

様 式 Z - 7

## 平成 2 6 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 2 5 年度 ~ 平成 2 7 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

本研究の目的は、熱や光などの外部刺激による構造変化を利用して、溶解度や不安定性の問題から合成が困難な化合物を合成すること、化学構造の変化に伴う物理的性質の大きな変化を、材料の機能変化として利用することを目的とする。我々はこの方法を『前駆体法』と称し、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包括的な研究を行い、機能性材料の開発へと展開することを目的としている。

新規ペンタセンダイマーの合成に関しては、ペンタセンダイマーの合成中間体を利用して安定ラジカルの合成に成功し、溶液中での半減期は11日以上であった (Chem. Commun. 2015, 51, 6734-6737)。

含硫黄アセンの新規合成では、電子求引性置換基を有するテトラセン縮環TTFの合成に成功し、その電子状態について詳細に検討した (Tetrahedron Lett. 2015, accepted)。

新規潜在性発光材料の合成では、熱変換前駆体と光変換前駆体を組み合わせ、4つの吸収発光状態をin-situで発現できるBODIPY化合物の合成に成功した (Chem. Eur. J. 2015, 21, 4966-4974)。さらにその発光・消光メカニズムについても詳細に検討した。また関西学院大増尾貞弘准教授との共同研究により、光変換前駆体からペンタセンへの結晶中での変換反応とそれに伴う発光挙動を詳細に検討した (Phys. Chem. Chem. Phys. 2014, 16, 13483-13488)。

## 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)

(注) ・印刷に当たっては、A 4 判 ( 縦長 ) ・両面印刷すること。

( 1 / 1 1 )

## 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：ペンタセンダイマーの合成中間体を利用して安定ラジカルの合成に成功した(C hem. Commun. 2015, 51, 6734-6737)。さらにこれらペンタセンダイマー中間体や、置換アントラセンダイマーを合成し、共同研究により超高真空下でのナノリボン合成を試み、アントラセンリボンの合成には成功した。

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：含硫黄アセンの新規合成では、電子求引性置換基を有するテトラセン縮環TTFの合成に成功し、その電子状態について詳細に検討した(Tetrahedron Lett. 2015, accepted)。またジチアノナセンの合成に成功し、その酸化還元挙動を明らかにした。含窒素縮環化合物の新規合成を行い吸収・発光挙動を明らかにした。

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包括的な研究と、機能性材料の開発：熱変換前駆体と光変換前駆体を組み合わせ、4つの吸収発光状態をin-situで発現できるBODIPY化合物の合成に成功した(Chem. Eur. J. 2015, 21, 4966-4974)。さらにその発光・消光メカニズムについても詳細に検討した。また関西学院大増尾貞弘准教授との共同研究により、光変換前駆体からペンタセンへの結晶中での変換反応とそれに伴う発光挙動を詳細に検討した(Phy s. Chem. Chem. Phys. 2014, 16, 13483-13488)。さらに東大・東京学芸大との共同研究により、光変換に伴う薄膜構造の変化に関する共同研究を開始した。

## 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：超高真空下で蒸着可能なペンタセン及び高次アセンのナノリボンを合成するためのユニットの合成にフォーカスして研究を進める。

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：合成した含硫黄アセンの有機FETやSCLCの測定を行い、有機半導体材料としての評価を行う。

潜在性機能材料の開発に関する包括的な研究と、機能性材料の開発：東大・東京学芸大との共同研究により、時分割X線構造解析を用いた光変換に伴う薄膜構造の変化の詳細を明らかにする。一方熱変換前駆体におけるアルキル置換基の構造と薄膜構造に関する相関を明らかにし、溶液プロセスによる薄膜構造制御について議論する。

(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、次年度は最終年度における物性評価に関する共同研究が当初の予定より増加したため、研究打ち合わせと実験のための旅費として用いるため

(使用計画)

SPring8などでの共同実験や、研究打ち合わせ、及び研究成果報告のための旅費として用いる。

## 13.研究発表(平成26年度の研究成果)

(雑誌論文) 計(18)件 うち査読付論文 計(17)件

著者名		論文標題			
M. Yamashita, D. Kuzuhara, N. Aratani, 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.	有	20	2   0   1   4	6309-6314	
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			
Y. Iima, D. Kuzuhara, Z.-L. Xue, S. Akimoto, H. Yamada*, K. Tominaga*		Time-Resolved Fluorescence Spectroscopy Study of Excited State Dynamics of Alkyl- and Benzo-Substituted Triphyrin(2.1.1)			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	
Phys. Chem. Chem. Phys.	有	16	2   0   1   4	13129-13135	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
10.1039/C4CP00301B					

