

令和 6 年 4 月 21 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05021

研究課題名(和文)反芳香族s-インダセン誘導体の合成と物性

研究課題名(英文) Synthesis and Properties of Antiaromatic s-Indacene Derivatives

研究代表者

戸部 義人 (Tobe, Yoshito)

大阪大学・産業科学研究所・招へい教授

研究者番号：60127264

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)：芳香族化合物に比べてほとんど研究がなされていない反芳香族化合物の光電子材料への応用の可能性を探る目的で、電子供与性あるいは電子吸引性をもつヘキサアリール置換s-インダセンの位置選択的合成法を開発した。およそ30種類の誘導体を合成し、量子化学計算、単結晶X線構造解析、電気化学特性ならびに分光学的性質の測定に基づき、電子状態、構造、物性に関して調査した。有機電界効果トランジスタデバイスにおけるホール移動度の測定を行い、反芳香族化合物の有機電子材料への応用の可能性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機電子材料は情報社会を支える先端電子機器に欠かせない基本材料であり、性能・機能の飛躍的向上のために新たな材料の発見が常に求められている。これまで用いられてきた有機物質は芳香族化合物であるのに対して、反芳香族化合物は高機能が期待されるにもかかわらず安定性に問題があるため材料への応用研究はほとんどなされていない。本課題では反芳香族のs-インダセン骨格に6個のアリール基を置換した比較的安定な化合物の合成法を開発し、その構造や基本物性を調査するとともに有機半導体への応用の可能性を調査した。本研究の成果はまだ基礎研究レベルであるが、未開拓材料の開発に貢献するものである。

研究成果の概要(英文)：To explore the possibility of optoelectronic application of antiaromatic compounds, which has been scarcely studied for that purpose compared to commonly used aromatic compounds, a new synthetic method for s-indacene derivatives bearing hexaaryl substituents bearing electron-donating or electron-accepting groups at specific positions on the indacene core was developed. By synthesizing about 30 derivatives, their electronic structures, molecular structures, and physical properties were investigated based on the quantum chemical calculations, single crystal X-ray structure analyses, and measurements of electrochemical and spectroscopic properties. A possibility for the application to organo-electronic materials was indicated by the measurements of positive carrier mobilities in organic field effect transistor devices.

研究分野：有機化学

キーワード：反芳香族化合物 有機電子材料 s-インダセン 電子状態 分子構造

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、有機光電子材料として多くの多環芳香族化合物やそのヘテロ元素類縁体が用いられている。一方、反芳香族化合物は容易に電子やホールを受け取ることができにもかかわらず、不安定であるため応用に関する研究は極めて限られていた。したがって、適度な安定を有する反芳香族化合物を合成し光電子材料としての可能性を解明することが望まれていた。

2. 研究の目的

本研究課題では反芳香族化合物として s-インダセン 1a をとりあげた。無置換体 1a は不安定で単離できないが、少数の誘導体 1b-1d が報告されていた (図 1a)。本課題の最も重要な目的は、インダセンに特有の特異なフロンティア分子軌道分布 (図 1b) を利用して共役系に選択的な摂動を加えることである。特に分子構造の対称性 (図 1c) に及ぼす置換基の電子効果に着目し、量子化学計算に加え X 線構造解析に基づく分子構造ならびに酸化還元特性や分光学的性質に基づく物性を調査することで目的に迫る。これらの系統的検討を可能にするため、新たな合成法を開発し、電子供与性あるいは電子求引性のアリール基が特定の位置に置換したヘキサアリール置換 s-インダセン誘導体 (図 1d) を合成する。さらに電子材料への応用の一環として、電界効果トランジスタ (OFET) における有機半導体特性を調査する。

