

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 29 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2013

課題番号：22550094

研究課題名(和文) 高効率多環式芳香族炭化水素合成に基づく新規有機半導体の開発

研究課題名(英文) Development of organic semiconductor based on efficient synthesis of polycyclic aromatic hydrocarbons

研究代表者

中西 和嘉 (Nakanishi, Waka)

独立行政法人物質・材料研究機構・その他部局等・その他

研究者番号：20401010

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：新しい共役構造の開発は、構造有機化学的観点から興味深いのみならず、有機半導体デバイスの発展のために必須の課題である。本研究では、多環式芳香族化合物を適切に環状連結することにより、3次元的に共役が広がった非平面共役分子群を開発することに成功した。すなわち、多環式芳香族化合物を(1)炭素-炭素単結合、あるいは(2)ケイ素-ケイ素結合を介して環状に連結するという合成手法により、ゆがんだシート状、チューブ状、階段状の共役構造を有する分子を開発した。これらの分子は既存の有機半導体材料を凌駕する特性を有することを見いだした。

研究成果の概要(英文)：Because of the interest in the unique electronic features of molecules with large conjugated structures, synthesis of large polycyclic aromatic hydrocarbons through the expansion of a ring-fused structure has recently been widely studied. On the other hand, in this research, a series of novel, large conjugated cyclic molecules were constructed by connecting small aromatic molecules via (a) C-C or (b) Si-Si single bonds. Through rational design of the angle and connection formed, sheet, tube, and step-like conjugated structures were constructed. As a result a series of new molecules with outstanding characteristics were developed: One of the molecules had an extremely high thermal stability with an enhanced ability to delocalize spin and charge, and it was a good carrier transporter in organic light-emitting diode (OLED) devices.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：有機半導体 共役 構造化学 芳香族化合物 ケイ素

### 1. 研究開始当初の背景

近年、有機エレクトロニクスの中核物質としての $\pi$ 電子豊富化合物の探索研究が盛んに行われている。新しい分子設計に基づいた $\pi$ 電子共役分子の開発が待ち望まれている。

### 2. 研究の目的

直線型多環芳香族炭化水素であるアセン類を主とした研究結果をもとに実用化が進む中、高い電子移動度とともに化学的・物理的安定性の高い分子の登場が待ち望まれている。本研究では、高効率合成法により得られる、ジグザグ型骨格をもつフェナセン類(=クリセン)を母核とし、合理的分子設計を行うことで、高電子移動度と安定性を併せ持つ基盤分子を設計・合成することを目的とする。

### 3. 研究の方法

最近所属研究室で開発した高効率ジハロクリセン合成法を用い、ジハロクリセンを出発物質とし、分子連結により、共役が広がった新しい分子骨格をもった $\pi$ 電子豊富化合物を開発する。

### 4. 研究成果

(1) 芳香族化合物を直線上に連結する元来の手法とは異なり、本研究では、芳香族化合物を環状に連結することで、結合軸周りの回転を抑制させ、共役が環状全体に広がる分子群を開発した。

(2) クリセン上に2つのプロモ基が180度の角度で配置された2,8-ジプロモクリセンを用い、4つのクリセンが連結したチューブ型分子[4]CC<sub>2,8</sub>を得ている。得られた[4]CC<sub>2,8</sub>は、チューブ状分子全体にかかる歪みにより、単結合周りの回転が抑制された回転異性体混合物として得られ、エナンチオマーを含む全6種の立体異性体の単離・構造決定に成功した。さらに、単離したチューブ型分子は、らせん型、アームチェア型単層カーボンナノチューブ(SWNT)の部分構造であり、らせん型SWNTモデルとしては初めての例である。未だ構造化学に基づいた研究が未開拓であるSWNTを探索・理解できる糸口になると期待される。

(3) さらに、他の芳香族化合物を適切に設計し、炭素-炭素単結合を介して連結することで、ゆがんだシート状の共役構造を有する分子群を合成し、そのいくつかは、有機半導体材料として優れた特性を有することを見いだしている。

(4) 炭素-炭素短結合で芳香族化合物を連結する方法に加え、ケイ素-ケイ素短結合で連結する手法も有機半導体分子の設計として有効であることを見出した。ケイ素-ケイ素間の単結合は、エネルギー準位が高く、有機半導体の中で中心的役割を担っているの

