

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：14603

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17949

研究課題名(和文) 共有結合を介した有機 共役集積体の精密構築と機能開拓

研究課題名(英文) Construction of Covalent Organic Pi-Conjugate Assemblies toward Optoelectronic Applications

研究代表者

鈴木 充朗 (Suzuki, Mitsuharu)

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：20724959

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、有機電子材料が発現する物性と機能の最大化を目指し、有機 共役ユニットを精密かつ強固に集積するための方法論を確立することに挑むものである。本助成期間中は、可溶性前駆体から熱などの外部刺激により目的化合物を定量的に得る「前駆体法」を駆使し、難溶もしくは不安定な拡張 共役系を骨格要素にもつ結晶性構造体を得ることを課題とした。検討の結果、当初設計したビルディングユニットの合成に成功するとともに、得られたビルディングユニットを用いることで過去に報告例の無いモチーフを持つ構造体が得られることを見出した。これらの成果は、有用な新規有機電子材料の実現に向けた足掛かりになると期待される。

研究成果の概要(英文)：This project aims at the establishment of a widely applicable methodology for precisely assembling organic π -conjugated units, thereby enabling organic electronic materials to exercise their maximum potential. Examined during this grant period was the construction of crystalline frameworks wherein insoluble or unstable large π -conjugated units constitute the main framework. In order to achieve this, the "precursor approach" was employed, by which a soluble precursor compound is quantitatively converted to a target compound via an external stimulus such as heat or light. The research effort led to the successful synthesis of the targeted organic building units that were specifically designed for the above-mentioned crystalline frameworks. Further, it was found that a new compound with a so-far-unreported structural motif could form with one of the new building units. These results will pave the way toward a new class of organic electronic materials.

研究分野：有機合成化学，有機材料化学

キーワード：有機 共役系 結晶性多孔質構造体 有機エレクトロニクス 前駆体法

1. 研究開始当初の背景

有機共役分子が集合体として発現する電子物性、およびそれに基づく多彩な機能は、分子構造によって定義される性質のみならず、集合状態での分子配向や配列にも強く依存する。そのため、共役分子の集積様式を精密に制御することを目指した研究が、国内外で活発に行われてきた。

近年では、強固な化学結合を介して形成される結晶性構造体の構成ユニットに有機共役系を組み込み、構造が明確に定義された「共役集積体」を形成した例が報告されている。例えば Dincă らは、代表的な有機半導体化合物であるテトラチアフルバレン (TTF) を構成要素として、金属-有機構造体 (Metal-Organic Framework, MOF) と呼ばれる結晶性多孔質化合物を合成した。この化合物では TTF ユニットがカラム状に集積されており、MOF としては当時最高レベルの電気伝導度が得られている (*J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1774)。また Vittal らは、アントラセンを構成要素とする MOF 中で効率的なフォトンアップコンバージョンを観測した (*Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7954)。これらを含め、共役ユニットを MOF の骨格に組み込む手法が、優れた電子材料を得る上で有効なアプローチであることを示す実験的成果が、本研究の開始時までいくつか得られていた。

2. 研究の目的

MOF の構造特性を活かした上述のアプローチをさらに発展させ、革新的な物性の発現や真に有用な機能材料を実現につなげるためには、適用可能なユニット構造の設計・選択自由度を大幅に向上することが必須である。特に、剛直で広い共役面を持つユニットを、効果的な相互作用ができるよう密に充填するための一般的な手法が開発されれば、優れた電子物性を示す材料を得る上で非常に有効だと考えられる。そこで本研究では、多様な共役ユニットを極めて精密かつ強固に集積するための、新たな合成化学的方法論の確立を目的とした。

3. 研究の方法

上記目的の達成に向け、本研究では「前駆体法」を活用する合成アプローチを検討した。前駆体法では、溶解性や熱安定性に優れ取り扱いが容易な前駆体化合物から、熱や光などの外部刺激により定量的に目的物を得る。具体的な例として、 α -ジケトン (DK) 型前駆体の光脱カルボニル化によりアセン類を合成する反応や、ピシクロオクタジエノ骨格を持つ前駆体 (CP) から熱反応によりテトラベンゾポルフィリン (BP) を合成する反応が挙げられる (図 1)。ここで、ペンタセンやそれより大きなアセンは、溶解度が極めて低いことに加え大気下で速やかに酸化されてしまうことから、合成や精製などの取り扱いが難

