

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 3月31日現在

機関番号：32612

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23655090

研究課題名（和文）トランジスタ特性を持つ可溶性グラフェン類の革新的合成法創成への挑戦

研究課題名（英文）Development of Novel Synthetic Methods of Soluble Graphene Derivatives Having Transistor Performance

研究代表者

垣内 史敏 (KAKIUCHI FUMITOSHI)

慶應義塾大学・理工学部・教授

研究者番号：70252591

研究成果の概要（和文）：本研究では、芳香族ケトン類の不活性炭素－水素結合や炭素－酸素結合、炭素－窒素結合（不活性炭素結合と略称する）切断を経る

複数のアリール基を芳香環に導入する手法を利用した多環式芳香族炭化水素の短工程合成法の開発と、それら生成物の有機電子材料への利用を目指して検討を行った。具体的には（1）アセトフェノン類のオルト位不活性炭素結合のマルチアリール化反応とアセチル基の変換によるベンゼン環の構築、（2）マルチアリール化を利用したグラフェンの部分骨格をもつ多環式芳香族炭化水素の短工程合成法の開発との開発、（3）多環式芳香族炭化水素の有機電界効果トランジスタとしての性能評価について検討した。

研究成果の概要（英文）： We have studied development of short syntheses of polycyclic aromatic hydrocarbons using coupling of aromatic ketones and arylboronates via carbon-hydrogen, carbon-oxygen, and carbon-nitrogen bond cleavages and have examined applications of these polycyclic aromatic hydrocarbons to organic field effect transistors (OFETs). We have examined the following subjects: 1) development of multi-arylation of acetophenones via unreactive carbon bond cleavage and construction of benzene ring by transformation of acetyl groups; 2) development of new methods of short synthesis of polycyclic aromatic hydrocarbons having graphene frameworks by our multi-arylation protocols; 3) measurements of OFET performance of the synthesized polycyclic aromatic hydrocarbons.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

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：C-H活性化、有機トランジスタ、アリール化、グラフェン類、オリゴアセン類
 アリールボロン酸エステル、芳香族ケトン、遷移金属錯体触媒

1. 研究開始当初の背景

単層グラフェンが2004年にグラファイトから剥離法により単離できることが報告され、それらが極めて高い電子移動度 ($1 \times 10^4 - 2 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) を示すことが明らかにされている。この化合物のこのように高い導電性のため、有機導電性材料への利用に興味を持たれている。

単層構造のグラフェンは、グラファイトから剥離した化合物を酸化することによりグラフェンオキシドに変換し、アルコールやエポキシドなどの含酸素化合物を用いて層を分離させた後、還元することにより合成することが可能である。この方法はグラフェンを簡便に得るために有用であるが、合成した化合物の構造の均一性が低いこと、また溶媒へ

の溶解度の向上を目指した修飾型グラフェンの合成を行うことが極めて困難である等の解決すべき問題点がある。また、グラファイトの骨格は全て炭素から形成されているため、既存の方法で合成できる化合物はホモグラフェンに限られ、ヘテログラフェンを合成することはできない。

また、単層構造のグラフェンは、均一な構造をもたないため、均一な物性をもつ有機電子材料として利用する事は困難であると考えられる。そこで、小分子から設計通りに π 共役を拡張させることにより、芳香環が多数縮合した多環式芳香族炭化水素を合成することが可能になれば、高い電荷移動度をもち、かつ均一な性質をもつ有機半導体材料として利用することが可能になる、という発想に至った。特に、有機電界効果トランジスタ(OFET)としての利用への展開が期待できると考えて研究に着手した。

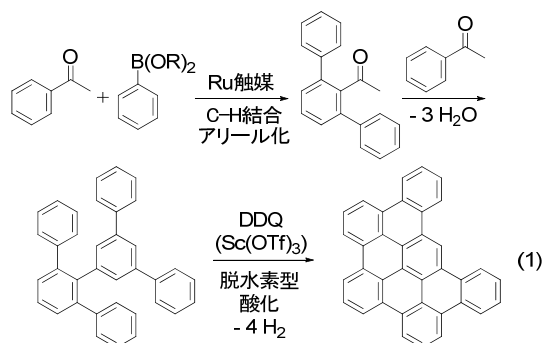
2. 研究の目的

本研究では、芳香族ケトンのオルト位炭素-水素結合や炭素-酸素結合、炭素-窒素結合の切断を経る芳香族ボロン酸エステル類とのカップリング反応により、芳香環に複数のアリール基を一段階で導入する方法の開発を目指して検討した。また、この方法で合成した化合物の変換を行うことにより、短工程で多環式芳香族炭化水素を合成する手法の開発を目指して検討した。特に、グラフェンの部分構造をもつ化合物を短工程で合成する手法の開発を目指した。このようにして開発した手法を用いて合成した化合物の有機電界効果トランジスタ特性を測定し、化合物の構造を物性の相関についての知見を得ることを目指して検討を行った。

