

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 16 日現在

機関番号：13201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05776

研究課題名(和文)テトラキス(アルキルフェニル)ベンゾ部位を用いた結晶構造と固体物性の精密制御

研究課題名(英文)precise control of crystal structure and solid-state properties by employing tetrakis(alkylphenyl)benzo moieties

研究代表者

林 直人(Hayashi, Naoto)

富山大学・学術研究部理学系・教授

研究者番号：90281104

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：3,4,5,6-テトラキス(アルキルフェニル)ベンゾ(TAPB)部位が縮環したベンゼン、ナフタレン及びアントラセン(それぞれ、ナフタレン、アントラセン及びテトラセン誘導体)を合成し、X線構造を調べたところ、アセン長が長い場合に、TAPB部位の会合により結晶構造が構築される傾向があることがわかった。その構造では強い蛍光が観測されたことから、光電子デバイスへの応用が有望である。また、TAPB部位が縮環したフェナントレン(フルオランテン誘導体)を合成し、フェニル基上にアルキル基の効果を調べたところ、アルキル基のかさ高さに依存して2種類の結晶構造のモチーフをとることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固体機能発現においては、分子そのものの機能だけでなく、その結晶構造が重要な意味を持つ。結晶構造を一から予測することは困難であるため、分子構造を適当に修飾し、その部分で配列を制御させる方法が有効である。そのような部位として、本研究ではテトラアリールベンゾ(TAPB)部位の有効性を調べた。TAPB部位を分子末端にもつアセン(ベンゼン環が直線型に縮環した構造)を合成し、X線測定により結晶構造を調べたところ、アセン部位が長いほどTAPB部位の会合により結晶構造が制御できる傾向が強いことがわかった。これらの結晶は強蛍光性であることから、TAPB部位の導入は光電子材料構築に有効な手段となることがわかった。

研究成果の概要(英文)：Benzene, naphthalene and anthracene bearing fused 3,4,5,6-tetrakis(alkylphenyl)benzo (TAPB) moiety (which can be referred as naphthalene, anthracene and tetrace derivatives, respectively) have been synthesized. Their X-ray structure revealed that the crystal structure was constructed essentially by aggregation of TAPB moieties principle when the acene moiety was long. As they showed strong fluorescence, those crystals were of promise for application in electronic devices.

Also, phenanthrenes bearing fused TAPB moiety have been synthesized and effect of alkyl substituent on the phenyl group on crystal structure examined. Their X-ray structure was revealed to be categorized into two types depending on the bulkiness of the alkyl substituents.

研究分野：有機化学

キーワード：結晶構造制御 構造-物性相関

## 1. 研究開始当初の背景

有機分子性結晶は、軽量かつ柔軟であることに加え、高度に発達した有機合成手法を用いて意図した分子構造をもつ化合物を(難易度の差はあるものの)自由に合成できることから、機能性材料開発研究において最も期待されている研究対象である。一般に分子性結晶の性質は、個々の構成分子の性質とそれらの配列(パッキング構造)の両方に大きく依存する。ただし、個々の構成分子の性質は、相当程度予測・制御が可能であるのに対し、分子配列を予測・制御することは、多くの場合きわめて困難である。そのため、特定の分子構造修飾によって分子配列を制御することができれば、機能性材料設計のためのきわめて有効な手段となるが、そうした分子構造修飾指針は数が限られており、より多様な指針の登場が待たれている。

有機分子性結晶からなる機能性材料研究のうち、近年特に注目されているものとして、有機電界効果トランジスタ(OFET)や発光材料が挙げられる。いずれにおいても、先に述べたように、分子配列の制御は高機能化のための大きな課題である。OFETでは、共役系部位同士を適切に配置して、分子間での部位同士の電子的相互作用(重なり積分)を大きくすることが、移動度向上のために必須である。そのための方法として、分子中に特定の官能基を導入し、それらの間の相互作用によって分子配列を制御する方法が用いられたこともあったが、官能基導入反応が煩雑であったり、機能性部位の性質変化を伴ってしまうために、一般的な手法とはならなかった。それに対して近年、より簡便かつ機能性部位に影響の少ない分子構造修飾手段として、トリイソプロピルシリルエチニル基(TIPS基)が頻用されている。6,13-位にトリアルキルシリルエチニル基を導入したペンタセン誘導体同士の結晶構造を比較すると、アルキル基がイソプロピル基の場合に最も高い移動度が観測されたが、その理由は、イソプロピル基がちょうど適当な大きさをもつため、ペンタセン部位がレンガ形に配列し、部位同士の電子的相互作用が二次元的になるためである(Anthony, J. E. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028)。TIPS基はまた、ペンタセン以外の多くの拡張共役系に導入され成功を収めているが、一方でTIPS基が適用できない場合も少なからずある。その際にTIPS基に代わる手法がないことは、OFET研究において重大な問題となっている。

