

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23350059

研究課題名(和文)有機超伝導・半導体デバイスを目指した光増感反応による多環縮合芳香族分子の開拓

研究課題名(英文) Research for fused aromatic molecules potential for super- and semi-conductors prepared by the photosensitizing condensation method

研究代表者

山路 稔(Yamaji, Minoru)

群馬大学・理工学研究院・准教授

研究者番号：20220361

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,700,000円、(間接経費) 4,410,000円

研究成果の概要(和文)：ベンゼン環同志が隣り合ってたくさん繋がった縮環化合物と呼ばれる分子は有機化学的の作成する事は大変手間と時間がかかる。本研究では、1) 光を当てるだけで環縮環生成する反応機構を解明する、2) この反応機構を応用し、従来の有機合成では生成困難な多環芳香族化合物や窒素、酸素、イオウなどの原子を含む複素環芳香族化合物を新たに創成する、3) 作成した多環縮環化合物を電子・発光デバイスや超伝導材料としての可能性、について研究を行った。

研究成果の概要(英文)：Chemical formation of fused aromatic compounds requires a variety of steps and efforts. We have found a new method for synthesizing pure condensed aromatic compounds by UV light irradiation in solution. With this method, we have prepared polyaromatic fused compounds and five-membered aromatic compounds containing oxygen, nitrogen and sulfur atoms. Photophysical and photochemical properties of these compounds have been revealed for utilizing them as efficient luminescent materials. For the aim of applying them to electronic materials such as an electron transfer layer in field-effect transistors (FET), the electron mobility was measured. The photochemical mechanism of the photocondensation method was investigated by using laser flash photolysis techniques.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物性科学

キーワード：分子素子 光縮環反応 有機半導体 有機超伝導体 蛍光分子 電荷移動度

## 1. 研究開始当初の背景

(1) ピセンは原油を精製した後に得られるピッチから分離されて得られる物質として古くから知られていた。しかし工業的に利用目的が少ないため、その効率的な化学合成法は多くない。これらの方法は合成の最終段階に至るまでの準備段階が多く収率も比較的小さいため、目的物であるピセンの収率は低く純度を高めることが困難なため、大量に高純度のピセンを得ることは困難とされてきた。しかし我々は溶液中、光増感剤としてキサントンをを用いて1,2-ジ(1-ナフチル)エタンを光増感反応すると、高純度ピセンが大量に生成できることを見出した。キサントンの代わりにベンゾフェノンや9-フルオレノンを用いても同様にピセンは生成する。

(2) 有機トランジスタの基本デバイスは有機物を活性層とする電界効果トランジスタ(FET)である。デバイスの特性を示す指標として電界効果移動度 $\mu$ が用いられる。有機薄膜FETに使用されたデバイスの $\mu$ 値の最高値はペンタセンの $3.0 \text{ cm}^2 \text{ V s}^{-1}$ であったが、ペンタセンは空气中で不安定であり溶媒に溶けにくい、高電圧によりデバイスが破壊されるという欠点があった。そこで我々はペンタセンのベンゼン環をジグザグにしたピセンを代わりに用いてp-channel動作するFETを作成した。我々の光増感法で作成した高純度ピセンを使ったFETデバイスでは現在までに世界最高値に匹敵する $5.0 \text{ cm}^2 \text{ V s}^{-1}$ の値を実現している。ピセンFETでは酸素暴露で特性が向上するため、酸素センサーとしての利用も考えられている。

(3) 我々はピセン結晶にK, Rbなどのアルカリ金属原子やCaなどのアルカリ希土類原子を挿入することで、ピセン分子系へ電子をドープし電子物性を変化させた。K原子の場合、ドープ量が3付近で金属層から超電導転移が18 Kで起きることを世界で初めて有機化合物で見出した。