しい。また、BP も一般的な溶媒に対する溶解度が極めて低く、その取り扱いには困難が伴う。従って、DK や CP などの可溶性前駆体を通常の溶液プロセスで合成し高純度品として単離したのち、定量的に目的とするアセンや BP に変換するアプローチは、合成手法として有用性が高い。

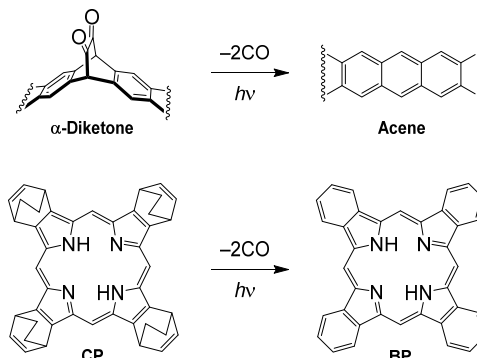


図 1. 前駆体法による拡張共役系の合成。

本研究では化学安定性の高い熱前駆体に着目し、ペンタセンの熱前駆体 CPEN、もしくは BP の熱前駆体 CP を部分構造に持つ化合物 **1** および **2** を、MOF の合成に用いる二官能型有機リンカーとして設計した (図 2)。これらのリンカーを用いて MOF を構築したのちに熱反応を行うことで、直接取り扱うことが難しいペンタセンや BP を骨格要素とする MOF が得られると期待される。

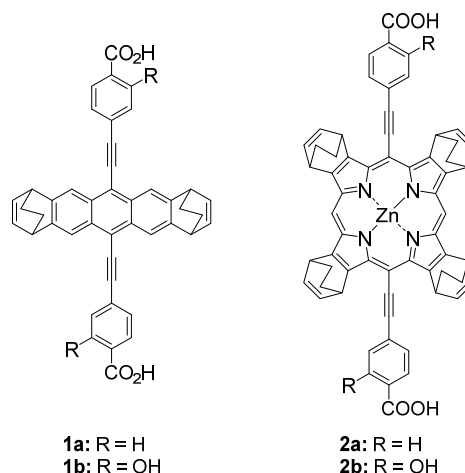


図 2. 本研究で合成を検討した、熱変換可能な前駆体ユニットをもつ有機リンカー。

また、最終目的化合物とする MOF には、豊富な合成実績がある MOF-74 型、UiO-66 型、および MOF-5 型を合成検討の対象として選択した (図 3)。MOF-74 型の構造体は、一次元に伸長したロッド状の金属酸化物クラスターに有機リンカーが密に連なった八チの巢状の骨格を持つ (図 3a)。この構造体中で、有機リンカーがペンタセンや BP のように比較的大きな拡張共役ユニットを持つ場合には、効果的なコンタクトが形成できると予想される (図 4)。一方、MOF-5 型と UiO-66 型は有機リンカーが孤立した骨

格を持つが (図 3b, c), 二つ以上の骨格が絡み合って MOF を形成する「相互貫入」が起こる場合には, 骨格間での π - π コンタクトが可能と考えられる。

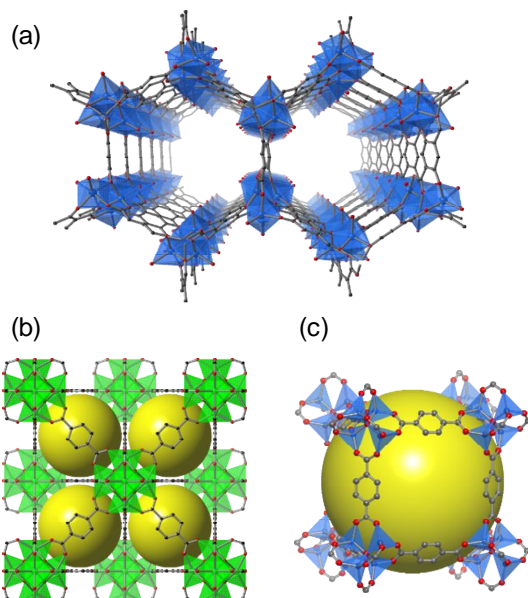


図 3. 本研究で合成を検討した MOF の基本構造. (a) MOF-74, (b) UiO-66, (c) MOF-5. 有機リンカーはジヒドロキシテレフタル酸 (a) もしくはテレフタル酸 (b, c). 黄色のボールは外部分子によってアクセス可能な空間を示す。