みならず、60年代には芳香族化合物の $\pi$ 電子共役系と $\sigma$ - $\pi$ 共役することが明らかにされている。しかし、この共役では、 $\sigma$ 系が $\pi$ 系に対して直立しなければならない等、構造的要件が高く、構造有機化学的な研究が行われるのみであった。ここで、小さな芳香族化合物を環状に連結する分子設計に、複数のジシラン架橋構造を導入することで $\sigma$ 系が $\pi$ 系に直立した構造を保持し、 $\sigma$ - $\pi$ 共役により共役が階段状に広がった新しい有機電子材料を構築できることを見いだした。合成したジシラン二重架橋体は $\sigma$ - $\pi$ 共役により電子系を拡張しながらも、可視領域での透明性を保ち、かつ熱安定性が向上しているため、有機光電子材料としての活用が可能であった。実際、キャリア輸送能の高いアントラセンを連結させた<sup>Si</sup>DPBAは緑色リン光型OLED中で両極性キャリア輸送材として機能し、三重項エネルギーの高いジベンゾフランを連結させた<sup>Si</sup>DPBD(O)は、発光層のホストとして利用できる。この無機材料と有機材料双方の中心的構造を組み合わせた新しい分子設計は適用性が高く、現在種々の新分子合成に展開可能である。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計15件)

下記すべて査読有り

- (1) Nakanishi, W.; Hitosugi, S.; Piskareva, A.; Shimada, Y.; Taka, H.; Kita, H.; Isobe, H. Disilanyl double-pillared bisanthracene: A bipolar carrier transport material for organic light emitting diode devices. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (40), 7239-7242. DOI: 10.1002/anie.201002432
- (2) Nakanishi, W.; Hitosugi, S.; Piskareva, A.; Isobe, H. 1,8-Diiodoanthracene. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2010**, *E66* (10), o2515. DOI: 10.1107/S1600536810035191
- (3) Nakanishi, W.; Hitosugi, S.; Shimada, Y.; Isobe, H. Double-pillaring strategy for silacyclophanes: Synthesis and structures of disilanyl double-pillared

- bisanthracenes. *Chem. Asian J.* **2011**, *6* (2), 554-559. DOI: 10.1002/asia.201000543
- (4) Nakanishi, W.; Yoshioka, T.; Taka, H.; Xue, J. Y.; Kita, H.; Isobe, H. [n]Cyclo-2,7-naphthylenes: Synthesis and isolation of macrocyclic aromatic hydrocarbons having bipolar carrier transport ability. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (23), 5323-5326. DOI: 10.1002/anie.201101314
- (5) Nakanishi, W.; Matsuno, T.; Ichikawa, J.; Isobe, H. Illusory molecular expression of "Penrose stairs" by an aromatic hydrocarbon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (27), 6048-6051. DOI: 10.1002/anie.201102210
- (6) Nakanishi, W.; Xue, J. Y.; Yoshioka, T.; Isobe, H. [6]Cyclo-2,7-naphthylene: a redetermination. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2011**, *E67* (7), o1762-o1763. DOI: 10.1107/S1600536811023427
- (7) Hitosugi, S.; Nakanishi, W.; Yamasaki, T.; Isobe, H. Bottom-up synthesis of finite models of helical (n,m)-single-wall carbon nanotubes. *Nat. Commun.* **2011**, *2* (10), DOI: 10.1038/ncomms1505.
- (8) Hitosugi, S.; Nakamura, Y.; Matsuno, T.; Nakanishi, W.; Isobe, H. Iridium-catalyzed direct borylation of phenacenes. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53* (9), 1180-1182. DOI: 10.1016/j.tetlet.2011.12.106
- (9) Nakanishi, W.; Shimada, Y.; Taka, H.; Kita, H.; Isobe, H. Synthesis of disilanyl double-pillared bisdibenzofuran with a high triplet energy. *Org. Lett.* **2012**, *14* (6), 1636-1639. DOI: 10.1021/ol3003964
- (10) Hitosugi, S.; Nakanishi, W.; Isobe, H. Atropisomerism in a belt-persistent nanohoop molecule: Rotational restriction forced by macrocyclic ring strain. *Chem. Asian J.* **2012**, *7* (7), 1550-1552. DOI: 10.1002/asia.201200187
- (11) Isobe, H.; Matsuno, T.; Hitosugi, S.; Nakanishi, W. 2,11-Dibromo-5,8-dibutyl[4]helicene, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2012**, *E68* (4), o1239.
- (12) Hitosugi, S.; Tanimoto, D.; Nakanishi, W.; Isobe, H. A facile chromatographic method for purification of pinacol boronic esters. *Chem. Lett.* **2012**, (9), 972-973. DOI: 10.1246/cl.2012.972
- (13) Nakanishi, W.; Kamata, S.; Hitosugi, S.; Isobe, H., Flexible silacyclophanes with two tricyclic aromatic units linked by two disilanyl pillars, *Chem. Lett.* **2012**, *41* (12), 1652-1654. DOI: 10.1246/cl.2012.1652
- (14) Nakanishi, W.; Shimada, Y.; Isobe, H. Structural fluctuation of disilanyl

