

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 1日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2008～2011

課題番号：20685005

研究課題名（和文）有機電子素子の構造革新を目指した多機能性縮環型複素環化合物の開発研

研究課題名（英文）Development of multifunctional materials based on fused heterocyclic compounds aiming at innovation of organic electronic devices

研究代表者

辻 勇人 (TSUJI HAYATO)

東京大学・大学院理学系研究科・准教授

研究者番号：20346050

研究成果の概要（和文）：本研究では、「モジュラー合成法」と名付けた独自の合成の方法論に立脚した新反応開発に基づき、有機エレクトロニクス素子の高効率化ならびに新原理の実証に資する様々な新物質を開発した。特に、これまで有機半導体材料として注目されていなかったフラン化合物が安定かつ優れた材料として機能することを見出した。すなわち、(1) 有機発光ダイオード (OLED) の高効率化を実現、(2) フルカラー発光ホモ接合型 OLED を実現し、新しい原理の実証に寄与、(3) 塗布プロセスにより作製した有機電界効果トランジスタ (OFET) で、非晶質シリコンを凌ぐ高い移動度を実現した。また、ベンゾホスホールやビスシノリンなどを新たに合成し、高い安定性と電子移動度をもつ n 型有機半導体特性を見出した。これらの化合物は、有機薄膜太陽電池の高効率化に寄与することも見出した。さらに、高い発光収率と両極電荷輸送性を示す炭素架橋フェニレンビニレン化合物や近赤外吸収・発光を示すピラジカル性化合物など、複合機能材料の開発にも成功した。これらの成果は、構造と物性の関係についての基礎科学的知見を与えるものであると同時に、応用的にも意義深いものである。

研究成果の概要（英文）：Novel  $\pi$ -conjugated hetero- and carbocyclic compounds have been developed based on new synthetic methodology of "modular synthesis", aiming at improvement in efficiency of organic electronic devices as well as proof of principle of innovative concepts of devices. Noteworthy is that the versatility of fused furans has been found out to serve as stable and high-performance semiconducting materials. For example, an ambipolar benzodifuran allowed us to fabricate efficient homojunction OLED that emit light across the full visible color range and perform at a level close to the theoretical limit. A naphthodifuran showed even higher mobility than amorphous silicon. Novel stable n-type materials, such as benzophospholes and bis(cinnoline)s have been also developed, and their versatility has been demonstrated by applying them to cathode buffer materials in thin-film solar cells. Multifunctional materials, such as highly emissive ambipolar material, near infrared-light absorbing/emitting materials, have been successfully obtained as well.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	7,700,000	2,310,000	10,010,000
2009年度	7,300,000	2,190,000	9,490,000
2010年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2011年度	3,000,000	900,000	3,900,000
年度			
総計	21,000,000	6,300,000	27,300,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学、有機化学

キーワード：元素科学・複素環・有機合成・機能性材料・有機半導体・有機EL

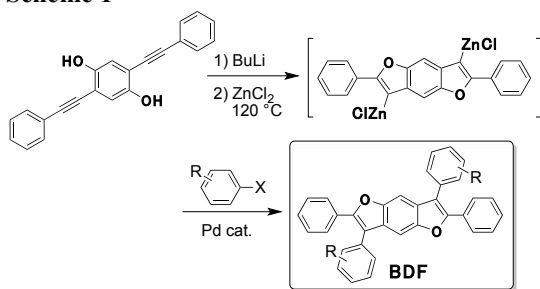
## 1. 研究開始当初の背景

環境・エネルギー問題解決のための一つの手段として、有機太陽電池 (OPV)、有機発光ダイオード (OLED)、有機電界効果トランジスタ (OFET) に代表される有機エレクトロ素子が注目されており、それらの高効率化のための新しい材料や原理の開発が求められている。

申請者は当時、Scheme 1 に示すような新反応により、置換ベンゾ[1,2-*b*:4,5-*b'*]ジフラン (以下「BDF」と略す) の自在合成法を確立していた。さらに、合成した BDF 誘導体を正孔輸送層としてヘテロ接合型 OLED を作成・評価したところ、BDF 誘導体が既存の材料を凌駕する素子特性を与えることを見出した。