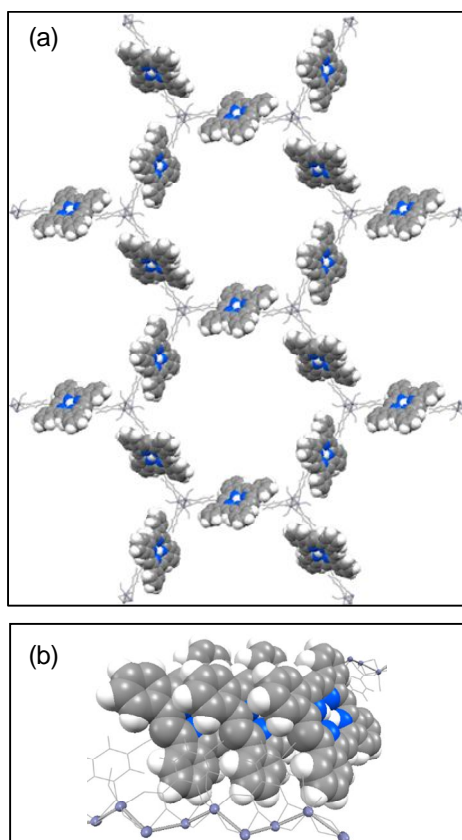


図 4. 有機リンカー-2b を用いた場合に得られると予想される MOF-74 型構造体のモデル (a) と, その構造体中で隣接する BP ユニット部分の拡大図 (b).

4. 研究成果

(1) 有機リンカーの合成

ペンタセンの熱前駆体 CPEN を部分構造にもつ有機リンカー-1 は, 過去の論文 (Tanaka, K. et al. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 15310) を参考に, 図 5 に示すスキームに従って合成した. すなわち, ビシクロ[2.2.2]オクテン骨格を持つジメタノール化合物をジクロロ体に変換したのち, 塩基を作用させ脱塩化水素反応を行った. 得られたジエン化合物を *p*-ベンゾキノンとの Diels-Alder 反応に供したのち, 塩基性条件下での芳香族化, トリイソプロピルシリルアセチレンの付加, および 2 度目の芳香族化を経て, エチニル基を二つ導入した CPEN ユニットの構築した. さらに, 脱シリル化と菌頭カップリングを経て, 最後に塩基性条件下でエステル基を加水分解することにより, 1 を得た.

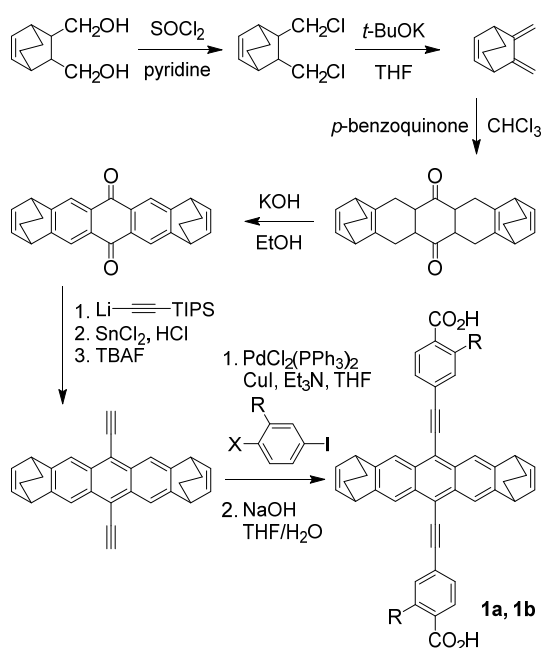


図 5. CPEN を部分構造に持つ有機リンカー-1a および 1b の合成スキーム. X はエステル基を示す。

ベンゾポルフィリンの熱前駆体 CP を部分構造にもつ有機リンカー-2 についても, 既知法 (Takahashi, K. et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 8211) を参考に, 図 6 のスキームに従って合成した. すなわち, ビシクロ[2.2.2]オクタジエノ骨格を持つピロール誘導体からジピロメタンを合成し, ルイス酸存在下での 3-トリイソプロピルシリルエチニルプロピアルデヒドとの脱水縮合環化, および DDQ による酸化を経て, いわゆる「2+2」形式でトリイソプロピルシリルエチニル基を二つ持つポルフィリン誘導体を得た. さらに, 二価の亜鉛イオンの挿入と脱シリル化ののち, 菌頭カップリングとエステル基の加水分解により MOF の合成に必要な金属イオンとの連結部位を導入し, 目的の有機リンカー-2 を得た.

