

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 20 日現在

機関番号：14603

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25288092

研究課題名(和文) 前駆体法を利用した 共役拡張芳香族化合物の機能開拓

研究課題名(英文) Development of pi-expanded aromatic compounds by precursor approach

研究代表者

山田 容子 (YAMADA, Hiroko)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・教授

研究者番号：20372724

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,600,000円

研究成果の概要(和文)：前駆体法とは、光照射や加熱などの外部刺激による構造変化に伴い、化合物の溶解度や分光特性、半導体特性などの物理特性を変化させる手法である。これらの反応は、いずれも不可逆な定量的変換反応を經由し、溶液・薄膜・個体中で反応が可能であるため、様々な機能性材料としての展開が期待される。今回我々はこの手法を利用し、安定性が低いために通常の方法では合成が困難なペンタセンダイマーなどの 共役拡張化合物の合成、窒素や硫黄を含む複素環 共役拡張化合物の合成、トリフィリン(2.1.1)の触媒作用や金属錯体の合成、潜在性発光材料の開発などに成功した。

研究成果の概要(英文)："Precursor approach" provides a nonconventional means towards the achievement of irreversible change of solubility, color, fluorescence quantum yields, semiconductivity etc in solution, film and solid, by in-situ photoreaction or thermal reaction. We have prepared several pi-expanded aromatic compounds with this approach for the development of functional materials: 1) synthesis of pi-expanded aromatic compounds like pentacene dimer, which is difficult to be prepared by conventional means because of the instability of pentacene; 2) synthesis of heterocyclic pi-expanded molecules like push-pull indolizino[5,6-b]quinoxaline derivatives, tetracene-TTF, and benzotriphyrin(2.1.1) compounds; 3) synthesis of latent fluorescence materials, an optically and thermally switchable electronic structure based on an qntracene--BODIPY conjugate and highly fluorescentpyrene-dyes from non-luminous precursors.

研究分野：機能性有機化学

キーワード：機能性有機材料 ペンタセン TTF BODIPY イソインドール 有機半導体材料 発光材料

## 1. 研究開始当初の背景

近年、有機電子・発光・磁性材料などを中心に、新規芳香族・複素環化合物の合成が活発に行われている。研究代表者は以前より、『前駆体法』と呼ばれる手法を用いて、塗布型低分子有機半導体材料の開発を行ってきた。すなわち、光、熱、酸などの外部刺激で脱離可能な置換基を導入した前駆体を合成し、スピコート法などの溶液法で薄膜化した後、光または熱により脱離反応を起こし、有機半導体結晶薄膜へと変換するものである。光変換前駆体(ジケトン前駆体)の溶液塗布と光変換により作成したペンタセン有機薄膜トランジスタは、アモルファスシリコンや、蒸着ペンタセンに匹敵する  $0.86 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  の電荷移動度を実現した(山田他 2012 年春季第 59 回応用物理学会)。また、研究代表者が本光変換反応を 2005 年に報告した後(Yamada et al. *Chem. Eur. J.*, 2005, **11**, 6212)、この合成法をそのまま応用したルートで、ベンゼン環が 6 から 9 連結したヘキサセンからノナセンに至る化合物の合成が、Neckers ら及び Bettinger らにより報告された (Bettinger et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 4125 他)。不安定かつ難溶な高次アセンの合成が可能になり、塗布可能な低分子有機半導体材料の開発のみならず、高次アセン系化合物の合成に極めて有効な合成法であることが国内外で認識された。

一方熱変換前駆体においては、IBM や K. Müllen らによりペンタセンの熱変換前駆体が報告された(Review: Yamada et al., *Chem. Commun.*, 2008, 2957)。またピンクロ[2.2.2]オクタジエン骨格を有する前駆体(CP)から加熱によりベンゾポルフィリン(BP)へと変換する反応が愛媛大学小野昇名誉教授らにより報告され (Ono et al., *Chem. Commun.*, 1998, 1661)、有機薄膜トランジスタや有機薄膜太陽電池として展開されるなど、塗布型低分子有機半導体材料の分野で広く研究されている。

