1   3	6244-6251	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
10.1039/c3tc31083c					

著者名	論文標題			
K. Takahashi, D. Kuzuhara, N. Aratani, H. Yamada	Synthesis and Crystal Structures of 5,15-bis(triisopropylsilylethynyl)-tetrabenzoporphyrins			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
Journal of Photopolymer Science and Technology	有	26	2   0   1   3	213-216
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)				
なし				

著者名	論文標題			
H. Saeki, M. Misaki, D. Kuzuhara, H. Yamada, Y. Ueda	Fabrication of Phase-separated Benzoporphycene/[6,6]-Phenyl-C61-Butyric Acid Methyl Ester Films for Use in Organic Photovoltaic Cells			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
Jpn. J. Appl. Phys.	有	52	2   0   1   3	111601/1-5
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)				
10.7567/JJAP.52.111601				

著者名	論文標題			
M. Nakamura, M. Kitatsuka, K. Takahashi, T. Nagata, S. Mori, D. Kuzuhara, T. Okujima, H. Yamada, T. Nakae, H. Uno	Yellow NIR dye: -Fused bisbenzoBODIPYs with electron-withdrawing groups			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
Org. Biol. Chem.	有	12	2   0   1   4	1309-1317
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)				
10.1039/C3OB41996G				

著者名	論文標題			
S. Katsuta, H. Saeki, K. Tanaka, Y. Murai, D. Kuzuhara, M. Misaki, N. Aratani, S. Masuo, Y. Ueda, H. Yamada	Synthesis and optical reactivity of 6,13-a-diketoprecursors of 2,3,9,10-tetraalkylpentacenes in solution, film and crystals			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
J. Mater. Chem. C	有	2	2   0   1   4	986-993
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)				
10.1039/C3TC31824A				

著者名	論文標題【掲載確定】			
M. Yamashita, D. Kuzuhara, N. Suzuki, H. Yamada	Synthesis and Solid State Structures of a Tetrathiafulvalene-conjugated Bistetracene			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
Chem. Eur. J.	無	20	2   0   1   4	印刷中
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)				
10.1002/chem.201304997				

著者名	論文標題			
M. Suzuki, T. Aotake, Y. Yamaguchi, N. Noguchi, H. Nakano, K. Nakayama, H. Yamada	Synthesis and photoreactivity of a-diketone-type precursors of acenes and their use in organic-device fabrication			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Reviews	有	18	2   0   1   4	50-70
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)				
10.1016/j.jphotochemrev.2013.10.003				

(学会発表) 計(18)件 うち招待講演 計(7)件

発表者名		発表標題	
Tatsuya Aotake, Daiki Kuzuhara, Naoki Aratani, Hiroko Yamada		Thermal and Optical Dual-Control of Fluorescence of BODIPY	
学会等名		発表年月日	発表場所
ISACS10		2013年06月18日 ~ 2013年06月19日	京都大学

発表者名		発表標題	
Masataka Yamashita, Daiki Kuzuhara, Naoki Aratani, Hiroko Yamada		Synthesis of Properties of Tetracene-fused TTFs	
学会等名		発表年月日	発表場所
ISACS10		2013年06月18日 ~ 2013年06月19日	京都大学

発表者名		発表標題	
Kohtaro Takahashi, Daiki Kuzuhara, Naoki Aratani and Hiroko Yamada		Synthesis, Structure and Property of Porphyrin Derivatives for Organic Semiconducting Materials using Precursor Methods	
学会等名		発表年月日	発表場所
ICPST-30(招待講演)		2013年06月25日 ~ 2013年06月28日	千葉大学

発表者名		発表標題	
Daiki Kuzuhara, Satoshi Miyake, Hirotake Moriyama, Naoki Aratani, Hiroko Yamada		Synthesis of Indolizino[3, 4, 5-ab]isoindole Derivatives by Acid Induced Cyclization	
学会等名		発表年月日	発表場所
ISNA-15		2013年07月28日 ~ 2013年08月02日	Taipei, Taiwan

発表者名	発表標題	
Masataka Yamashita, Daiki Kuzuhara, Naoki Aratani, Hiroko Yamada	Synthesis, Structures and Properties of Tetracene- Fused TTF Derivatives	
学会等名	発表年月日	発表場所
ISNA-15	2013年07月28日～2013年08月02日	Taipei, Taiwan

発表者名	発表標題	
H. Yamada	In-situ Photochemical Conversion of Diketone Precursors to Acene Derivatives for Latent Functional Materials	
学会等名	発表年月日	発表場所
ISGP2014 (招待講演)	2014年02月26日～2014年02月26日	NAIST