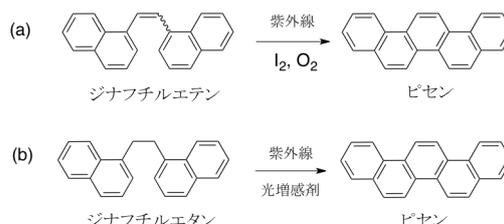
## 2. 研究の目的

現代の情報化社会を支える基盤となっている電子素子は、言うまでもなくシリコンを中心とした無機半導体材料である。一方、主に炭素と水素からなる有機芳香族分子は、デバイス特性ではシリコンなどの無機材料に比べて劣るものの、軽量、大面積、フレキシブル、印刷が可能、低コスト生産、低エネルギー生産といった有機物の有する利点が生かされることによって、シリコンを始めとする無機物を使った電子材料を補完し、電子ペーパーやフレキシブル・ディスプレイなどのユニークな用途が拓けると期待される。このように電導性有機化合物は21世紀型の「環境適応型ユビキタス社会」を支えるデバイスへ発展が期待できるため、簡単かつ大量に高性能な電導性物性をもつ有機化合物とその作成方法の開発が急務である。本研究の目的は、光縮環法

の反応機構を明らかにし、芳香族縮環化合物の汎用的な合成法であることを確立し、この反応機構に基づいて電子デバイスとして顕著な物性特性(半導体性・超電導性)を持つ芳香族縮環化合物を開拓することである。

## 3. 研究の方法

フェナセンを溶液中で化学合成する際の光縮環法は現在2通り知られている。一つはジアリルエテンに直接光照射を行う事により異性化反応の中間体にヨウ素を作用させて酸化させる方法である(直接照射法, スキーム1中、方法a)。



スキーム 1. フェナセンを得るための二つの光縮環法

この方法は空気溶存下、炭化水素系の溶液で光照射を行うだけの簡単な操作が長所であり、光反応に際してジアリルエテンの構造異性体の分離も不要である。また異なる芳香環をもつジアリルエテンを Wittig 反応により容易に準備可能であることから、ベンゼン環数  $n$  が偶数のフェナセン合成も作成可能である。しかしヨウ素の除去のため反応後に生成物の分離精製が必要である。もう一つの光縮環法は我々がピセン生成で確認した芳香族カルボニルを光増感剤としたジアリルエタンの縮環反応である(光増感法, スキーム1中、方法b)。この反応の長所は反応後、溶液を濃縮・濾過するだけで目的の高純度ピセンが単離可能なことであった。これまでの研究でピセンの生成効率が最も良かった光増感剤は9-フルオレノン(9-F)であり、溶媒として芳香族化合物に対する溶解度の大きいクロロホルムが最適であることが判っている。 $n$  が奇数のフェナセンを作成する場合は、Wurtz カップリングでジアリルエタンを簡単に準備する事が可能であるが、 $n$  が偶数のフェナセンを光増感法で作成する場合、直接照射法に用いるジアリルエテンを還元してジアリルエタンとする手間がかかることが直接照射法と比べて光増感法の欠点であると考えられる。これまでに光増感法を  $n$  が偶数のフェナセン作成に適した例は無かった。

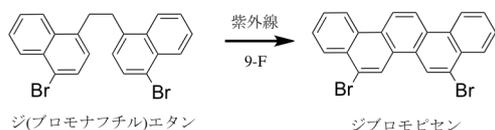
本研究では、(1) ピセン誘導体およびピセン以外のフェナセンを光増感縮環法により作成し、光増感縮環法がフェナセンの普遍的な合成法として確立する、(2) レーザー光分解法を用いた光増感縮環法の反応機構の解明、

(3) 光縮環法により作製した高次フェナセンの物性測定を行い、フェナセンの新たな物性を見出すことを目的に研究を行った。

#### 4. 研究成果

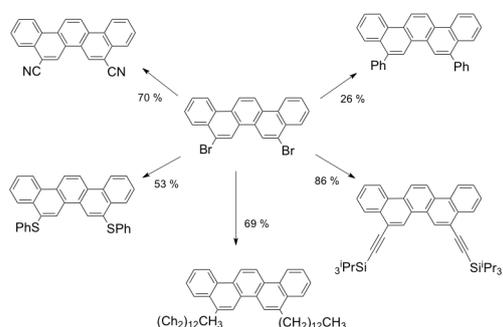
(1) 光増感縮環法によるピセン誘導体および高次フェナセンの作成

① 光増感法によるピセンの誘導体生成を試みた。1,2-ジ(4-ブromo-1-ナフチル)エタンを作成し、クロロホルム中、9-F を光増感剤として作用させると、収率 57 % でジブromopピセンが得られた(スキーム 2)。