そこで、このような新反応開発に立脚し、元素の特性を活かして構造的・電子的に合目的な性質を示す新物質を開発することで、素子の高効率化さらには新原理の追求へとつなげるべく研究を行った。

Scheme 1



## 2. 研究の目的

本研究は、有機エレクトロニクス素子の高効率化ならびに新原理の実証を目的とした包括的な新材料開発を行うものである。特に、正電荷と負電荷の両方を効率良くかつバランス良く輸送する両極性分子や発光・電荷分離機能等も有する高効率複合機能材料に着目した。

## 3. 研究の方法

新しい材料として、BDF に代表される縮環型複素環化合物を主に研究対象とした。これは、環骨格に含有する元素の種類や置換様式を変えることで分子の電子状態を自在に制御することが可能なためである。しかしながら、それらの自在合成法は確立されているとは言い難く、所望する構造を自在に構築するための合成法を開発する必要があった。本研究では、BDF 合成のように、反応活性な中間体から、様々な誘導体を合成する方法を「モジュラー合成法」と名付け、この方法論を駆使した材料開拓とデバイス研究とを融合するという特徴的かつ独創的な方法で、分子模型を組み立てるがごとく高収率・高選択性で、

これまで合成できなかった一連の化合物を得るという方法で研究を行うこととした。

## 4. 研究成果

本研究では、モジュラー合成法の概念に則り、アルキンとの分子内・分子間反応に基づいた様々な新規  $\pi$  電子共役系物質を開発し、分子の特性を利用した応用を行った。その結果、以下のような新物質を開発、有機エレクトロニクス素子の高効率化や新原理の実証に成功した。以下、具体的な成果を述べる。

(1) 縮環フラン・ピロール化合物の開発と、p 型材料・ホスト材料への応用  
両極性材料 CZBDF の開発とフルカラー発光ホモ接合素子の実現：ベンゾジフランの 3,7-位にカルバゾールを有する化合物 CZBDF を合成し、物性評価を行ったところ、非晶質状態で正孔・電子の両キャリアに対する移動度がそれぞれ  $3.7 \times 10^{-3}$ ,  $4.4 \times 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/Vs (TOF 法) と、バランス良くかつ非晶質として世界最高レベルの移動度を示すことを見出した。

このような希有な性質を活かして、図 1 に示すように、CZBDF を単一マトリックスとした薄膜中に V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (酸化剤, p-ドーパ) と Cs (還元剤, n-ドーパ) を添加した簡単な構造のホモ接合型 OLED を作製し、その駆動を確認した。さらに、中間層に青 (TBP)・緑 (C545T) の蛍光色素と赤のリン光色素 (Ir(piq)<sub>3</sub>) をそれぞれドーピングすることで、単一ホストからの三原色ホモ接合エレクトロルミネッセンス (EL) を世界で初めて実現した。この際、緑色理論限界に近い外部量子収率 4.2% (理論限界: 約 5%) を示した。現在主流の多物質多層構造であるヘテロ接合型に替わる革新的な構造として学术界・産業界から注目されている。

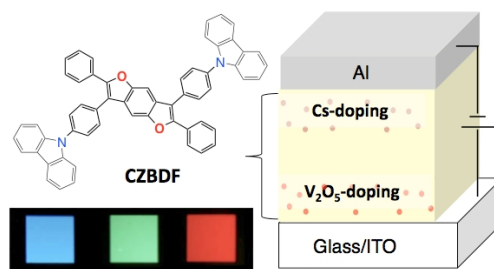


図 1 CZBDF を用いたホモ接合型 OLED

BDF 誘導体のフルカラーリン光 OLED への応用：前項の CZBDF は赤色リン光色素のホスト材料としては機能したが、緑・青色リン光色素の発光は認められなかった。これは、CZBDF の励起三重項 (T<sub>1</sub>) 状態のエネルギー準位が 2.0 eV 程度と低いためである。そこで、縮環様式の異なる種々の構造異性体を合成した結果、ベンゾ[1,2-*b*:6,5-*b'*]ジフラン