我々は光及び熱変換前駆体法を用いた有機電子材料開発と薄膜構造制御の研究を推進する過程で、合成困難とされてきた新規材料の合成ルート開拓；前駆体法を利用して溶液・薄膜・結晶中で不可逆に機能を発現；の可能性を見いだした。そこで本手法を展開し、導電性・発光性・磁性などの機能を有する材料の新規合成法の開発及び、外部刺激により物理特性を顕在化させる潜在性機能性材料の開発を行うこととした。

## 2. 研究の目的

『前駆体法』と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の合成や、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。本研究はこのような『前駆体法』

を駆使して

- (1) 系が大きく酸化されやすいアセン系化合物の合成
  - (2) 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
  - (3) 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を目的とした。

## 3. 研究の方法

本研究では前駆体法の適用範囲の拡大を目指し、前駆体法による新規機能性材料の合成開発と薄膜・固体中での機能発現をめざして研究を行った。特に以下の 3 点を出発点に研究を展開した。

- (1) ペンタセンダイマー誘導体に代表される、不安定 共役拡張化合物の合成と物性の解明
- (2) 新規複素環化合物の合成ルートの開発と、難溶性新規複素環機能性材料の開発：具体的には発光性イソインドールや導電性 拡張 TTF の合成
- (3) 潜在性発光材料の合成開発と薄膜・固体中での機能発現：特にピレン、BODIPY、ナフタセンなどの発光性材料の光照射による機能発現

## 4. 研究成果

- (1) ペンタセンダイマー誘導体に代表される、不安定 共役拡張化合物の合成と物性の解明

ペンタセンの熱変換前駆体を利用することで、ペンタセンダイマー誘導体の合成に成功し、X 線結晶構造解析によりその構造を明らかにした(*RSC Advances*, 2013)。本研究は JST CREST 『革新的デバイス創製のためのグラフェンナノリボンのテイラーメイド合成』(佐藤信太郎代表：H27-32 年度)へと発展した。

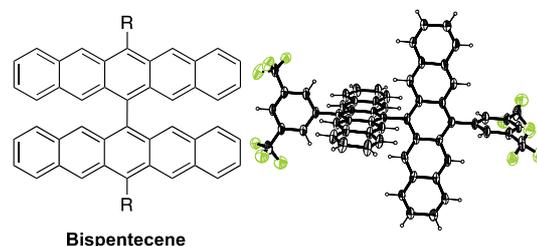


図 1 ペンタセンダイマーの構造

さらにこのペンタセン前駆体を利用して、安定な 9,9'-アンスリルアンソロキサジールの合成にも成功し、その半減期は 11 日であった(*Chem. Commun.*, 2015)。反応性の高い部位をピンクロ[2.2.2]オクタジエン骨格で保

護することで、無置換の9,9'-アンスリルアンスロキシラジカルより格段に安定化された。

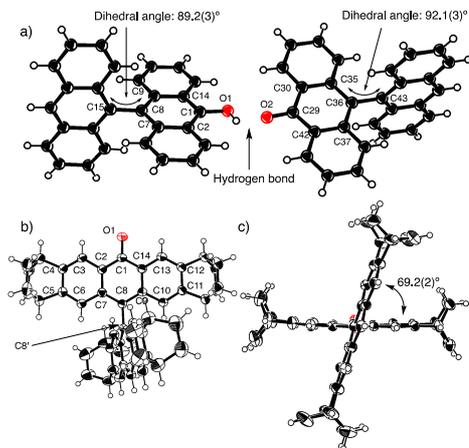


図2 9,9'-アンスリルアンスロキシラジカルの構造

(2)窒素、硫黄、リン、ホウ素などを含有する新規複素環化合物の合成ルートの開発と、難溶性新規複素環機能性材料の開発

分子内 push-pull 効果を利用した発光材料として Indolizino[5,6-b]quinoxaline の合成を行った。顕著なソルバトクロミズムを示すとともに、極性の低い溶媒中では80%程度の高い量子収率を実現した。また、加熱による逆 Diels-Alder 反応により  $\pi$  共役を拡張しようとしたところ、975 nm にピークを持つ蛍光を発するダイマー構造が得られることを見出した(Chem. Asian J., 2015)。