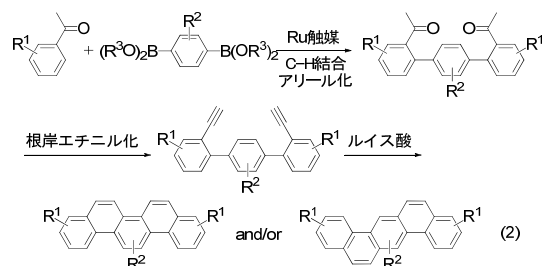
3. 研究の方法

研究課題 1 [アセトフェノン類のオルト位不活性炭素結合のマルチアリール化反応とアセチル基の変換によるベンゼン環の構築]

作業仮説として、アセチル基をもつ芳香族ケトンのアリール化を行った後、アセチル基の脱水三量化を経て新たなベンゼン環を構築し、 π 共役系を伸長させることを計画した(式1)。

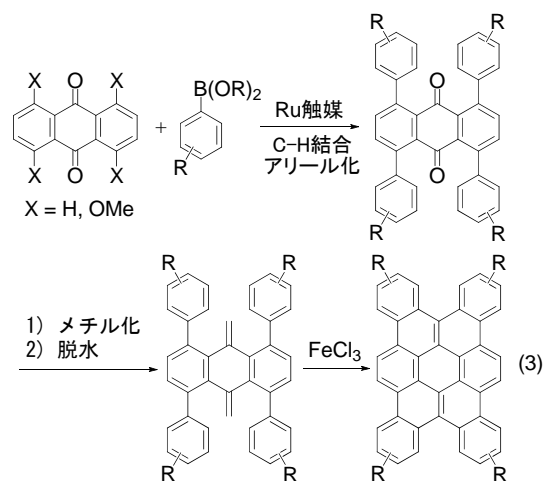


アセチル基の変換を利用する芳香環構築の方法として、炭素-水素結合のアリール化、アセチル基のエチニル基への変換、それに続くFriedel-Crafts型の分子内環化を利用することを計画した(式2)。この方法を利用することにより、芳香環が直線的に縮合した多環式芳香族炭化水素を合成することを計画した。



研究課題 2 [マルチアリール化を利用したグラフェンの部分骨格をもつ多環式芳香族炭化水素の短工程合成法の開発との開発]

芳香環の伸長方法として、アセチル基の縮合を利用する方法から、カルボニル基のメチレン化とそれに続く脱水型酸化を経てベンゼン環を連結する方法を計画した(式3)。



同様の反応を原料にペンタセンキノンを用いて行うことにより、芳香環がより高度に縮合した多環式芳香族炭化水素の合成を計画した。

研究課題 3 [多環式芳香族炭化水素の有機電界効果トランジスタとしての性能評価]

課題1と2の検討で合成した化合物は、芳香環上にアルキル基などの置換基を導入しており、有機溶媒への溶解性の向上を図っている。この化合物をボトムコンタクト型のFET素子上にスピコート法で製膜し、その

素子をもつトランジスタ特性の評価を行った。

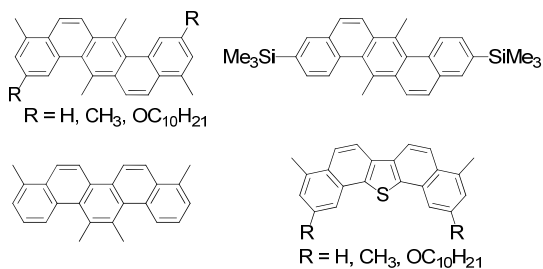
また、合成の途上で得られるケトン型の化合物に関しても OFET 特性の測定を行った。

4. 研究成果

研究課題 1

アリール化反応は良好に進行したが、アセチル基の交差三量化によるベンゼン環の構築過程は、反応条件を様々変更して検討したが、進行させることができなかった。アセトフェノンの三量化反応は良好に進行し、ベンゼン環構築を行うことが確認できた。このことから、本反応が進行しなかった主な原因の一つとして、2,6 位にアリール基をもつアセトフェノンの場合には立体的に込み合いが大きいため、アルドール反応が極めて困難になったことが考えられる。研究期間を考慮し、式 1 の方法での芳香環構築の開発を取りやめ、式 2 に示した様式での芳香環連結を検討した。

様々なアセトフェノン類とアリールジボロン酸エステルとのカップリングによりターアリアルを合成した。また、チオフェン 2,5-ジボロン酸エステルを用いた場合には、チオフェン環をもつターアリアル型の化合物が得られた。これら化合物中のアセチル基の変換、分子内環化反応を行うことにより、5 つの芳香環がジグザグ状に縮合したジベンゾアントラセン類やピセン類の合成を簡便に行う手法を開発できた。