(*o*-BDF) 誘導体が高い  $T_1$  エネルギー準位を有することを見出し、実際、青色リン光色素 (Flrpic) のホスト材料として機能し、既存のリン光ホスト材料を用いた OLED に比べて、優れた駆動電圧や発光効率などを示すことを見出した。

これら材料の単結晶 X 線結晶構造解析から、結合交替の違いによって励起三重項エネルギー準位を有する要因となっていることを見出すなど、材料物性と基礎化学的な分子構造との相関についての知見も得ている。

**ナフトジフラン (NDF) の開発と高移動度 OFET への応用** : BDF よりも広がった  $\pi$  共役系の構築により、分子間相互作用を大きくしたナフトジフラン **DPNDF1-3** (図 2) を合成し、単結晶有機電界効果トランジスタの評価を行った。

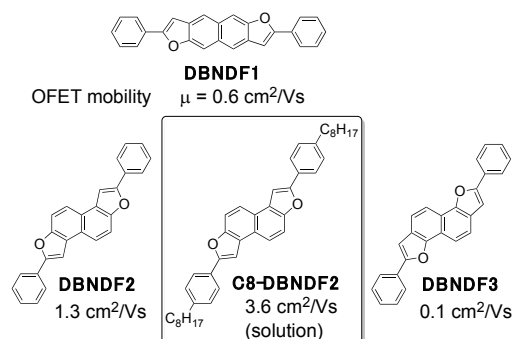


図 2 NDF の構造と OFET 移動度 (正孔)

ナフトジフランの合成はジヒドロキシナフタレンを原料とし、BDF と同様の亜鉛を用いた分子内二重環化反応を鍵反応として合成した。それぞれの化合物から Physical Vapor Transport (PVT) 法によって単結晶を得た。**DPNDF1, 2** の結晶はヘリングボーン構造をとり、計算された重なり積分は二次元的に大きな値を示した。一方、**DPNDF 3** の結晶は一次元的な  $\pi$ - $\pi$  スタック構造をとり、重なり積分もスタック方向にのみ非常に大きな値を示した。このような結晶構造の違いは電気的に陰性で小さな酸素原子の静電的な影響によると考えられる。これらの物質の単結晶有機電界トランジスタ (OFET) を作製したところ、**DPNDF2** が  $1.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  と、非晶質シリコンに匹敵する移動度を示した。

さらに、**DPNDF2** にオクチル置換基を有する **C8-DPNDF2** を合成したところ、溶液法での単結晶 OFET 作製が可能となり、正孔移動度  $3.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  と、溶液法で作製した OFET としては世界最高レベルの高移動度を示した。

以上の縮環フランに関する研究は、これまで有機半導体材料としてはほとんど顧みられることがなかったフラン化合物が革新的な有機半導体材料として機能することを実

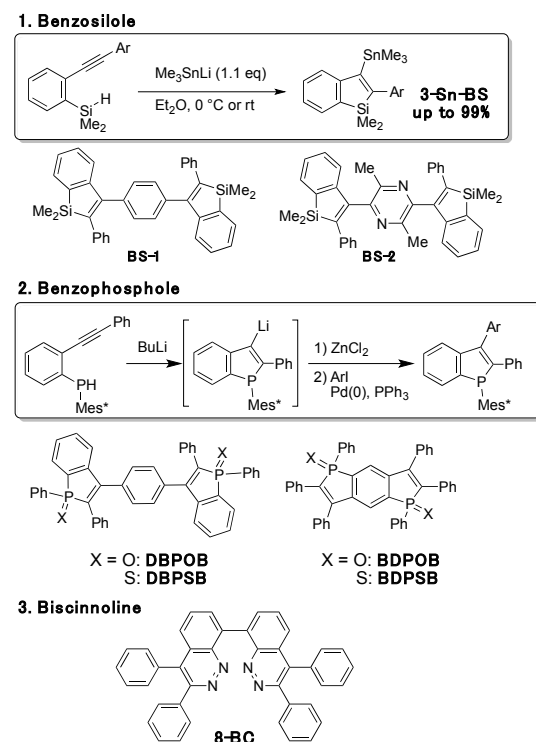
証したものとして、基礎化学的のみならず応用的に意義深いものである。

**ベンゾジピロール誘導体の開発と応用** : 窒素含有するベンゾジピロール誘導体を開発し、その熱的・電気化学的安定性、高い正孔移動度を見出した。また、ヘテロ接合型 OLED の正孔注入材料へと応用した結果、既存の材料に比べて、特に高輝度領域での駆動電圧の低電圧化と、発光効率の向上が認められ、OLED の効率向上に資する新しい正孔注入材料として機能することを見出した。