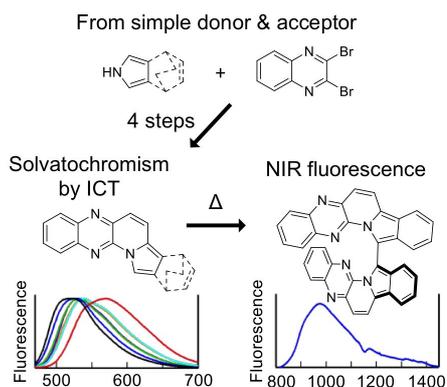


図3 Indolizino[5,6-b]quinoxaline 及びダイマーの蛍光スペクトル

一方、共役拡張 TTF の合成にも成功した。しかし、この化合物は、ベンゼン環が2つあるいは3つ拡張したジナフト TTF やジアンスラセノ TTF とは異なり、TTF で架橋されたテトラセンの性質を有することが明らかとなった。その結晶構造からは、ルブレンに匹敵する大きなトランスファー積分が観測された(Chem. Eur J., 2014; Tetrahedron Lett. 2015)。

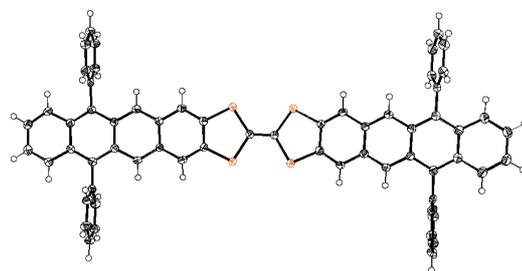


図4 テトラセン TTF の結晶構造

一方、テトラベンゾトリフィリン(2.1.1)において、初めて触媒作用があることを見出した。トリフィリン(2.1.1)は我々が初めて合成に成功した環縮小ポルフィリノイドである。オクタメチルフェロセンによる酸素分子の2電子還元が、過塩素酸存在下、トリフィリンの触媒により起こることを明らかとなり、そのメカニズムの詳細を明らかにした(Chem. Sci., 2015)。

また中心にホウ素(III)や鉄(II)が挿入されたトリフィリン(2.1.1)の合成に初めて成功し、その構造と分光特性を明らかにした(Angew Chem. Inter. Ed. 2013; Chem. Commun. 2013)。

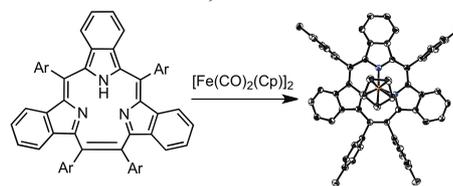


図5 Fe トリフィリン(2.1.1)の合成

(3)光や熱などの外部刺激により発光特性を大きく変化させる、潜在性発光材料の合成開発と薄膜・固体中での機能発現

アントラセンジケトン(ADK)は光照射によりアントラセンに定量的に変換する。PDK が連結したピレンの蛍光を消光するためほとんど発光しないのに対し、アントラセンは消光しないため、光変換後は極性溶媒中では定量的に発光することを見出した(Chem. Commun. 2013)

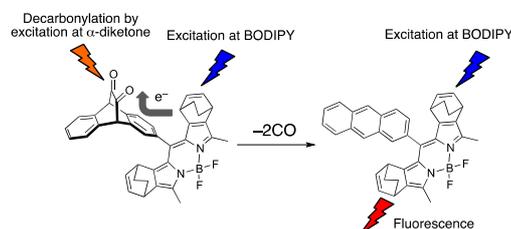


図6 ピレン-ADK の光反応

さらに、加熱による構造変化に伴い吸収・発光スペクトルの波長が大きく変化するBODIPY に、さらに ADK を導入し、光変換前後で発光強度を大きく変化させることに