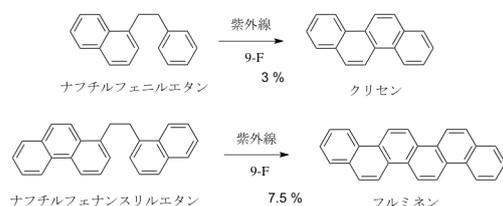
スキーム 2. 光増感法によるジブromopピセンの生成

ジブromopピセンから様々な置換基を有するピセン誘導体が導出可能な事を確認した(スキーム 3)。



スキーム 3. 様々なピセン誘導体の導出

② 光増感法による、n が偶数のフェナセン(クリセン(n = 4)およびフルミネン(n = 6))の作成を試みた。光反応前駆体であるそれぞれのエタン体は、Wittig 反応により準備したエテン体を水素で還元することにより準備した。エタン体にクロロホルム中、9-F を光増感剤として作用させ、目的のフェナセン生成を NMR で確認し、単離に成功した(スキーム 4)。

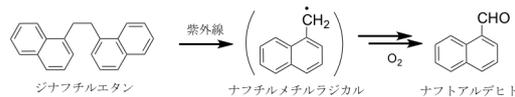


スキーム 4. 光増感法によるベンゼン環偶数個を有するフェナセンの生成

(2) レーザー光分解法を用いた光増感縮環法の反応機構の解明

光増感縮環過程の初期光化学反応を明らかにするために、まずジナフチルエタンの光化学反応過程を調べた。Ar 雰囲気下、ジナフチルエタンのアセトニトリル溶液に 254 nm の紫外線を照射したが、何も生成物は得られなかったが、空気暴露下の照射では、ナフトア

ルデヒドが生成物として得られた(スキーム 5)。



スキーム 5. 空気飽和下のジナフチルエタンの光化学反応過程

これはジナフチルエタンの初期光化学反応として、ジナフチルエタンの C-C 結合の等価解裂が起きたと考え得られる。Ar 雰囲気下で生成物が得られなかったのは、ラジカル対の再結合が起きたため、原料が再生されたと考えられる。

光増感剤が存在する場合に起こる光化学反応初期過程は、レーザー閃光分解法を用いて過渡吸収測定により調べた。9-F の光増感反応でジナフチルエタンからのピセン生成収率がクロロホルムに比べて大変小さい四塩化炭素溶液中、9-F のみを励起した場合に観測される過渡吸収は 9-F の三重項である。しかし、クロロホルム中、ジナフチルエタンの存在にかかわらず、観測された 9-F の三重項吸光度は、四塩化炭素中に比べて小さくなる事が確認された(図 1)。

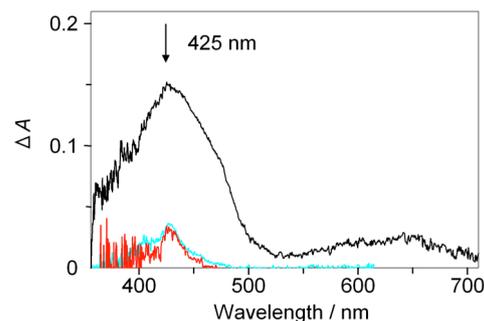


図 1. 355 nm のレーザー光を 9-F に照射後 100 ns 後に観測された過渡吸収スペクトル。黒色；四塩化炭素中。青色；クロロホルム中にジナフチルエタン無い場合。赤色；クロロホルム中にジナフチルエタンが存在する場合。

これはクロロホルム中 9-F の励起一重項から三重項への項間交差収率が四塩化炭素中に比べて減少していると解釈できる、つまり、9-F の励起一重項で溶媒のクロロホルムと何らかの光化学反応を起こし、その生成物がジナフチルエタンの脱水素反応に関与していると考えられる。

(3) 光縮環法により作製した高次フェナセンの物性測定

[n]フェナセンのベンゼン環数 n に対して系統的に吸収、発光等の電子スペクトルを測定する事により、光化学・光物理的性質を検討し、より高次のフェナセンの物性を予測することを目的とした。本研究で光縮環法により作成したフェナセンの分子構造を図 2 に示す。