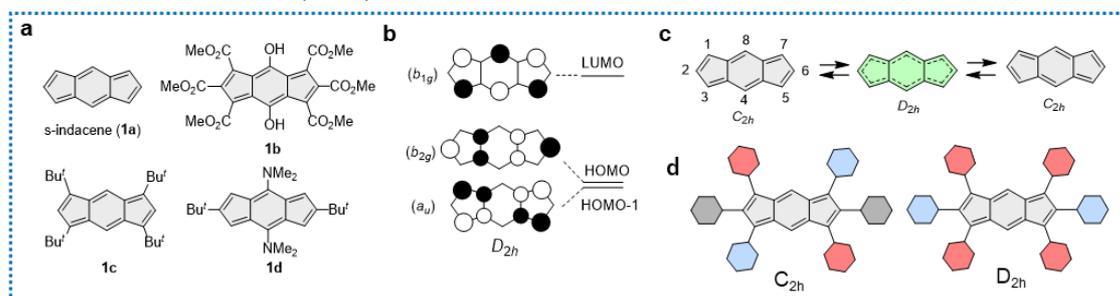
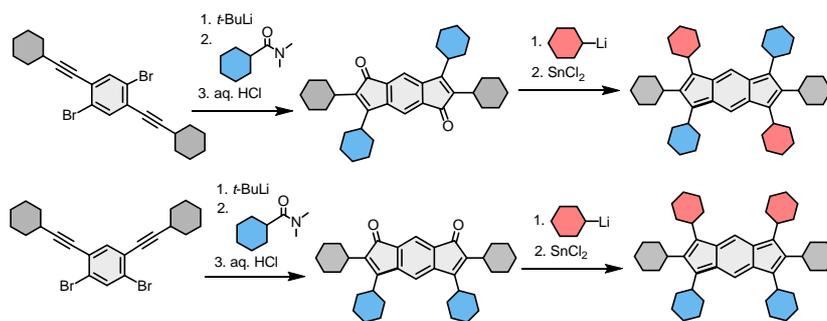


図 1. (a) 既知の s-インダセン誘導体、(b) s-インダセンのフロンティア分子軌道、(c) s-インダセンの低対称構造と高対称構造、(d) 目的のヘキサアリール置換 s-インダセン誘導体の例 (色分けした六角の置換基は電子的に異なる性質を持つアリール基を表す)

3. 研究の方法

(1) 合成法の開発: 例として C_{2h}-対称および C_{2v}-対称の置換パターンの s-インダセン誘導体の合成スキームを式 1 に示す。色分けした六角の置換基は電子的に異なる性質を持つアリール基を示す。川瀬らが開発したアリールリチウムとアリールアミドとの転位反応を含むインデノン合成法 を利用し、異なるアリール基をもつジケトンを一段階で合成する。第三のアリール基の求核付加と還元的脱離により単工程で目的のインダセンに導く。



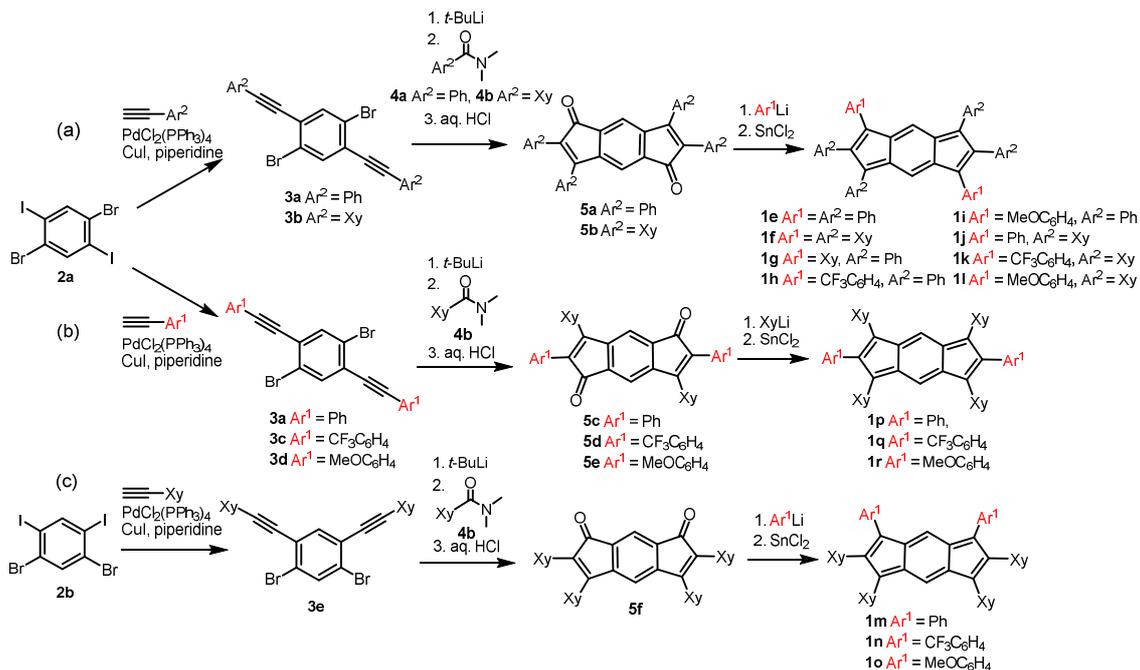
式 1. C_{2h}-対称および C_{2v}-対称の置換パターンの s-インダセン誘導体の合成スキーム (色分けした六角の置換基は電子的に異なる性質を持つアリール基を表す)