double-pillared bisheteroarenes, *Chem. Asian J.* **2013**, 8 (6), 1177-1181. DOI: 10.1002/asia.201300098

- (15) Xue, J. Y.; Nakanishi, W.; Tanimoto, D.; Hara, D.; Nakamura, Y.; Isobe, H. Convergent synthesis of hexameric naphthylene macrocycles with dicarboxylic imide appendages, *Tetrahedron Lett.* **2013**, 54 (36), 4963-4965. DOI: 10.1016/j.tetlet.2013.07.025

[学会発表] (計 9 件)

- (1) 中西和嘉, ジシラニル二重架橋ビスアントラセン: OLEDデバイスにおける両極性キャリア輸送材料, 高次 $\pi$ 空間の創発と機能開発 総括班主催 第2回若手研究会 (つくば), 2010/07/15 - 2010/07/17
- (2) 中西和嘉, 単結合多重連結による環状共役構造の構築, 第10回 化学系薬学若手研究者セミナー (仙台), 2011/8/25
- (3) 中西和嘉, 松野太輔, 市川淳士, 磯部寛之, 単結合多重連結による環状共役分子の合成と性質, 第22回基礎有機化学討論会 (つくば), 2011/9/21-2011/9/23
- (4) 中西和嘉, 嶋田裕亮, 磯部寛之, ジシラニル二重架橋による複素芳香族化合物二量体の合成と構造解析, 第24回基礎有機化学討論会 (東京), 2013/09/05 - 2013/09/07
- (5) Waka Nakanishi, Tomoaki Yoshioka, Hideo Taka, Jing Yang Xue, Hiroshi Kita, Hiroyuki Isobe, Construction of Conjugated Cyclic Molecules through Multiple Single Bond Formations, 第64回コロイドおよび界面化学討論会 (名古屋), 2013/9/18 - 2013/9/20
- (6) 中西和嘉, 非平面環状共役分子の合成と機能, 高分子学会茨城地区若手の会 (つくばみらい市), 2013/10/07 - 2013/10/08
- (7) W. Nakanishi, Y. Shimada, and H. Isobe, Synthesis and Structural Analysis of Disilanyl Double-Pillared Bisheteroarenes, 23rd Annual Meeting of MRS-Japan 2013 (Yokohama), 2013/12/09 - 2013/12/11
- (8) Waka Nakanishi, Yusuke Shimada, and Hiroyuki Isobe, Synthesis and Structural Analysis of Disilanyl Double-Pillared Bisheteroarenes, MANA International Symposium 2014 (Tsukuba), 2014/3/5 - 2014/3/7
- (9) 中西和嘉, 嶋田裕亮, 磯部寛之, シラニル二重架橋による複素芳香族化合物二量体の合成と構造解析, 日本化学会第94春季年会 (名古屋), 2014/03/27 - 2014/03/30

[図書] (計 1 件)

- (1) 一杉俊平, 中西和嘉, 磯部寛之, 最短カーボンナノチューブ分子を組上げる: 帯状分子のボトムアップ化学合成 *現代化学*, **2012**, 5月号, 33-38.

[産業財産権]

○取得状況 (計 1 件)

名称: 縮退系大環状化合物, 並びに, その結晶及び製造方法

発明者: 磯部 寛之, 中西和嘉, 吉岡 知昭

権利者: 東北大学

種類: 公開特許

番号: 2012-121861

取得年月日: 2012年6月28日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.nims.go.jp/super/HP/home.htm>

(1) 研究代表者

中西 和嘉 (NAKANISHI Waka)

研究者番号 : 20401010