著者名		論文標題			
H. Saeki, O. Kurimoto, H. Nakaoka, M. Misaki, D. Kuzuhara, H. Yamada*, K. Ishida*, Y. Ueda		Effect of Crystallinity in Small Molecular Weight Organic Heterojunction Solar Cells			
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	5357-5364	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
10.1039/C4TC00183D					

著者名		論文標題			
Shin-ichiro Ishida, Daiki Kuzuhara, Hiroko Yamada, Atsuhiko Osuka*		Synthesis of opp-Dibenzohexaphyrins(1.1.1.1.1.1) by Retro-Diels-Alder Reaction			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	
Asian J. Org. Chem,	有	3	2 0 1 4	716-722	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
10.1002/ajoc.201					

著者名		論文標題			
S. Masuo*, K. Tanaka, M. Oe, H. Yamada		Photoconversion of 6, 13- -Diketopentacene in the Crystalline Phase			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	
Phys. Chem. Chem. Phys.	有	16	2 0 1 4	13483-13488	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
10.1039/c4cp01607f					

著者名		論文標題			
T. Okabe, D.Kuzuhara*, M. Suzuki, N. Aratani, H. Yamada*		Synthesis and Electrochemical Properties of Porphycene&#8211;Diketopyrrolopyrrole Conjugates			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	
Org. Lett.	有	16	2 0 1 4	3508-3511	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
10.1021/ol5014608					

著者名		論文標題			
Y. Tamura, H. Saeki, J. Hashizume, Y. Okazaki, D. Kuzuhara, M. Suzuki, N. Aratani, H. Yamada*		Direct comparison of covalently-linked dyad and a 1:1 mixture of tetrabenzoporphyrin and fullerene as organic photovoltaic materials			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	
Chem. Commun	有	50	2   0   1   4	10379-10381	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
10.1039/C4CC03801K					

著者名		論文標題			
A. Matsumoto, M. S., D. Kuzuhara, J. Yuasa, T. Kawai, N. Aratani*, H. Yamada*		A kinetically protected pyrene: molecular design, bright blue emission in the crystalline states and aromaticity migration in its dicationic species			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	
Chem. Commun	有	50	2   0   1   4	10956-10958	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
10.1039/c4cc03645j					

著者名		論文標題			
S. Yagai*, S. Okamura, Y. Nakano, M. Yamauchi, K. Kishikawa, T. Karatsu, A. Kitamura, A. Ueno, D. Kuzuhara, H. Yamada, T. Seki, H. Ito		Amphiphilic Dipolar -Systems for Complex Stimuli-Responsive Luminescent Materials Designed Using Metastable States			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	
Nature Commun.	有	5	2   0   1   4	4013(1-10)	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
10.1038/ncomms5013					

著者名		論文標題			
Y. Yamaguchi, M. Suzuki, T. Motoyama, S. Sugii, C. Katagiri, K. Takahira, S. Ikeda, H. Yamada*, K. Nakayama*		Photoprecursor approach as an effective means for preparing multilayer organic semiconducting thin films by solution processes			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	
Sci. Rep.	有	4	2   0   1   4	7151	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
10.1038/srep07151					

著者名		論文標題			
T. Okabe, D. Kuzuhara*, N. Aratani, H. Yamada*		Synthesis and electronic properties of acetylene- and butadiyne-linked 3,3'-porphycene dimers			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	
J. Porphyrins Phthalocyanines	有	18	2   0   1   4	849-855	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
10.1142/S1088424614500631					

著者名		論文標題			
C. Wang, B. Hu, J. Wang, J. Gao, G. Li, W.-W. Xiong, B.-h. Zou, M. Yamashita, A. Matsumoto, N. Aratani, H. Yamada, F. Huo, P. S. Lee, Q. Zhang*		Rewritable Multilevel Memory Performance of a Tetraazatetracene Donor-Acceptor Derivative with Good Endurance			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	
Chem. Asian J	有	10	2   0   1   5	116-119	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
10.1002/asia.201402899					

著者名		論文標題			
D. Kuzuhara, H. Nakaoka, T. Okabe, N. Aratani, H. Yamada		Synthesis, Properties and Crystal Structures of 2,7,12,17-Tetraarylporphycenes			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	
Heterocycles	有	90	2   0   1   5	1214-1227	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
10.3987/COM-14-S(K)101					

著者名		論文標題			
T. Aotake, M. Suzuki, K. Tahara, D. Kuzuhara, N. Aratani, N. Tamai, H. Yamada*		An Optically and Thermally Switchable Electronic Structure Based on an Anthracene--BODIPY Conjugate			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	
Chem. Eur. J.	有	21	2   0   1   5	4966-4974	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
dx.doi.org/10.1002/chem.201406384					