(2) 分子構造と電子状態に関する調査: フロンティア軌道の分布 (図 1b) に基づき置換基の電子的性質の違いによって軌道のエネルギー準位が選択的に摂動を受けることが期待される。それにより分子構造の対称性 (図 1c) も影響を受ける可能性が指摘されている。これらの点を解明するため、量子化学計算に基づく理論的構造、物性予測と単結晶 X 線構造解析ならびに電気化学的、分光化学的性質の測定に基づく実験的検証を行う。

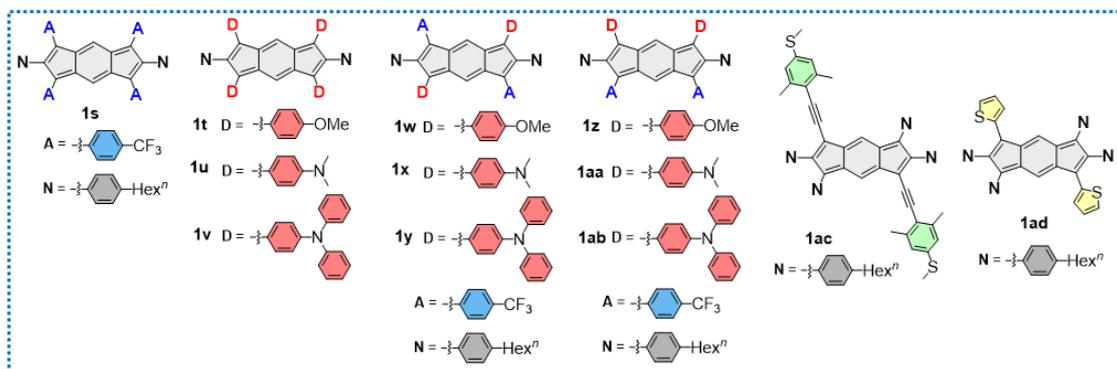
(3) 有機半導体特性の検討: 合成した s-インダセン誘導体を OFET の電荷輸送層に用いたデバイスを作製し、電荷輸送能を調査する。

4. 研究成果

(1) 合成法の開発：手始めに、すべて電子的に中性の置換基をもつ **1e**, **1f** および 2 箇所に電子供与性のメトキシフェニル基あるいは電子吸引性の(トリフルオロメチル)フェニルをもつ C2h 型の **1g-1l**、C2v 型の **1m-1o**、D2h 型の **1p-1r** を合成した(式 2)。具体的には、プロモヨードベンゼン **2a** あるいは **2b** とアリールアセチレンとのカップリング、アリールアミドとの付加-環化によるジケトン合成、アリールリチウムの付加、塩化スズによる還元的脱ヒドロキシ化の 4 段階の反応により、目的のヘキサアリアル s-インダセン誘導体を合成した。4 段階の収率は化合物により差はあるものの 7~28% で低いものもあるが、単段階であるため新たな合成ルートとして十分に効率的である。