発光材料の研究においても、分子配列制御は重要な意味を持つ。有機分子性発光材料としては現在有機ELが最も広範に研究されているが、有機ELはアモルファス材料からなるために、キャリア密度や励起子密度が小さく、発光強度が小さいという欠点がある。そのため今後は結晶性材料を用いた有機発光トランジスタ(OLET)に移行すると予想されている。OLETは結晶性材料であるために、キャリア密度・励起子密度が大きい反面、励起子失活が起こりやすいという欠点があるが、凝集誘起発光(AIE)現象(Tang, B. Z. et al., *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5429)を利用すれば、この欠点は解消可能である。AIEの発現機構としては、凝集状態で分子運動が制限されることで熱失活過程が抑止されるとするRIR機構が一般的であるが、それによらない場合も多い。その場合はクロモフォア同士の相対配置が重要になってくるが、その詳細な機構はまだ明らかにされておらず、基礎的視点のみならずOLET開発の観点からも、機構の解明は急務といえる。こうした研究を進めるためにも、結晶相分子配列の精密制御手法の開発は重要な意味をもつ。

## 2. 研究の目的

先に述べた問題に対して申請者らは、3,4,5,6-テトラキス(アルキルフェニル)ベンゾ部位(以下、TAPB部位)が解決手段になると考えた。TAPB部位のアルキル基(以下、R基)は、簡便な有機合成化学的手法により様々に変化できるため、汎用性が高いという長所をもつ。

そこで本研究では、分子両端にTAPB部位をもつ、より広がった共役系をもつ化合物を新たに合成し、上記の仮説が成り立つ範囲と限界(Scope and limitations)を探ることとした。具体的には、TAPB部位をもつアセンである1-3やフルオランテン類4を目的化合物として設定した(図1)。これらを新たに合成し、結晶構造を測定してその変化の規則性を明らかにするとともに、OFET特性や発光特性に与える影響を調べる。特に結晶工学の観点から、アセン長やR基のかさ高さの違いがTAPB部位を介した結晶構造構築に与える影響を系統的に理解することを目的とする。

## 3. 研究の方法

化合物1と2は、テトラフェニルシクロペンタジエノンと、対応するアライン(1ではベンザイン、2はナフチン。前駆体から反応容器内で発生させる)とのDiels-Alder反応により合成した。化合物3は、ルテニウム触媒を使ったアントラセン-2-ボロン酸とジフェニルアセチレンのカップリング反応で合成した。化合物4については、目的化合物をR<sup>1</sup>基が水素でR<sup>2</sup>基がアルキル基の4a-dと、逆にR<sup>1</sup>基がアルキル基でR<sup>2</sup>基が水素の4e-hに絞り込み、まずフェニル基のパラ位にメチル基、エチル基、イソプロピル基、またはtert-ブチル基をもつベンジルとジベンジルケトン定法により合成した。続いて、両者のアルドール縮合によりテトラアールシクロペンタジエノンを合成し、これとアセナフチレンとのDiels-Alder反応を行うことで、4a-h(図1)へと導いた。