## (2) 新規 n 型材料の開発

安定な n 型有機半導体材料は種類が少なく、開発が望まれている材料群の一つである。そこで、Scheme 2 に示すように、元素の特性を活かした新たな安定 n 型材料を開発し、有機エレクトロ素子の高効率化に寄与することを見出した。

## Scheme 2



**ベンゾシロールのモジュラー合成** : ベンゾシロールの新規かつ効率的合成法を新たに開発した。トリメチルスタニルリチウムと (2-アルキニルフェニル) シランとの反応により、3-スタニルベンゾシロール **3-Sn-BS** が高収率で得られることを見出した。得られた **3-Sn-BS** を合成モジュールとすることで、種々の 2,3-二置換ベンゾシロールを得た。

**ベンゾホスホールのモジュラー合成** : 新たな種類の n 型材料として、リンを含んだベンゾホスホールに着目し、その一般的かつ効率的

な合成法を確立した。ブチルリチウムを用いた *o*-アルキニホスフィンの脱プロトンにより分子内環化反応が進行し、3-リチオベンゾホスホール **3-Li-BP** が安定な中間体として定量的に生成することを見出した。**3-Li-BP** を合成モジュールとして多様な置換基を有するベンゾホスホール誘導体の合成が可能となった。

得られたベンゾホスホール誘導体は *n* 型有機半導体として有望な性質を示した。すなわち、高いガラス転移温度、可逆な還元波、低い LUMO 準位、高い電子移動度を示した。特に、**DBPSB** は  $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  という非晶質の限界に近い高い電子移動度を示した。対応するオキシド体のキャリア移動度が低いのは対照的であり、これは分子内の分極構造の有無によるものであると考えられる。

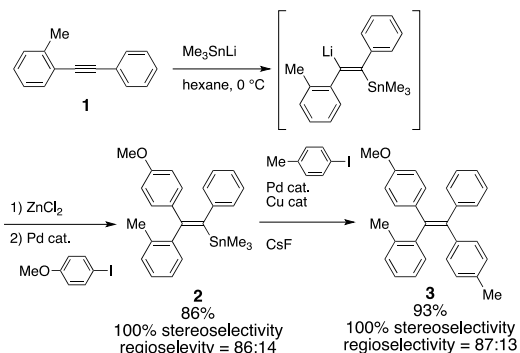
ベンゾホスホール化合物を有機薄膜太陽電池のカソードバッファ材料として用いたところ、**DBPSB** を光電変換効率は最高 4.6% と、従来広汎に用いられている BCP よりも高い効率を示すことを見出した。

ビスシンノリンの開発と応用：新たに、**8-BC** に代表されるビスシンノリン誘導体を開発し、有機薄膜太陽電池の高効率化に資する新材料として機能しうることを見出した。**8-BC** をカソードバッファ材料に用いたところ、光電変換効率 4.46% を示し、既存のバッファ材料 BCP を用いた素子の 4.16% を凌ぐ効率を示した。

### (3) 炭素 $\pi$ 共役系の開発

アルキンのスタンニルリチオ化反応の開発と四置換アルケンの選択的合成：

**Scheme 3**



前項のアルキンへのスタンニルリチオ化に基づくベンゾシロール合成反応を応用して、単純アルキンへのスタンニルリチオ化を確立した (Scheme 3)。本反応は、完全な立体選択性および良好な位置選択性で (2-スタンニルビニル) リチウムを与え、この中間体は合成モジュールとして、様々な多置換アルケン合成に利用可能という合成的特徴を有する。本手法は、応用的に重要な四置換アルケンの