発表者名	発表標題	
高橋 功太郎・山田 直也・葛原 大軌・荒谷 直樹・中山 健一・山田 容子	ベンゾチアアジアゾール置換歩ルフィリンの合成と物性	
学会等名	発表年月日	発表場所
第24回基礎有機化学討論会	2013年09月05日～2013年09月07日	学習院大学

発表者名	発表標題	
山下 正貴・葛原 大軌・荒谷 直樹・山田 容子	テトラセン縮環TTFの合成と物性	
学会等名	発表年月日	発表場所
第24回基礎有機化学討論会	2013年09月05日～2013年09月07日	学習院大学



発表者名		発表標題	
青竹 達也・荒谷 直樹・山田 容子		ビスペンタセンラジカルの合成研究	
学会等名		発表年月日	発表場所
第24回基礎有機化学討論会		2013年09月05日～2013年09月07日	学習院大学

発表者名		発表標題	
山田 容子		光エネルギー変換材料を指向した 共役拡張化合物の合成研究	
学会等名		発表年月日	発表場所
2013年光化学討論会(招待講演)		2013年09月11日～2013年09月13日	愛媛大学

発表者名		発表標題	
青竹 達也・葛原 大軌・荒谷 直樹・山田 容子		光及び熱により段階的に制御可能な発光特性を有する BODIPY の合成と分光特性	
学会等名		発表年月日	発表場所
2013年光化学討論会		2013年09月11日～2013年09月13日	愛媛大学

発表者名		発表標題	
森山 弘健・三宅 慧・葛原 大軌・荒谷 直樹・山田 容子		インドリジン[3,4,5-ab]イソインドールの合成法の開発	
学会等名		発表年月日	発表場所
2013年光化学討論会		2013年09月11日～2013年09月13日	愛媛大学

発表者名		発表標題	
山田容子		光エネルギー変換材料を指向した 共役拡張化合物の合成研究	
学会等名		発表年月日	発表場所
関西学院大理工学部講演会(招待講演)		2013年10月30日～2013年10月30日	関西学院大学

発表者名		発表標題	
山田容子		光エネルギー変換材料を指向した 共役拡張化合物の合成研究	
学会等名		発表年月日	発表場所
大阪府立大学21世紀科学研究機構分子エレクトロニックデバイス研究所第14回研究会 RIMEDシリーズ発掘講演会(招待講演)		2013年11月07日～2013年11月07日	大阪府立大学

発表者名		発表標題	
山田容子		前駆体法を利用した機能性 共役拡張化合物の合成と物性	
学会等名		発表年月日	発表場所
有機合成2月セミナー 有機合成のトレンド2014(招待講演)		2014年02月04日～2014年02月05日	大阪科学技術センター8F大ホール

発表者名		発表標題	
山田容子、葛原大軌、佐伯宏之、三崎雅裕、上田裕清		光・熱転換有機半導体材料の創出	
学会等名		発表年月日	発表場所
2014年第61回応用物理学会春季学術講演会(招待講演)		2014年03月17日～2014年03月20日	青山学院大学

発表者名	発表標題	
葛原 大軌・森山 弘健・三宅 慧・荒谷 直樹・山田 容子	ビスピロール置換芳香族化合物を用いたインドリジン[3,4,5-ab]イソインドール誘導体の合成	
学会等名	発表年月日	発表場所
日本化学会第94春季年会(2014)	2014年03月27日～2014年03月30日	名古屋大学

発表者名	発表標題	
山下正貴、鈴木充朗、葛原大軌、荒谷直樹、山田容子	テトラセノ1,3-ジチオール-2-オンの合成と反応性	
学会等名	発表年月日	発表場所
日本化学会第94春季年会(2014)	2014年03月27日～2014年03月30日	名古屋大学

(図書) 計( 0 )件

著者名	出版社		
書名		発行年	総ページ数

## 14. 研究成果による産業財産権の出願・取得状況

(出願) 計( 0 )件

産業財産権の名称	発明者	権利者	産業財産権の種類、番号	出願年月日	国内・外国の別

(取得) 計( 0 )件

産業財産権の名称	発明者	権利者	産業財産権の種類、番号	取得年月日	国内・外国の別
				出願年月日	

## 15.備考

奈良先端技術大学院大学物質創成科学研究科有機光子科学研究室 山田業績  
[http://mswebs.naist.jp/LABs/env\\_photo\\_greenmat/Yamada\\_Research\\_Group/Publications\\_Yamada.html](http://mswebs.naist.jp/LABs/env_photo_greenmat/Yamada_Research_Group/Publications_Yamada.html)