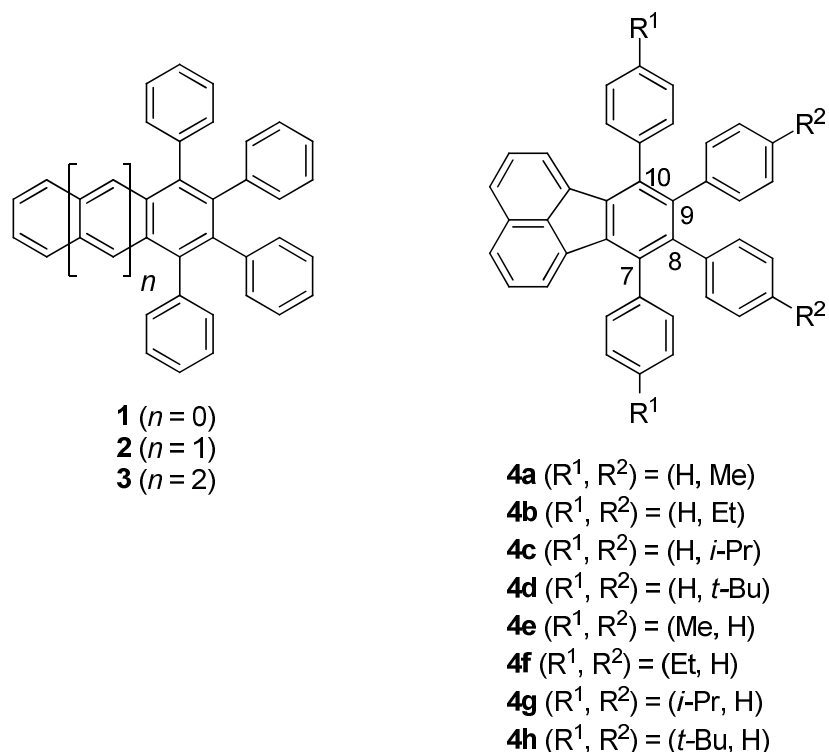


図1 本研究における目的化合物。Me、Et、*i*-Pr、*t*-Bu は、それぞれメチル基、エチル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基を表す。数字は、フルオランテンの位置番号。

合成した 1-3 と 4a-h は、単結晶 X 線回折測定を行い結晶構造を調べるとともに、固体拡散反射スペクトルと蛍光スペクトル、蛍光量子収率を測定し、結晶の発光挙動を調べた。また 1-3 については、薄膜デバイスを作製して OFET 挙動を検討した。

#### 4. 研究成果

化合物 1 と 2 は、TAPB 部位をもつ化合物の合成で最も多く用いられている、テトラフェニルシクロペンタジエノンとアラインの Diels-Alder 反応により、高収率で合成した。ただしこの方法は、化合物 3 については適当でなかったため、代替手法としてルテニウム触媒を使ったアントラセン-2-ボロン酸とジフェニルアセチレンのカップリング反応で合成した (Fukutani, T. et al., *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 2867)。一方、4 の合成は、1 と 2 に準じた方法で行った。アセナフチレンとの Diels-Alder 反応ではいったんフルオランテン前駆体が生じるが、これは反応系中で芳香環化し、4a-h を与えた。

化合物 2 と 3 の単結晶 X 線構造解析を行った。2 の結晶構造では、TAPB 部位のフェニル基部位が積み重なって b 軸方向にカードラックのように並び、そこにカードが等間隔に差し込まれるようにアントラセン環が配置された構造をとっていた (図 2)。同様の構造を 1 の  $\beta$  形結晶でもとっていることが報告されている (Ojila, W.H. et al., *Acta Cryst.* **1994**, C50, 1602)。これに対して化合物 3 の結晶構造は、やや異なっていた。すなわち、TAPB 部位によるカードラック型構造はやはり存在するが、それらが 2 つ集まってファスナーのように噛み合った構造が観測された。いずれの結晶構造でも、TAPB 部位によるカードラック型構造が見られたことは、TAPB

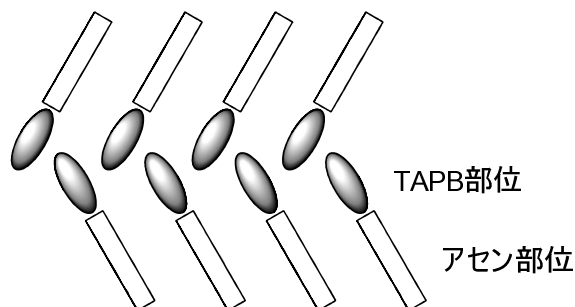


図2 3 の結晶構造の模式図。白い長方形がアセン部位、網掛けの楕円が TAPB 部位を表している。

部位が結晶構造を制御する分子構造になり得ることを示唆している。一方で、2種類の異なった結晶構造が観測された理由は、アセン部位間の  $\pi/\pi$  相互作用に起因すると推測される。すなわち、化合物 1 や 2 ではアセン部位が短く、 $\pi/\pi$  相互作用が弱いため、TAPB 部位間の相互作用で結晶構造を決める支配的要因になったのに対し、化合物 3 ではアセン部位が長く、アセン部位間の  $\pi/\pi$  相互作用が強いため、同相互作用と TAPB 部位間の相互作用の両方により結晶構造が決定されたと考えられる。3 の結晶では、アセン部位間の重なりがあると同時に、強い蛍光が観測されたことから、光電子デバイスへの応用が有望と考えられた。そこで、薄膜デバイスを調製して OFET 挙動を検討した。残念ながら、OFET 動作下では 3 の薄膜は不安定で、再現性のある結果が得られなかったが、OFET 動作を期待させる結果が得られたので、今後さらに実験条件を最適化して検討を続けていくつもりである。