著者名		論文標題			
T. Aotake, M. Suzuki, N. Aratani, J. Yuasa, D. Kuzuhara, H. Hayashi, H. Nakano, T. Kawai, J. Wu*, H. Yamada*		9,9 -Anthryl-Anthroxyl Radicals: Strategic Stabilization of Highly Reactive Phenoxy Radicals			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	
Chem. Commun.	有	51	2   0   1   5	6734-6737	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
10.1039/C4CC10104A					

著者名	論文標題			
K. Takahashi, N. Yamada, D. Kumagai, D. Kuzuhara, M. Suzuki, Y. Yamaguchi, N. Aratani, K. Nakayama,* H. Yamada*	Effect of alkyl substituents: 5,15-bis(trimethylsilylethynyl)- vs 5,15-bis(triisopropylsilylethynyl)-tetrabenzoporphyrins and their metal complexes			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
J, Porphyrins Phthalocyanines	無	19	2   0   1   5	477-488
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)				
http://dx.doi.org/10.1142/S1088424615500388				

著者名	論文標題【掲載確定】			
S. Masuo*, W. Sato, Y. Yamaguchi, M. Suzuki, K. Nakayama, H. Yamada	Evaluation of Charge Transfer Efficiency of Organic Thin-Film Photovoltaic Devices Fabricated Using Fluorescence Microspectroscopy			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
Photochem. Photobiol. Sci.	有	-	2   0   1   5	印刷中
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)				
10.1039/c4pp00477a				

著者名	論文標題【掲載確定】			
C. Wang, J. Zhang, G. Long, N. Aratani, H. Yamada, Y. Zhao, Q. Zhang*	Synthesis, Structure, and Air-stable N-type Field-Effect Transistor Behaviors of Functionalized Octaazanonacene-8,19-dione			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
Angew. Chem. Int. Ed.	有	54	2   0   1   5	印刷中
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)				
10.1002/anie.201500972				



(学会発表) 計(8)件 うち招待講演 計(7)件

発表者名		発表標題	
Iiroko Yamada, Daiki Kuzuhara, Yasuyuki Mori		[14]Triphyrin (2.1.1) as a flexibl and cyclic monoanionic tridentate ligand of various metal complexes	
学会等名		発表年月日	発表場所
ICPP-8(招待講演)		2014年06月22日 ~ 2014年06月27日	Istanbur, Turkey

発表者名		発表標題	
Daiki Kuzuhara, Haruka Nakaoka, Takuya Okabe, Mika Sakaguchi, Hiroyuki Saeki, Naoki Aratani, Hiroko Yamada		Synthesis of pi-expanded porphycene derivatives toward organic electronics	
学会等名		発表年月日	発表場所
ICPP-8(招待講演)		2014年06月22日 ~ 2014年06月27日	Istanbur, Turkey

発表者名		発表標題	
M. Suzuki, Y. Yamaguchi, K. Nakayama, H. Yamada		Photoprecursor approach for preparation of organic thin films: The case of a-diketone-type precursors of acenes in fabrication of organic solar cells	
学会等名		発表年月日	発表場所
XXV IUPAC Symposium on Photochemistry		2014年07月13日 ~ 2014年07月18日	Bordeaux, France

発表者名		発表標題	
T. Aotake, H. Yamada		Photo-Switchable Latent Fluorescent Materials with alpha-Diketone Structures	
学会等名		発表年月日	発表場所
Kobe mini-symposium on functionalized organic molecules(招待講演)		2014年11月10日 ~ 2014年11月10日	神戸大学(兵庫県神戸市)

発表者名	発表標題	
T. Aotake, H. Yamada	Photo-Switchable Latent Fluorescent Materials based on alpha-Diketone Precursors of Acenes	
学会等名	発表年月日	発表場所
The 8th Taiwan-Japan Bilateral Symposium on Architecture of Functional Organic Molecules (招待講演)	2014年11月27日～2014年11月28日	九州大学(福岡県福岡市)

発表者名	発表標題	
山田容子, 鈴木充朗, 山口裕二, 中山健一	前駆体法による塗布型低分子有機薄膜太陽電池の構築	
学会等名	発表年月日	発表場所
第10回 有機太陽電池シンポジウム(招待講演)	2014年07月17日～2014年07月18日	京都大学(京都府京都市)

発表者名	発表標題	
山田容子	前駆体を利用した機能性化合物の合成と有機デバイスへの応用	
学会等名	発表年月日	発表場所
14-2 印刷・情報記録・表示研究会 および14-3 光反応・電子用材料研究会 合同研究会(招待講演)	2014年10月16日～2014年10月16日	大阪府立大学(大阪府堺市)

発表者名	発表標題	
H. Yamada, H. Hayashi	A Proposal of New Strategy for Bottom-up Synthesis of Graphene Nanoribbons	
学会等名	発表年月日	発表場所
フラーレン・カーボンナノチューブ・グラフェン学会(招待講演)	2015年02月21日～2015年02月23日	東京大学(東京都文京区)