次に 4 箇所に電子供与性あるいは電子吸引性基をもつ誘導体 **1s-1ab** を合成した(図 2)。なお、ここでは電子供与性置換基の幅を(ジメチルアミノ)フェニル基と(ジフェニルアミノ)フェニル基にも広げた。さらに、s-インダセン類の単分子伝導度測定に用いるためのアセチレン置換体 **1ac** や共役ポリマー合成のためのモノマーとなるチオフェン置換体 **1ad** も合成し、s-インダセンの化学の発展のための礎を築いた。



(2) 分子構造と電子状態に関する調査：

フロンティア分子軌道に関する理論的研究：図 1b に示すように s-インダセンのフロンティア軌道における p 軌道は非交互炭化水素に共通する特異な分布をしており、置換基の種類と置換位置によって特定の軌道準位が選択的に昇降する可能性がある。そこでまず、DFT 計算 (B3LYP/6-311G(d,p)) を用いてフロンティア軌道の準位を調べた。より効果が明瞭な図 2 にあげた化合物についての結果を図 3 に示す。軌道の分布から予想されるように、一般的に 1,3,5,7 位に電子求引性基を導入すると LUMO および a 対称の被占軌道の準位が下がり、電子供与性基を導入するとそれらの準位が上がるのがわかった。その結果、多くの場合には a 対称の軌道が HOMO であるのに対し、**1s** では b 対称の軌道が HOMO になり他とは逆転することがわかった。HOMO/LUMO ギャップは 1.6-1.8 eV の範囲にあり、あまり大きな差はなかった。

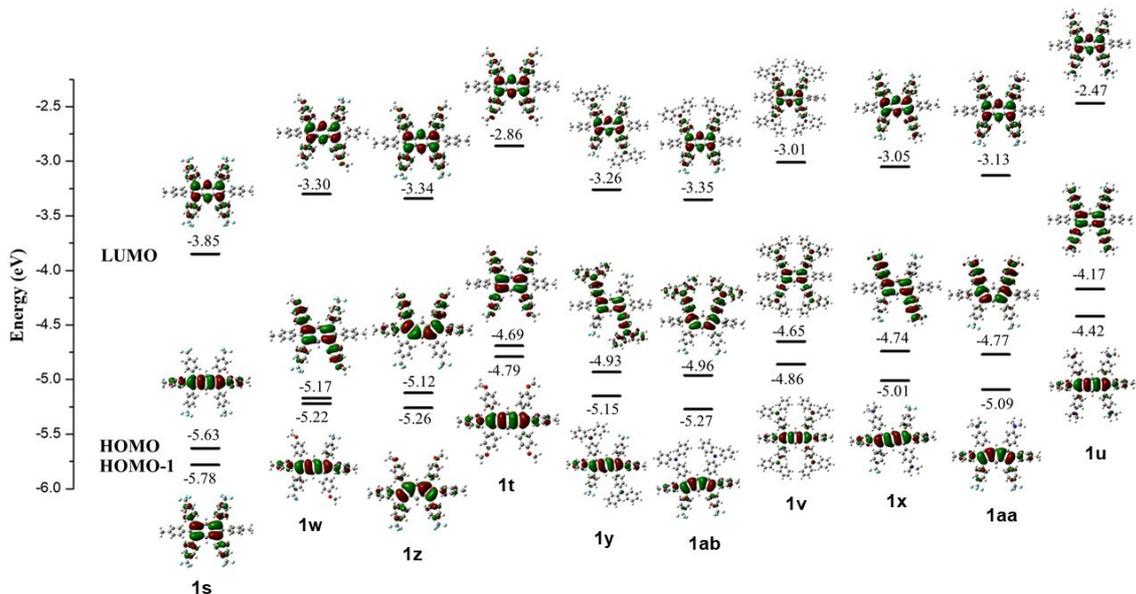


図 3. s-インダセン誘導体フロンティア分子軌道図 (B3LYP/6-311G(d,p))。計算を簡単にするためヘキシル基はメチル基におきかえてある。

フロンティア分子軌道に関する実験的研究：理論計算に基づく HOMO/LUMO のエネルギー準位はサイクリックポルタンメトリーの酸化還元電位から求めた推定値と良い一致を示した。紫外-可視-近赤外吸収スペクトルにおいては、禁制の b→b 遷移に基づく弱い吸収が 1100-1200 nm 付近の近赤外領域に現れ、許容の a→b 遷移による強い吸収が 600-700 nm 付近に観測された。これらはフロンティア軌道の分布をよく反映している。例として電子吸引性と供与性基をあわせもつ 1x, 1y, 1z の可視-近赤外吸収スペクトルを図 4 に示す。1y, 1z の第 2 吸収帯は a 対称被占軌道の高い準位を反映し長波長に現れているが、逆に近赤外領域の第 1 遷移の吸収は b 対称被占軌道の準位が低いいため比較的短波長に観測される。