成功した。ひとつの化合物を出発物質として、4種類の異なる吸収発光特性を有する化合物へ定量的に変換可能なスイッチング化合物の合成に成功した。

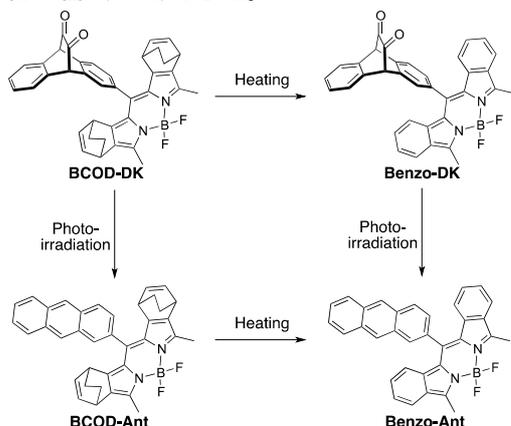


図7 BODIPY-PDK を用いたスイッチング材料

以上のように、前駆体法を利用して、様々な機能性材料を提案することに成功した。本研究は学術的な研究として推進したが、その一部は JST CREST 『革新的デバイス創製のためのグラフェンナノリボンのテトラメド合成』(佐藤信太郎代表: H27-32 年度) へと発展するなど、新たな展開につながった。

## 5. 主な発表論文等

### 〔雑誌論文〕(計 58 件)

M. Suzuki, Y. Yamaguchi, K. Takahashi, K. Takahira, T. Koganezawa, S. Masuo, K. Nakayama\*, H. Yamada\*, Photoprecursor Approach Enables Preparation of Well-Performing Bulk-Heterojunction Layers Comprising a Highly Aggregating Molecular Semiconductor, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8, 8644-8651, 査読有 .

DOI: 10.1021/acsami.6b00345

K. Sezukuri, M. Suzuki, H. Hayashi, D. Kuzuhara, N. Aratani\*, H. Yamada\* Laterally  $\pi$ -expanded fluorone dye as an efficient near infrared fluorophore, *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 4872-3875, 査読有 .

DOI: 10.1039/C6CC00237D

K. Mase, K. Ohkubo, Z. Xue, H. Yamada\*, S. Fukuzumi\*, Catalytic two-electron reduction of dioxygen catalysed by metal-free [14]triphyrin(2.1.1), *Chem. Sci.*, **2015**, 6, 6496-6504, 査読有 .

DOI: 10.1039/C5SC02465J

M. Yamashita, H. Hayashi, N. Aratani\*, H. Yamada\*, An electron-deficient tetrathiafulvalene-conjugated bistetracene *Tetrahedron Lett.* **2015**, 56, 3894-3808, 査読有 .

DOI: dx.doi.org/10.1016/j.tetlet.2015.04.080

M. Kojima, H. Hayashi, T. Aotake, S. Ikeda, M. Suzuki, N. Aratani, D. Kuzuhara, H.

Yamada\*, Indolizino[5,6-b]quinoxaline Derivatives: Intramolecular Charge Transfer Characters and NIR Fluorescence, *Chem. Asian J.*, **2015**, 10, 2337-2341, 査読有 .

DOI: dx.doi.org/10.1002/asia.201500597

A. Matsumoto, M. Suzuki, D. Kuzuhara, H. Hayashi, N. Aratani\*, H. Yamada\*, A Tetrabenzoperipentacene Having Stable Five-electron Donating Ability and a Discrete Triple-Layered  $\beta$ -Graphite Form in Crystal, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 8175-8178, 査読有 .

DOI: 10.1002/anie.201502466

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, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 6734-6737, 査読有 .

DOI: 10.1039/C4CC10104A

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, *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 4966-4974, 査読有 .

DOI: dx.doi.org/10.1002/chem.201406384

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, *Sci. Rep.*, **2014**, 4, 7151, 査読有 .

DOI: 10.1038/srep07151

10 T. Okabe, D. Kuzuhara\*, N. Aratani, H. Yamada\*, Synthesis and electronic properties of acetylene- and butadiyne-linked 3,3'-porphycene dimers, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2014**, 18, 849-855, 査読有 .

DOI: 10.1142/S1088424614500631

11 A. Matsumoto, M. Suzuki, 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, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 10956-10958, 査読有 .

DOI: 10.1039/c4cc03645j

12 T. Okabe, D. Kuzuhara\*, M. Suzuki, N. Aratani, H. Yamada\*, Synthesis and Electrochemical Properties of Porphycene-Diketopyrrolopyrrole Conjugates, *Org. Lett.*, **2014**, 50, 10379-10381, 査読有 .