4a-h についても、単結晶 X 線構造解析を行った。また、TAPB 部位が縮環したフェナントレン（フルオランテン誘導体）を合成し、フェニル基上にアルキル基の効果を調べたところ、アルキル基のかさ高さに依存して 2 種類の結晶構造のモチーフをとることがわかった。4a-d はフルオランテンの 8,9-位、4e-h は 7,10-位にアルキル基があり、分子構造がかなり違っているにもかかわらず、結晶構造がわずかに 2 種類に分類されるということは、TAPB 部位が結晶構造をほぼ一意的に決める要因になっていることを示唆している。結晶構造の分類ごとに、蛍光スペクトルや蛍光量子収率も異なっていた。この結果は、TAPB 部位による結晶構造制御は、結晶物性制御にも応用可能であることを示している。

以上述べたように本研究では、TAPB 部位が結晶構造制御のための部分構造として機能することを明らかにした。結晶物性は、分子の性質と結晶構造の両方に依存することを考えると、本手法はまた、結晶物性制御のための新しい手法を提示しているとも言える。物性への応用例として、蛍光については一定の成果が挙げられたが、OFET 挙動については薄膜が予想外に不安定であったために、十分追求することはできなかった。今後は、より安定な化合物や薄膜に本研究で確立した手法を応用し、より高機能な有機分子性固体を開発していきたい。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hayashi Naoto, Okamoto Naoki, Onoue Masaya, Yamamoto Kensuke, Yoshino Junro	4. 巻 60
2. 論文標題 Effect of water of crystallization on aggregation-induced emission in structurally similar crystals	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Tetrahedron Letters	6. 最初と最後の頁 1663 ~ 1666
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tetlet.2019.05.040	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yoshino Junro, Konishi Shota, Kanno Ryosei, Hayashi Naoto, Higuchi Hiroyuki	4. 巻 2019
2. 論文標題 An Azide-Substituted Triarylborane: A Key Compound for the Facile Synthesis of Fluorescent Triarylboranes Bearing Triazole Moieties as Connectable $\pi$ -Conjugated System Linkages	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 European Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 6117 ~ 6121
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejoc.201901151	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sheikh Md Chanmiya, Yoshimura Toshiaki, Miyatake Ryuta, Hanawa Soichiro, Hayashi Naoto	4. 巻 4
2. 論文標題 N-Ethyl-N-(3-methylbenzoyl)-S,S-diphenylsulfodiimide	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 IUCrData	6. 最初と最後の頁 x190946 ~ x190946
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1107/S2414314619009465	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Makino, H.; Sato, S.; Yoshino, J.; Hayashi, N.; Okada, H.	4. 巻 99
2. 論文標題 Packing and Thin-Film Structures of 5,7,12,14-Tetra(alkylthienylethynyl)pentacenes.	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Heterocycles	6. 最初と最後の頁 1154 ~ 1169
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3987/COM-18-S(F)86	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kobayashi Kaori, Kuwahara Takuro, Tachi Haruka, Urata Yuki, Tsunekawa Shozo, Hayashi Naoto, Higuchi Hiroyuki, Fujitake Masaharu, Ohashi Nobukimi	4. 巻 343
2. 論文標題 Microwave spectroscopy of HC00 13 CH 3 in the second methyl torsional excited state	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Molecular Spectroscopy	6. 最初と最後の頁 50 ~ 53
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jms.2017.08.006	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計22件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 林 直人
2. 発表標題 包接結晶における構造と凝集誘起発光の相関
3. 学会等名 第17回ホスト - ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Naoto Hayashi
2. 発表標題 Effect of Alkyl Substituents on Tetraarylbenzo Moieties on Crystal Structure and Solid-state Properties