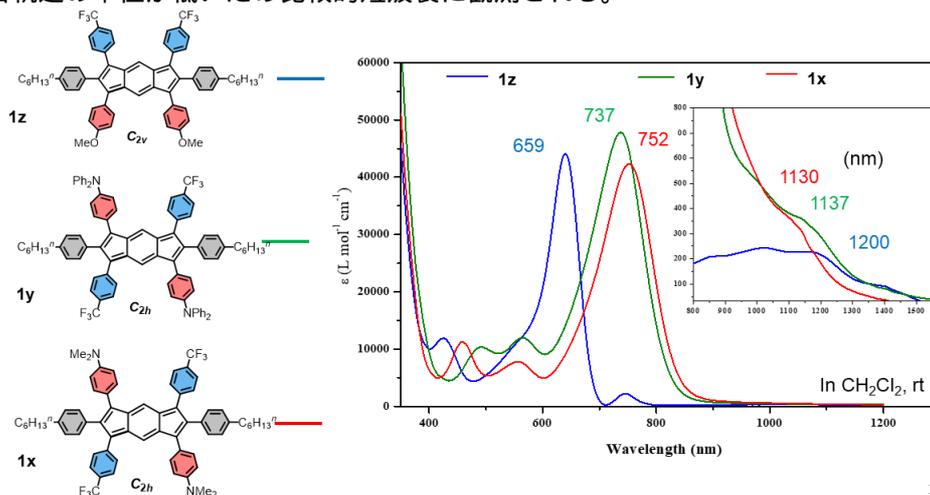


図 4. s-インダセン誘導体 1x, 1y, 1z の可視-近赤外吸収スペクトル

分子構造の対称性に関する実験と理論的考察：s-インダセンの分子構造の対称性はこれまで長年議論的になってきた (図 1c)。いくつかの化合物について単結晶 X 線構造解析を行い、B3LYP/6-311G(d,p)法で最適化した構造と比較した。図 5 に D_{2h} 型置換パターンの 1f と C_{2h} 型の 1k, 1l のインダセン骨格の結合距離と 5 員環の結合交替 (BLA(5), Å) を示す。BLA の値が同符号であれば低対称の C_{2h} 構造で、符号が逆で絶対値が同じであれば高対称の D_{2h} 型構造であることを示す。C_{2h} 型置換パターンの 1k は明確な C_{2h} 構造であり、1l もその傾向が強いと言える。一方、D_{2h} 型置換パターンの 1f は、DFT 計算の最適化構造は D_{2h} 対称であるが、実験の構造はむしろ C_{2h} 型に近い。この矛盾に関連して、インダセンのような非交互計反芳香族分子の DFT 計算では、用いる関数により最適化構造の対称性が異なることが指摘された。その指摘を踏まえ、理論計算の再検討を行っている。予備的知見として、いずれの関数を用いても高対称の D_{2h} 構造に最適化される分子を見出したので、その実験的検証は今後の大きな課題となる。