DOI: 10.1039/C4CC03801K

13 M. Yamashita, D. Kuzuhara, N. Aratani, H. Yamada\*, Synthesis and Solid State Structures of a Tetrathiafulvalene-conjugated Bistetracene, *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20,

- 6309-6314, 査読有 .  
DOI: 10.1002/chem.201304997
- 14 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, *J. Mater. Chem. C*, **2014**, 2, 986-993, 査読有 .  
DOI: 10.1039/C3TC31824A
- 15 D. Kuzuhara\*, Z. Xue, S. Mori, T. Okujima, H. Uno, N. Aratani, H. Yamada\*, Synthesis and Properties of Boron Complexes of [14]Triphyrins(2.1.1), *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 8955-8957, 査読有 .  
DOI: 10.1039/C3CC44788J
- 16 K. Tanaka, N. Aratani, D. Kuzuhara, S. Sakamoto, T. Okujima, N. Ono, H. Uno, H. Yamada\*, A soluble bispentacenequinone precursor for creation of directly 6,6'-linked bispentacenes and a tetracyano-bipentacenequinodimethane, *RSC Advances*, **2013**, 3, 15310-15315, 査読有 .  
DOI: 10.1039/c3ra41914b
- 17 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, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 3661-3663, 査読有 .  
DOI:10.1039/C3CC40827B
- 18 Z. Xue, D. Kuzuhara, S. Ikeda, Y. Sakakibara, K. Ohkubo, N. Aratani, T. Okujima, H. Uno, S. Fukuzum, H. Yamada\*  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl-Iron(II)-[14]Triphyrin(2.1.1) Sandwich Compounds: Synthesis, Characterization, and Stable Redox Interconversion, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 7306-7309, 査読有 .  
DOI: 10.1002/anie.201302815

[学会発表](計 163 件)

M. Suzuki, Y. Yamaguchi, K. Nakayama, H. Yamada, Photoprecursor approach towards efficient solution-processed organic solar cells, Pacificchem, 2015/12/15-20, Honolulu, USA, 招待講演

山田容子, 溶液プロセスによる積層型有機薄膜太陽電池の開発, 2015 年 日本化学会中国四国支部大会, 2015/11/14-15, 岡山大学(岡山県岡山市), 招待講演

山田容子, 鈴木充朗, 山口裕二, 中山健一, “前駆体法”による低分子塗布型有機薄膜太陽電池の構築, 第 64 回高分子討論会, 2015/9/15-17, 東北大学(宮城県仙台市), 招待講演

H. Yamada, M. Suzuki, Y. Yamaguchi, K. Nakayama, Photoprecursor approach as an effective means for preparing multilayer organic photovoltaic devices by solution

processes, ICMAT2015, 2015/6/28-7/3, Singapore, 招待講演

T. Aotake, H. Yamada, Photo-Switchable Latent Fluorescent Materials based on a-Diketone Precursors of Acenes, The 8th Taiwan-Japan Bilateral Symposium on Architecture of Functional Organic Molecules, 2014/11/27-28, 九州大学(福岡県福岡市), 招待講演

H. Yamada, D. Kuzuhara, Yasuyuki Mori, [14]Triphyrin (2.1.1) as a flexible and cyclic monoanionic tridentate ligand of various metal complexes, The 8th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, 2014/6/22-27, Istanbul, Turkey, 招待講演

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, 光化学討論会, 2013/9/11-13, 愛媛大学(愛媛県松山市), 受賞講演

D. Kuzuhara, Y. Sakakibara, H. Yamada, Synthesis and Reactivity of meso-Free and Core-Modified [14]Triphyrins(2.1.1), 223rd ECS Meeting, 2013/5/12-16, Toronto, Canada, 招待講演

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況(計 1 件)

名称: 有機化合物及びその利用

発明者: 荒谷直樹、山田容子、青竹達也、井内俊文、山本達也

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2016-011879

出願年月日: 平成 28 年 1 月 25 日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等:

<http://mswebs.naist.jp/courses/437/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山田 容子 (YAMADA, Hiroko)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・教授

研究者番号: 20372724

(2) 研究分担者

葛原 大軌 (KUZUHARA, Daiki)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・助教

研究者番号: 00587137

(3) 研究分担者

荒谷 直樹 (ARATANI, Naoki)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・准教授

研究者番号: 60372562