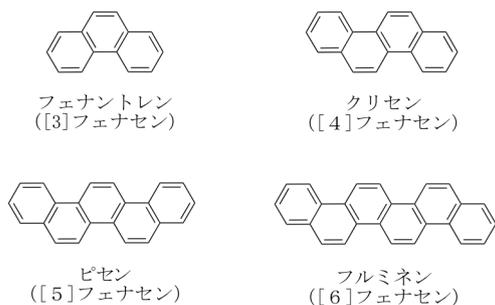


図 2 光縮環法により本研究で作製したフェナセンの構造式

$n$  が大きくなるにつれ、有機溶媒に対する溶解度が減少することから、室温における吸収・蛍光スペクトル測定のための溶媒は、クロロホルムを用いた。リン光測定はメチルシクロヘキサン:3-メチルペンタン(3:1 v/v)の混合溶媒を用いて 77 K にて測定を行った。図 3 に得られた吸収・蛍光スペクトルを示す。

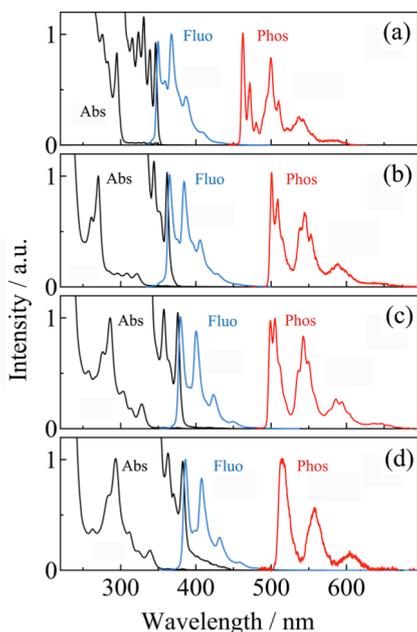


図 3 フェナントレン(a), クリセン(b), ピセン(c)およびフルミネン(d)の吸収(黒色)、ケイ光(青色)およびリン光(赤色)スペクトル。

$n$  が増えるにつれて、吸収、ケイ光スペクトルの 0-0 オリジンは長波長へシフトしている。これは  $\pi$  電子系が拡張されている一方、フェナセンの特徴である、ベンゼン環がジグザグに並んでいるために、アセン分子と比べて、赤色シフトの度合いが小さい。このためベンゼン環が増えても大きな HOMO-LUMO ギャップ (約 3.9 eV) を保っていると考えられる。吸収・ケイ光およびリン光スペクトルの解析から決定された励起一重項エネルギー ( $E_S$ ) および三重項エネルギー ( $E_T$ ) を表 1 に示す。クロロホルム中で決定されたケイ光収率 ( $\Phi_f$ )、ケイ光寿命 ( $\tau_f$ ) および式 (1) で計算されたケイ光速度 ( $k_f$ ) を表 1 にまとめた。

$$k_f = \Phi_f \tau_f^{-1} \quad (1)$$

表 1. [ $n$ ]フェナセン( $n=3-6$ )の光物理的パラメータ

$n$	$\Phi_f$	$\tau_f / \text{ns}$	$k_f / 10^6 \text{ s}^{-1}$	$E_S / \text{kcal mol}^{-1}$	$E_T / \text{kcal mol}^{-1}$	$\lambda_{\text{max}}^{T-T} / \text{nm}$
3	0.049	18.9	2.6	81.9	61.8	490
4	0.045	10.3	4.4	78.5	57.0	570
5	0.088	17.0	5.2	75.5	57.3	615
6	0.120	16.0	7.5	74.3	55.6	675

レーザー閃光光分解法を用いて、フェナセン化合物の三重項-三重項吸収測定を行った。結果を図 4 に示す。

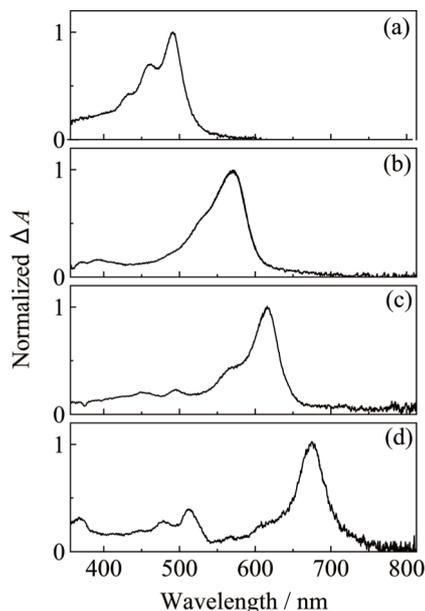


図 4 フェナントレン(a), クリセン(b), ピセン(c)およびフルミネン(d)のクロロホルム溶液に 308 nm レーザー光照射後、100 ns 後に観測された過渡吸収スペクトル。