3. 学会等名 The 18th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-18). (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 林 直人・山越 友寛・吉野 惇郎
2. 発表標題 包接結晶を利用した結晶擬多形間における凝集誘起発光挙動の比較
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 赤羽 亮太, 吉野 惇郎, 林 直人
2. 発表標題 ピピリジン配位子として有するポロニウム錯体の固相光応答挙動とホウ素近傍の分子軌道分布の関係
3. 学会等名 日本化学会近畿支部2019年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 福島 萌未, 吉野惇郎, 林直人
2. 発表標題 ジ(アルコキシメチル)ピピリジン配位子として有するポロニウム錯体の結晶構造と光応答挙動
3. 学会等名 日本化学会近畿支部2019年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小嵐 元気, 吉野 惇郎, 林 直人
2. 発表標題 3-tert-ブチルフェニル基の置換基数によるトリアリールフェノキシルのアモルファス固化への影響
3. 学会等名 日本化学会近畿支部2019年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 堀田 宙孝, 吉野 惇郎, 林 直人
2. 発表標題 テトラフェニル部位による結晶構造制御を目指した1, 2, 3, 4-テトラフェニルテトラセンキノンの研究
3. 学会等名 日本化学会近畿支部2019年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤 信, 吉野 惇郎, 林 直人
2. 発表標題 結晶構造制御を目指したアルキル基を有するテトラアリアルベンゾ部位に関する研究
3. 学会等名 日本化学会近畿支部2019年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大矢隼士, 吉野 惇郎, 林 直人
2. 発表標題 双性イオン型ピピリジン-ポロニウム錯体の合成研究
3. 学会等名 日本化学会近畿支部2019年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 和田 茉里子, 吉野 惇郎, 林 直人
2. 発表標題 種々の有機スルホナートを対アニオンに持つ光応答性ポロニウム錯体の合成と性質
3. 学会等名 日本化学会近畿支部2019年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 尾崎 仁, 吉野 惇郎, 林 直人
2. 発表標題 フェニル基の 3-位にtert-ブチル基を導入したルブレノ誘導体合成の試み
3. 学会等名 日本化学会近畿支部2019年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 山越 友寛, 吉野 惇郎, 林 直人
2. 発表標題 より強い凝集誘起発光挙動が期待されるアントラキノン誘導体をホストとした包接結晶
3. 学会等名 日本化学会近畿支部2019年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 呂 信文, 吉野 惇郎, 林 直人
2. 発表標題 シリル置換基をもつトリアリールフェノキシルとその2量体からなる平衡混合物のアモルファス固化挙動
3. 学会等名 日本化学会近畿支部2019年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小林 里奈, 柴 美有紀, 吉野 惇郎, 林 直人
2. 発表標題 4-(4-tert-ブチルフェニル)ニトロソベンゼンの合成と結晶化挙動
3. 学会等名 日本化学会近畿支部2019年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 林直人・周曉希・小嵐元気・吉野惇郎
2. 発表標題 3-tert-ブチルフェニル基を有するフェノキシルとその2量体からなるアモルファス固体
3. 学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 杉山幸大・吉野惇郎・林直人
2. 発表標題 wheel-and-axle 型アントラキノン誘導体の結晶包接及び 発光挙動
3. 学会等名 平成30年度有機合成化学北陸セミナー
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 林直人・杉山幸大・吉野惇郎
2. 発表標題 包接結晶を利用した凝集誘起発光挙動の研究
3. 学会等名 第27回有機結晶シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 周曉希・上野太撰・林直人・吉野惇郎・樋口弘行
2. 発表標題 2,4,6-三置換フェノキシルとその2量体からなるアモルファスおよび結晶形成挙動における分子構造の対称性の影響
3. 学会等名 CSJ化学フェスタ2017
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 山本健介, 林直人, 吉野惇郎, 樋口弘行, 野崎浩一
2. 発表標題 ジフロアントラキノンとそのキノジメタン類縁体を示す凝集誘起発光挙動の機構に関する研究
3. 学会等名 日本化学会平成29年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 周曉希・上野太撰・林直人・吉野惇郎・樋口弘行
2. 発表標題 分子構造の対称性が低い 2,4,6-三置換フェノキシルの固化挙動
3. 学会等名 日本化学会平成29年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 5,7,12,14-位にアリーラルキニル基を持つペンタセン誘導体の合成と性質
2. 発表標題 牧野裕希, 林直人, 吉野惇郎, 樋口弘行
3. 学会等名 日本化学会平成29年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 杉山幸大, 林直人, 吉野惇郎, 樋口弘行
2. 発表標題 アントラキノン誘導体をホストとする包接結晶における発光 - 構造相関
3. 学会等名 日本化学会平成29年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	樋口 弘行  (Higuchi Hiroyuki)  (00165094)	富山大学・大学院理工学研究部(理学)・名誉教授   (13201)	

## 6. 研究組織（つづき）

	氏名 (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	吉野 惇郎  (Yoshino Junro)  (70553353)	富山大学・大学院理工学研究部（理学）・助教     (13201)	