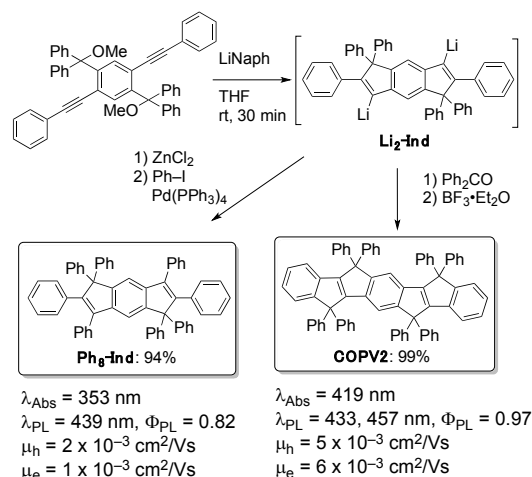
有用な立体選択的合成法として客観的にも評価され、Synfacts 誌の "Synfacts of the month" に選ばれた。本反応を用いた新材料開発は次の課題である。

架橋フェニレンビニレン化合物の開発と安定ピラジカル化合物の合成：分極構造がない究極の分子構造として、骨格を形成する元素が全て炭素原子であるメチレン架橋フェニレンビニレン化合物 COPV を設計した。これらの化合物の合成法は知られておらず、新たな反応開発から着手した。

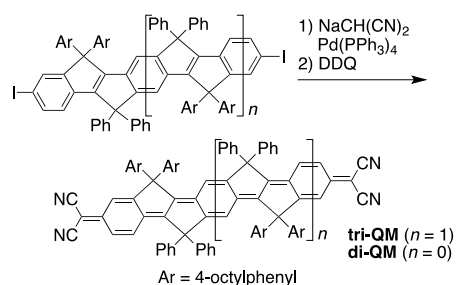
Scheme 4 に示すように、(*o*-アルキニル)ベンジルメチルエーテルにリチウムナフタレニドを作用させると、還元的環化反応により、ジリチオインダセン化合物 **Li2-Ind** が定量的に生成することを見出した。これを合成モジュールとして用いて、目的物を高収率で得た。

得られたオクタフェニルインダセン化合物 **Ph8-Ind** ならびに **COPV2** の非晶質薄膜のキャリア移動度を TOF 法によって測定したところ、ともに  $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  台という非常に高い両極性移動度を示すことを確認した。

**Scheme 4**



**Scheme 5**



さらに、COPV を構成単位とする安定なオリゴキノジメタン型化合物 **tri-QM**、**di-QM** を得た (Scheme 5)。トリキノジメタン **tri-QM** はピラジカル性を有しながらも、固体・溶液状態いずれにおいても非常に安定な化合物であることがわかった。また、図 3 に示すように、**tri-QM** は吸収末端が 1,200 nm、発光極

大が 1,179 nm に至る近赤外領域に吸収・発光を示すという希少な光物性を示すなど、様々な興味深い物性を見出した。これらの性質を利用した様々な応用が期待される。

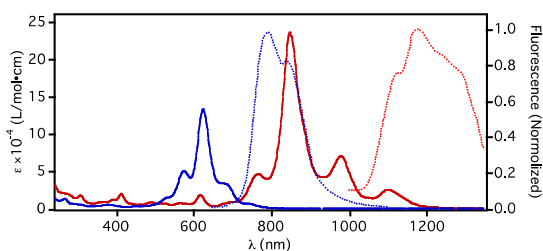


図 3 COPV をコアとするキノイド化合物の紫外可視近赤外吸収 (実線) および発光 (点線) スペクトル (青: tri-QM, 赤: di-QM)。

このほか、Mn 触媒を用いた  $\beta$ -ケトエステルと 1-アルキンの反応により、多置換ベンゼンが高収率かつ高位置選択性で得られることなど、新たな  $\pi$  共役系構築のための新反応も見出している。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 23 件)