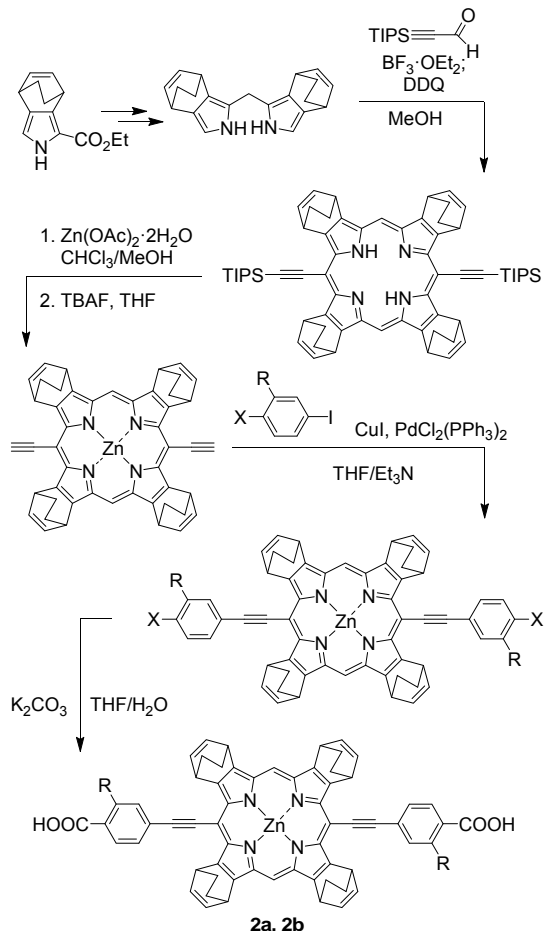


図 6. CP を部分構造に持つ有機リンカー-2a および 2b の合成スキーム。X はエステル基を示す。

(2) MOF の合成検討

初めに, **1** を有機リンカーとする MOF の合成を検討した。その結果, MOF-74 型, UiO-66 型については原料と異なる不溶性固体が得られたものの, 粉末 X 線回折 (PXRD) で回折ピークが観測されず, 結晶性の構造体が生成していないことが判明した。この原因として, **1** の溶解度が極めて低いことが考えられる。一方, 比較検討のために合成したアントラセンユニットを持つ有機リンカー-**3** (図 7) は, 反応に十分な溶解度を持ち, 対応する MOF の合成も問題なく進行することが確認された。

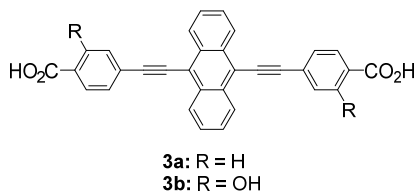


図 7. アントラセンユニットを持つリンカー-3 の構造。

リンカー-**1** と **3** の違いはビスクロオクタジエノ基の有無だけであり, 通常この違いは大きな溶解度の差につながらない。従ってリンカー-**1** は, その構造に特異的かつ効果的なパッキングによる強い分子間相互作用を持ち, そのために溶解度が低下した可能性が考え

られる。これに関連して, ごく低濃度の条件下で MOF-5 型の構造体の合成を検討したところ, 予想に反してこれまでに報告例のない新たな構造モチーフを持つ結晶性固体が得られた (図 8)。有機リンカーが密に詰まった骨格を形成しており, リンカー間の強い相互作用が示唆される。

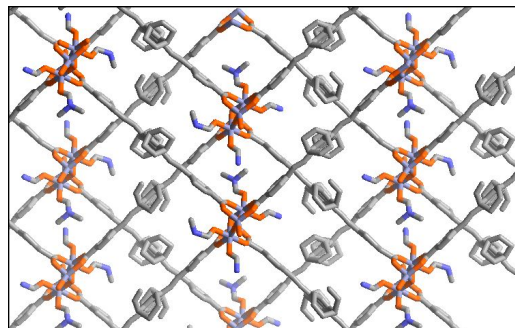


図 8. リンカー-1a を用いて得られた, 新規骨格構造を持つ構造体。

化合物 **2** を用いた検討でも, 初めに想定した MOF の生成は確認されなかった。この場合も **1** の場合と同様に, 有機リンカーの溶解度が低いことが大きな要因と考えている。今後は, MOF の形成に十分な溶解度を持つ有機リンカーを合成することが課題である。具体的には, 図 9 に示すようなジメチルピシクロオクタジエノ基を持つリンカーが有望な候補として挙げられる。