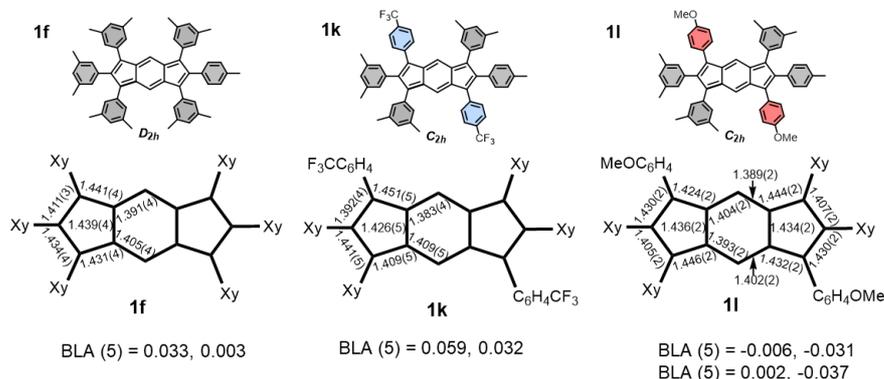


図 5. s-インダセン誘導体 **1f**, **1k**, **1l** の単結晶 X 線構造から求めた骨格の結合距離と結合交替

(3) 有機半導体特性の検討: ヘキサアール s-インダセン誘導体が有機半導体として機能しうるかどうかを評価するため、複数の化合物に関してスピコート法で作製した薄膜を半導体層とする OFET デバイスを作製し(図 6a) 電荷移動度を測定した。その結果、いずれもホール輸送能を示したが移動度はあまり大きくなかった。最も高いホール移動度を示したヘキサキシリル誘導体 **1f** のホール移動特性と I/V 特性を図 6b, 6c に示す。ホール移動度は $1.05 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, on/off 比は 1.74×10^5 であり、単結晶構造解析からはインダセン分子間の重なりは殆ど無いにもかかわらず、比較的良好な移動度を示した。

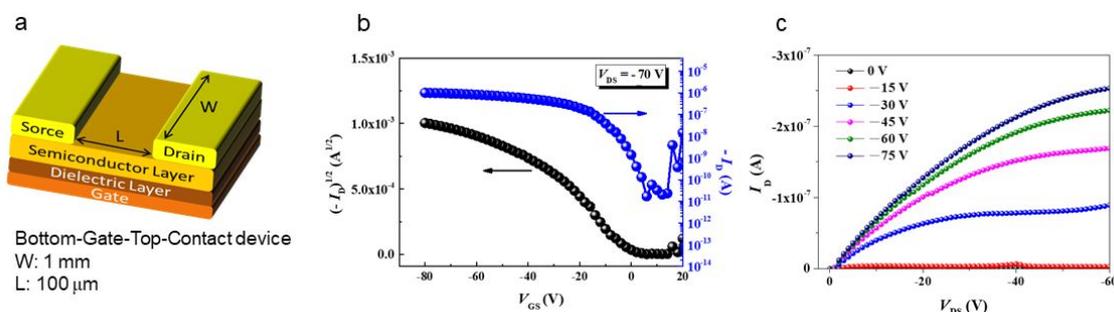


図 6. ヘキサキシリル s-インダセン **1f** の OFET デバイスとホール移動特性ならびに I/V 特性

以上のように、当初の計画通りヘキサアール s-インダセンの位置選択的合成法の開発を達成した。単分子伝導度測定や共役ポリマー合成など、インダセンを用いる次の研究課題に利用可能な誘導体の合成についても端緒を開いた。現在までにおよそ 30 種類の誘導体を合成し、電子状態、構造、物性および半導体への応用に関して調査した。その過程において置換基の種類と位置を制御することによって、これまで例のない高対称構造をもつ反芳香族化合物の実現が示唆され、パイ共役系化合物の化学に新たな展開の可能性が開けた。OFET デバイスにおけるホール移動度の測定を行い、反芳香族化合物の有機電子材料への応用の可能性を示した。