- ① Mitsui, C.; Soeda, J.; Miwa, K.; Tsuji, H.; Takeya, J.; Nakamura, E. "Naphtho[2,1-b:6,5-b']difuran: a Versatile Motif Available for Solution-processed Single-crystal Organic Field-effect Transistors with High Hole Mobility", *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5448–5451. DOI: 10.1021/ja2120635
- ② Zhu, X.; Tsuji, H.; Nakabayashi, K.; Ohkoshi, S.-i.; Nakamura, E. "Air- and Heat-stable Planar Tri-*p*-quinodimethane with Distinct Biradical Characteristics", *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16342–16345. DOI: 10.1021/ja206060n
- ③ Tsuji, H.; Yokoi, Y.; Sato, Y.; Tanaka, H.; Nakamura, E. "Bis-cinnolines as n-Type Semiconducting Material with High Electron-mobility and Thermal Stability and their Application to Organic Photovoltaic Cells", *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 2005–2008. DOI: 10.1002/asia.201100326
- ④ Tsuji, H.; Ueda, Y.; Ilies, L.; Nakamura, E. "Synthesis of Tetrasubstituted Alkenes by Stereo- and Regioselective Stannyllithiation of Diarylacetylenes", *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11854–11855. DOI: 10.1021/ja1059119
- ⑤ Zhu, X.; Mitsui, C.; Tsuji, H.; Nakamura, E. "Modular Synthesis of 1*H*-Indenes, Dihydro-*s*-Indacene, and Diindenoindacene— A Carbon-bridged *p*-Phenylenevinylene Congener", *J. Am.*

*Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13596–13597.

DOI: 10.1021/ja905626b

- ⑦ Tsuji, H.; Sato, K.; Sato, Y.; Nakamura, E. "Benzo[*b*]phosphole Sulfides. Highly Electron-transporting and Thermally Stable Molecular Materials for Organic Semiconductor Devices", *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3364–3366.

DOI: 10.1039/B906197E

- ⑧ Tsuji, H.; Mitsui, C.; Sato, Y.; Nakamura, E. "Bis(carbazolyl)benzodifuran: A High-mobility Ambipolar Material for Homojunction Organic Light-emitting Diode Devices", *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 3776–3779.

DOI: 10.1002/adma.200900634

- ⑨ Tsuji, H.; Yamagata, K.-i.; Fujimoto, T.; Nakamura, E. "Manganese-Catalyzed Benzene Synthesis by [2 + 2 + 2] Coupling of 1,3-Dicarbonyl Compound and Terminal Acetylene", *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7792–7793.

DOI: 10.1021/ja8015186

- ⑩ Ilies, L.; Tsuji, H.; Sato, Y.; Nakamura, E. "Modular Synthesis of Functionalized Benzosiloles by Tin-Mediated Cyclization of (*o*-Alkynylphenyl)silane", *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4240–4241.

DOI: 10.1021/ja800636g

[学会発表] (計 33 件)

- ① 辻 勇人, 「新反応が拓く新規有機デバイス材料」, 日本化学会第 92 春年会「低次元無機-有機系の光化学」と「ナノスケール分子デバイス」合同特別企画, 2012.3.28, 慶應義塾大学, 横浜.
- ② Tsuji, H.; Zhu, X.; Nakamura, E. "Carbon-Bridged Oligo(phenylenevinylene)s: Rigid Planar  $\pi$ -Conjugated System with High Photo- and Electrochemical Stability", 10th International Symposium on Organic Reactions (ISOR10), 2011.11.21-24, Keio University, Yokohama.
- ③ 辻 勇人, 「 $\pi$  電子共役系機能性物質のモジュラー合成と有機デバイスへの応用」第 46 回有機反応若手の会, 2011.7.7-9, 水上.
- ④ Tsuji, H.; Sato, K.; Sato, Y.; Nakamura, E. "Synthesis of Benzophosphole Derivatives and Their Utility as n-Type Material for Organic Semiconducting Devices", Pacificchem, 2010.12.17, Honolulu, HI, USA.
- ⑤ Tsuji, H.; Nakamura, E. "Synthesis of  $\pi$ -Conjugated System Containing Group 15 Elements and Their Application to Organic Semiconducting Devices", The 5th International Conference on Cutting-Edge

Organic Chemistry in Asia (ICCEOCA-5), 2010.11.7-11, Hsinchu, Taiwan.