観測された過渡吸収スペクトルは、酸素消光を受けたため、それぞれのフェナセンの三重項による吸収である事が判った。三重項の吸収極大波長 ( $\lambda_{\text{max}}^{T-T}$ ) を表 1 に掲げた。 $n$  の増加に伴い三重項吸収極大波長は長波長シフトする事がわかった。

フェナセンの電子スペクトルを系統的に解析することにより、ベンゼン環数  $n$  に対し、 $E_S$  および  $E_T$  のプロットを図 5 に、また三重項の吸収極大 ( $\lambda_{\text{max}}^{T-T}$ ) のプロットを図 6 に示す。プロットは  $n$  に対して直線を示すことから、 $E_S$ 、 $E_T$  および  $\lambda_{\text{max}}^{T-T}$  はそれぞれ式 (2)-(4) で表される。

$$E_S = -2.6n + 89.1 \quad (\text{kcal mol}^{-1}) \quad (2)$$

$$E_T = -1.8n + 66.2 \quad (\text{kcal mol}^{-1}) \quad (3)$$

$$\lambda_{\text{max}}^{T-T} = 60n + 318 \quad (\text{nm}) \quad (4)$$

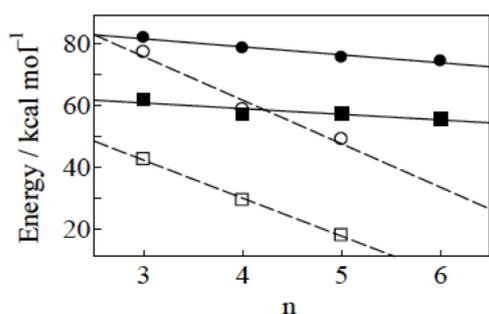


図5 フェナセンの  $n$  に対する  $E_s$  (●) および  $E_T$  (■) のプロット。○および□はアセンの  $E_s$  および  $E_T$  のプロット。アセンのデータは S. L. Murov, I. Carmichael, G. L. Hug, Handbook of Photochemistry, 2nd ed.; Marcel Dekker: New York, 1993 から引用した。

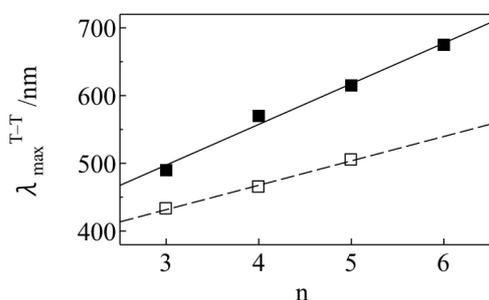


図6 フェナセン(■)およびアセン(□)の  $n$  に対する  $\lambda_{\max}^{T-T}$  のプロット。アセンのデータは S. L. Murov, I. Carmichael, G. L. Hug, Handbook of Photochemistry, 2nd ed.; Marcel Dekker: New York, 1993 から引用した。

図5のフェナセンのプロットの傾きがアセンの傾きより小さいことから、ベンゼン環の数があっても大きなHOMO-LUMOギャップをもち、半導体デバイスとしての有用性が大きいことが判る。また、図6のフェナセンの  $\lambda_{\max}^{T-T}$  は、 $n$  が7より大きくなると、近赤外領域に吸収を有することが予想される。光物理パラメータを予測できる式(2)-(4)は、今後の高次フェナセンの分子設計に役立つと期待される。

## 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 22 件)

1. H. Okamoto, T. Takane, S. Gohda, Y. Kubozono, K. Sato, M. Yamaji, and K. Satake, Efficient Synthetic Photocyclization for Phenacenes Using a Continuous Flow Reactor, *Chem. Lett.*, in press. (査読有)
2. V. Vendrell-Criado, G. M. Rodriguez-Muniz, M. Yamaji, V. Lhiaubet-Vallet, M. C. Cuquerella and M. A. Miranda, Two-Photon Chemistry from Upper Triplet States of Thymine, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 16714-16719 (2013). (査読有)