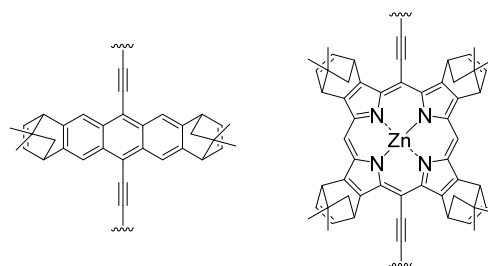


図 9. 溶解度向上を狙った有機リンカーの構造。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

- (1) Takahashi, K.; Kumagai, D.; Yamada, N.; Kuzuhara, D.; Yamaguchi, Y.; Aratani, N.; Koganezawa, T.; Koshika, S.; Yoshimoto, N.; Masuo, S.; *Suzuki, M.; *Nakayama, K.; *Yamada, H. Side-chain engineering in a thermal precursor approach for efficient photocurrent generation with insoluble tetrabenzoporphyrin-diketopyrrolo-pyrrole conjugates. *J. Mater. Chem. A* **5**, 14003-14011 (2017). (査読有) DOI: 10.1039/c7ta04162d
- (2) Takahashi, K.; Shan, B.; Xu, X.; Yang, S.; Koganezawa, T.; Kuzuhara, D.; Aratani, N.; *Suzuki, M.; *Miao, Q.; *Yamada, H. Engineering thin films of a

tetrabenzoporphyrin toward efficient charge-carrier transport: Selective formation of a brickwork motif. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 8211–8218 (2017). (査読有) DOI: 10.1021/acsami.6b13988

- (3) Kawajiri, K.; Kawanoue, T.; Yamato, M.; Terai, K.; Yamashita, Y.; Furukawa, M.; Aratani, N.; *Suzuki, M.; *Nakayama, K.; *Yamada, H. Fullerene-based n-type materials that can be processed by a photoprecursor approach for photovoltaic applications. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **6**, M3068–M3074 (2017). (査読有) DOI: 10.1149/2.0141706jss

[学会発表](計8件)

- (1) 狩俣 壘, 鈴木 充朗, 山田 容子 「デヒドロベンゾアヌレンを骨格要素とする共有結合性有機構造体の合成」 日本化学会第98春季年会(2018).
- (2) Suzuki, M.; Yamada, H. Substituent effects on the performance of small-molecule organic solar cells prepared by a photoprecursor approach. The 9th International Conference on Materials for Advanced Technologies (2017).
- (3) Suzuki, M.; Takahashi, K.; Yamada, H. Molecular engineering of tetrabenzoporphyrin toward efficient charge-carrier transport. The 9th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (2017).
- (4) Suzuki, M.; Nakayama, K.; Yamada, H. Photoprecursor approach toward controlled deposition of organic small-molecule semiconductors for photovoltaic applications. *Advances in Functional Materials 2017* (2017).
- (5) Suzuki, M.; Nakayama, K.; Yamada, H. Making π 's to order: Precursor approaches toward organic electronic applications. The 15th International Conference on Advanced Materials (2017).
- (6) Suzuki, M.; Nakayama, K.; Yamada, H. Engineering small-molecule semiconducting thin films via precursor approaches toward efficient organic photovoltaics. Kobe Mini-Symposium on Exciton and Charge Dynamics (2017).
- (7) 矢野 達也, 鈴木 充朗, 山田 容子 「拡張 共役ユニットを構成要素とする結晶性多孔質構造体の合成 前駆体法を用いたアプローチ」 日本化学会第97春季年会(2017).
- (8) Yano, T.; Miura, S.; Suzuki, M.; Yamada, H. Toward construction of porous crystalline frameworks via controlled formation of boron–nitrogen covalent linkages. *The 2nd International Symposium on Synthetic Two-Dimensional Polymers* (2016).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鈴木 充朗 (SUZUKI, Mitsuharu)
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：20724959