- ⑥ 辻 勇人, 「 $\pi$  共役系の機能モジュレーション」第 59 回高分子討論会, 2010.9.15-17, 北海道大学, 札幌.
- ⑦ 辻 勇人, 「電子共役系機能性物質のモジュラー合成」第 27 回有機合成化学セミナー, 2010.9.2-4, 舞子, 神戸.
- ⑧ Tsuji, H.; Mitsui, C.; Sato, Y.; Nakamura, E., "Property Modulation of Benzodifuran Derivatives via Zn-Mediated Cyclization", 24th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC), 2010.7.18-23, Taipei, Taiwan.
- ⑨ Tsuji, H., "Synthesis of Fused  $\pi$ -Conjugated Molecules and their Applications to Organic Electronic Devices", 5th Sino-Japanese Symposium on Organic Chemistry for Young Scientists, 2009.10.08, Chengdu, China.
- ⑩ Tsuji, H.; Yokoi, Y.; Sato, K.; Sato, Y.; Nakamura, E., "Modular Synthesis of  $\pi$ -Conjugated System Including Group 15 Elements", 13th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-13), 2009.7.19-24, Luxembourg.

[図書] (計 1 件)

- ① ホモ接合有機 EL 素子材料, 辻 勇人, 「有機 EL 照明用材料の開発と評価技術」サイエンス&テクノロジー, pp 44-52 (2010).

[産業財産権]

○出願状況 (計 12 件)

- ① 名称: インダセン誘導体及びその製造方法, 並びに炭素架橋 p-フェニレンビニレン誘導体及びその製造方法  
発明者: 中村栄一, 辻 勇人, 朱 曉張  
権利者: 東京大学  
種類: 特許  
番号: 特願 2009-178975  
出願年月日: 2009.7.31  
国内外の別: 国内

○取得状況 (計 3 件)

- ① 名称: ベンゾホスホール化合物を用いた有機光電変換素子  
発明者: 中村栄一, 佐藤佳晴, 辻 勇人, 佐藤恒輔  
権利者: JST  
種類: 特許  
番号: 特許第 4964258 号  
取得年月日: 2012 年 4 月 6 日  
国内外の別: 国内
- ② 名称: 縮環ピロール化合物を用いた有機電界発光素子

発明者: 中村栄一, 佐藤佳晴, 辻 勇人, 横井優季

権利者: JST

種類: 特許

番号: 特許第 4906810 号

取得年月日: 2012 年 1 月 20 日

国内外の別: 国内

- ③ 名称: 芳香族アミン化合物を用いた有機電界発光素子

発明者: 中村栄一, 佐藤佳晴, 辻 勇人, 三津井親彦

権利者: JST

種類: 特許

番号: 特許第 4583470

取得年月日: 2010.11.17

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

○受賞 (4 件)

- ① Banyu Chemistry Award 2009 「炭素環およびヘテロ環形成反応の開発と応用」 2009.12.5
- ② 有機合成化学奨励賞 「電子共役系機能性物質のモジュラー合成」 2010.2.19
- ③ 平成 22 年度文部科学大臣表彰若手科学者賞 「有機電子素子の革新に資する含典型元素有機材料開発の研究」 2010.4.13
- ④ Thieme Chemistry Journal Award 2011, 2010.11.29

○研究成果に関する新聞報道 (5 件)

- ① 日本経済新聞 (2009.5.25, 夕刊 1 面)
- ② 毎日新聞 (2009.5.25, 夕刊 6 面)
- ③ 日経産業新聞 (2009.5.26, 11 面)
- ④ 読売新聞 (2009.7.5, 朝刊 23 面)
- ⑤ 神戸新聞 (2009.7.25, 朝刊 5 面)

○研究成果に関するサイトの URL (2 件)

- ① 東京大学プレスリリース 「見えてきた照明・ディスプレイの未来形」  
<http://www.s.u-tokyo.ac.jp/press/press-2009-12.html>

○解説記事等 (3 件)

- ① 辻 勇人・中村栄一, 「【化学レビュー】第 32 回 物理有機化学 有機エレクトロニクスの最前線-分子を並べて機能を発現させる」, 化学, 化学同人, Vol. 66, No. 11, pp. 54-58 (2011).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

辻 勇人 (TSUJI HAYATO)

東京大学・大学院理学系研究科・准教授

研究者番号: 20346050