3. T. Itoh, M. Yamaji and H. Okamoto,  $S_2$  Fluorescence from picene vapor, *Chem. Phys. Lett.*, **570**, 26-28 (2013). (査読有)
4. M. Yamaji and M. Kida, Photothermal Tautomerization of a UV Sunscreen (4-tert-Butyl-4'-methoxydibenzoylmethane) in Acetonitrile Studied by Steady-State and Laser Flash Photolysis, *J. Phys. Chem. A*, 2013, **117**, 1946-1951. (査読有)
5. M. Yamaji, H. Maeda, K. Minamida, T. Maeda, K. Asai, G.-I. Konishi and K. Mizuno, Emission and transient absorption measurements of substitution effects of C-C triple bonds on relaxation processes of the fluorescent state of naphthalenes, *Res. Chem. Intermed.*, 2013, **39**, 321-345. (査読有)
6. A. Kobayashi, M. Yamaji, S. Nakajima, K. Akiyama, S. Tero-Kubota, S. Kato and Y. Nakamura, Photochemical behaviors of a tethered 1,3-diketone derivative studied by transient absorption and time-resolved EPR measurements, *Chem. Phys. Lett.*, 2013, **555**, 101-105. (査読有)
7. T. Itoh, M. Yamaji and H. Okamoto,  $S_2$  fluorescence from picene vapor, *Chem. Phys. Lett.*, 2013, **570**, 26-28. (査読有)
8. T. Hirano, T. Nakagawa, A. Kodaka, S. Maki, H. Niwa and M. Yamaji, 5-[4-(Dimethylamino)phenyl]-2-benzamidopyrazines: fluorescent dyes based on Cypridina oxyluciferin, *Res. Chem. Intermed.*, 2013, **39**, 233-245. (査読有)
9. H. Okamoto, M. Yamaji, S. Gohda, K. Sato, H. Sugino and K. Satake, Photochemical synthesis and electronic spectra of fulminene ([6]phenacene), *Res. Chem. Intermed.*, 2013, **39**, 147-159. (査読有)
10. M. Yamaji, H. Maeda, Y. Nanai and K. Mizuno, Substitution Effects of C-C Triple Bonds on Deactivation Processes from the Fluorescent State of Pyrene Studied by Emission and Transient Absorption Measurements, *ISRN Physical Chemistry*, 2012, **2012**, 7. (査読有)
11. M. Yamaji, H. Maeda, Y. Nanai and K. Mizuno, Substitution effects of C≡C triple bonds on the fluorescent properties of perylenes studied by emission and transient absorption measurements, *Chem. Phys. Lett.*, 2012, **536**, 72-76. (査読有)
12. N. Komura, H. Goto, X. He, H. Mitamura, R. Eguchi, Y. Kaji, H. Okamoto, Y. Sugawara, S. Gohda, K. Sato and Y. Kubozono, Characteristics of [6]phenacene thin film field-effect transistor, *Appl. Phys. Lett.*, 2012, **101**, 083301/083301-083301/083304. (査読有)
13. H. Okamoto, M. Yamaji, S. Gohda, Y. Kubozono, N. Komura, K. Sato, H. Sugino and K. Satake, Facile Synthesis of Picene from 1,2-Di(1-naphthyl)ethane by 9-Fluorenone-Sensitized Photolysis, *Org. Lett.*, 2011, **13**, 2758-2761. (査読有)

14. M. Marin, V. Lhiaubet-Vallet, C. Paris, M. Yamaji and M. A. Miranda, Photochemical and photophysical properties of dibenzoylmethane derivatives within protein, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2011, **10**, 1474-1479. (査読有)

15. H. Okamoto, M. Yamaji, S. Gohda, Y. Kubozono, N. Komura, K. Sato, H. Sugino and K. Satake, Facile Synthesis of Picene from 1,2-Di(1-naphthyl)ethane by 9-Fluorenone-Sensitized Photolysis, *Org. Lett.*, 2011, **13**, 2758-2761. (査読有)