< 引用文献 >

- Hafner, K.; Fäfner, K. H.; König, C.; Kreuder, M.; Ploss, G.; Schluz, G.; Strum, Vöpel, K. H. Fulvenes as Isomers of Benzenoid Compounds, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, *2*, 123–134.
- Hafner, K. Structure and Aromatic Character of Non-benzenoid Cyclically Conjugated Systems, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, 165–173.
- LeGoff, E.; LaCount, R. B. A Sable Derivative of the Pseudoaromatic s-Indacene, *Tetrahedron Lett.* **1964**, *5*, 1161–1164.
- Hafner, K.; Sfowasser, B.; Krimmer, H.-P.; Fischer, S.; Bohm, M. C.; Lindner, H. J. Synthesis and Properties of 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-s-indacene, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 630–632.
- Katsumoto, K.; Kitamura, C.; Kawase, T. An Indenone Synthesis Involving a New Aminotransfer Reaction and Its Application to Dibenzopentalene Synthesis, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 4885–4891.
- Heilbronner, E.; Yang, Z.-Z. The Influence of Substituents on Double-Bond Localization in s-Indacene, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, *2*, 360–362.
- Karas, L. J.; Jalife, S.; Viesser, R. V.; Soares, J. V.; Haley, M. M.; Wu, J. I., Tetra-*tert*-butyl-s-indacene is a Bond-Localized C_{2h} Structure and a Challenge for Computational Chemistry, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202307379.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shun-Jie Jhang, Jayabalan Pandidurai, Ching-Piao Chu, Hirokazu Miyoshi, Yuta Takahara, Masahito Miki, Hikaru Sotome, Hiroshi Miyasaka, Shreyam Chatterjee, Rumi Ozawa, Yutaka Ie, Ichiro Hisaki, Chia-Lin Tsai, Yen-Ju Cheng, Yoshito Tobe	4. 巻 145
2. 論文標題 s-Indacene Revisited: Modular Synthesis and Modulation of Structures and Molecular Orbitals of Hexaaryl Derivatives	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 4716-4729
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.2c13159	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 該当する

1. 著者名 Miyoshi Hirokazu, Sugiura Ryosuke, Kishi Ryohei, Spisak Sarah N., Wei Zheng, Muranaka Atsuya, Uchiyama Masanobu, Kobayashi Nagao, Chatterjee Shreyam, Ie Yutaka, Hisaki Ichiro, Petrukhina Marina A., Nishinaga Tohru, Nakano Masayoshi, Tobe Yoshito	4. 巻 61
2. 論文標題 Dianion and Dication of Tetracyclopentatetraphenylene as Decoupled Annulene within an Annulene Models	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 1-10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202115316	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 該当する

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 2件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Shun-Jie Jhang, Jayabalan Pandidurai, Ching-Piao Chu, Hirokazu Miyoshi, Yuta Takahara, Masahito Miki, Shreyam Chatterjee, Yutaka Ie, Yen-Ju Cheng, Yoshito Tobe
2. 発表標題 1,2,3,5,6,7-Hexaaryl-s-indacenes: Concise Synthetic Approach to Specific Donor or Acceptor Substitution Patterns
3. 学会等名 19th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hirokazu Miyoshi, Yusuke Kurogi, Rumi Ozawa, Shreyam Chatterjee, Yutaka Ie, Yoshito Tobe
2. 発表標題 Generation and Self-Aggregation of Tetraanion of Tetracyclopentatetraphenylene
3. 学会等名 19th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shun-Jie Jhang, Jayabalan Pandidurai, Chin-Piao Chu, Hirokazu Miyoshi, Yuta Takahara, Masahito Miki, Yen-Ju Cheng, Yoshito Tobe
2. 発表標題 s-Indacene Revisited: Modular Synthesis of Hexaaryl Derivatives
3. 学会等名 The 15th International Symposium on Organic Reactions (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 戸部義人
2. 発表標題 反芳香族化合物：再考
3. 学会等名 有機合成化学協会中国四国支部特別招待講演会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ching-Piao Chu, Shun-Jie Jhang, Jayabalan Pandidurai, Yogajivan Rout, Shreyam Chatterjee, Rumi Ozawa, Yutaka Ie, Chia-Lin Tsai, Yen-Ju Cheng, Yoshito Tobe
2. 発表標題 Regioselective Synthesis of Donor-Acceptor-Substituted Hexaaryl-s-indacenes
3. 学会等名 15th International Kyoto Conference on New aspects of organic Chemistry
4. 発表年 2023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	家 裕隆 (IE Yutaka) (80362622)	大阪大学・産業科学研究所・教授 (14401)	

6. 研究組織（つづき）

	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
研究協力者	岸 亮平 (KISHI Ryohei)		
研究協力者	鄭 彦如 (CHENG Yen-Ju)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
その他の国・地域	National Yang Ming Chiao Tung University		
米国	University of New York at Albany		