16. Y. Kubozono, H. Mitamura, X.-S. Lee, X.-X. He, Y. Yamanari, Y. Takahashi, Y. Suzuki, Y. Kaji, R. Eguchi, K. Akaike, T. Kambe, H. Okamoto, A. Fujiwara, T. Kato, T.-I. Kosugi and H. Aoki, Metal-intercalated aromatic hydrocarbons: a new class of carbon-based superconductors, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 16476-16493. (査読有)

17. Y. Kubozono, T. Kambe, H. Okamoto and A. Fujiwara, Development of new aromatic molecule superconductors, *Fain Kemikaru*, 2011, **40**, 5-13. (査読有)

その他 5 件

[学会発表] (計 11 件)

1) H. Okamoto, M. Yamaji, S. Gohda, Y. Kubozono and K. Satake, Photochemical Synthesis of [n]Phenacenes: 9-Fluorenone Sensitized Photocyclization of 1,2-Diarylethane, 2013 Korea-Japan Frontier Photoscience, Seoul (Korea), November 25 (2013) 招待講演

2) 山路 稔・中島 悟・秋山公男・手老省三・加藤真一郎・中村洋介、過渡吸収と時間分解 EPR 測定による 1, 3-ジケトン化合物の分子構造と光化学的性質の研究、2013 光化学討論会、2013 年 9 月 12 日。

3) Mallory 環化によるフェナセンの合成：光ファイバマイクロリアクターを用いる合成の効率化、岡本秀毅・郷田 慎・柴田明菜・佐藤かおり・山路 稔・佐竹恭介、2013 光化学討論会(松山)、2013 年 9 月 12 日。

4) M. Yamaji and H. Okamoto, Photochemical synthesis and properties of [n]phenacenes, 7th Asian Photochemistry Conference, November 12, Osaka (Japan), 2012.

5) M. Yamaji, H. Maeda and K. Mizuno, Substituent Effects of C-C Triple Bond on Deactivation Processes of Fluorescence States of Naphthalene, Pyrene and Perylene Derivatives, 2nd International Conference on Element Innovation, October 19, Kiryu (Japan), (2012).

6) M. Yamaji, Photochemical Synthesis for Organic Semi- and Superconductors: Synthesis and Electronic Spectra of Fulminene ([6]Phenacene), 1st International Conference on Element Innovation, December 9, Kiryu (Japan), (2011).

7) 光化学反応によるフルミネン ([6]フェナ

セン) の合成および電子スペクトル、岡本秀毅・山路 稔・郷田 慎・佐藤かおり・杉野久子・佐竹恭介、2012 基礎有機討論会(京都)、2012 年 9 月 20 日。

8) UV サンスクリーンの光熱異性化過程の速度論的研究、木田 真由美・山路 稔、2012 光化学討論会(東京)、2012 年 9 月 13 日。

9) 高励起三重項の光化学 (その 3) 二段階二色レーザー光分解法による芳香族カルボニル化合物の高励起三重項状態の  $\alpha$  結合解離過程、山路 稔・蔡 喜臣・坂本 雅典・藤塚 守・真嶋 哲朗、2012 光化学討論会(東京)、2012 年 9 月 13 日。

その他 2 件

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称：カルボニルフェナセン化合物、有機発光材料、有機半導体材料、及びカルボニルフェナセン化合物の製造方法

発明者：山路 稔

権利者：群馬大学

種類：特許

番号：特許願 2014-056846

出願年月日：平成 26 年 3 月 19 日

国内外の別：国内

名称：光重合開始剤

発明者：山路 稔

権利者：群馬大学

種類：特許

番号：特許願 2013-191161

出願年月日：平成 25 年 9 月 13 日

国内外の別：国内

[その他]

ホームページ等

<http://photochem.chem-bio.st.gunma-u.ac.jp/~yamaji/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山路 稔 (YAMAJI MINORU)

群馬大学・理工学研究院・准教授

研究者番号：20220361

(2) 研究分担者

岡本秀毅 (OKAMOTO HIDEKI)

岡山大学・自然科学研究科・准教授

研究者番号：30204043

(3) 連携研究者

久保園芳博 (KUBOZONO YOSHIHIRO)

岡山大学・自然科学研究科・教授

研究者番号：80221935