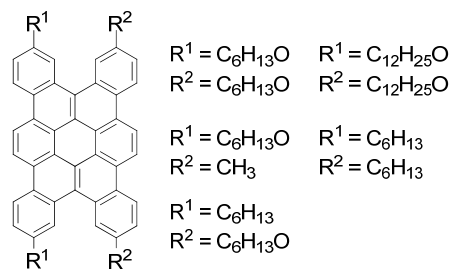


研究課題 2

基質としてアントラキノンおよびその誘導体を用いて、ケトンオルト位の 4 カ所にアリール基の導入を行った。炭素-水素結合のアリール化ならびに炭素-酸素結合のアリール化とも計画通りに進行した。これらの方法で合成したテトラアリールアントラキノンのカルボニル基のメチル化、それに続く脱水を経てメチリデンへと変換したのち、FeCl₃ による脱水素型酸化を行うことにより芳香環を連結したテトラベンゾ[a,d,j,m]コロネンを合成することができた。

本手法を用いて、パラ位に置換基をもつアリールボロン酸エステルとのカップリング

を行った場合には、既存の方法では合成に多段階を要する 1,8,11,18 位に置換基をもつ誘導体が、入手容易な化合物から数工程で合成することができた。また、炭素-水素結合と炭素-酸素結合の反応性の違いを利用することにより、異なるアリール基の導入も可能であった。この方法を用いれば、非対称型のテトラベンゾ[a,d,j,m]コロネンを効率的に合成することが可能であった。



研究課題 3

課題 1 と 2 で合成した化合物の OFET 特性の測定を行った。ジベンゾアントラセン類とピセン類について、楕円金電極上にスピノコート法により製膜した素子を用いて、OFET 特性の測定を行った。測定した化合物のうちいくつかは、製膜段階でグレインの成長が起ってしまい極めて低い特性を示すのみであった。一方、トリメチルシリル基をもつジベンゾアントラセンは、電荷移動 μ が $3.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であり、on/off 比が 10^7 、閾値電圧が 0 V であった。これらの物性は、実用的なレベルにははるかにおよびないものの、スピノコート法で製膜した場合でも中程度の電荷移動度を示す材料であることが分かった。

テトラベンゾ[a,d,j,m]コロネン型の化合物の物性については、対応する化合物の合成に時間がかかったため OFET 測定まで行うには至らなかった。今後、これら化合物がもつ OFET 特性を測定することにより、新規な有機電子材料としての可能性について検討する必要がある。

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 5 件)

- 1) Substituent Effects on Stoichiometric and Catalytic Cleavage of Carbon-Nitrogen Bonds in Aniline Derivatives by Ruthenium-Phosphine Complexes, T. Koreeda, T. Kochi, F. Kakiuchi, *Organometallics* **32**(2), 682-690 (2013). 査読有

- 2) Catalytic Electrochemical C–H Iodination and One-Pot Arylation by ON/OFF Switching of Electric Current, H. Aiso, T. Kochi, H. Mutsutani, T. Tanabe, S. Nishiyama, F. Kakiuchi, *J. Org. Chem.* **77**(17), 7718-7724 (2012). 査読有
- 3) Short Synthesis of Alkyl-Substituted Acenes Using Carbonyl-Directed C-H and C-O Functionalization, D. Matsuura, K. Kitazawa, S. Terai, T. Kochi, Y. Ie, M. Nitani, Y. Aso, F. Kakiuchi, *Org. Lett.* **14**(15), 3882-3885 (2012). 査読有
- 4) Ruthenium-Catalyzed Acylation of Arylpyridines with Acyl Chlorides via ortho-Selective C-H Bond Cleavage, T. Kochi, A. Tazawa, K. Honda, and F. Kakiuchi, *Chem. Lett.*, **40**(9), 1018-1020 (2011). 査読有
- 5) Ruthenium-Catalyzed Arylation of Fluorinated Aromatic Ketones via ortho-Selective Carbon-Fluorine Bond Cleavage, K. Kawamoto, T. Kochi, M. Sato, E. Mizushima, F. Kakiuchi, *Tetrahedron Lett.*, **52**(44), 5888-5890 (2011). 査読有

[学会発表] (計 23 件)

- 1) 2013 年 3 月 23 日
発表者：垣内史敏
会議名：日加国際交流シンポジウム：次世代の遷移金属触媒・合成反応プロセス（立命館大学びわこ・くさつキャンパス、草津、滋賀）
講演題目：Catalytic Arylations of Aromatic Compounds via Unreactive Bond Cleavage and Its Applications
- 2) 2013 年 3 月 23 日
発表者：是枝徹郎、河内卓彌、垣内史敏
会議名：日本化学会第 93 春季年会立命館大学びわこ・くさつキャンパス、草津、滋賀）
講演題目：ルテニウム触媒による *o*-アシルアニリン類の炭素–窒素結合切断を経る脱アミノ化反応およびアルキル化反応
- 3) 2013 年 3 月 23 日
発表者：小関祐太、河内卓彌、垣内史敏
会議名：日本化学会第 93 春季年会立命館大学びわこ・くさつキャンパス、草津、滋賀）
講演題目：アリーールボロン酸エステルを用いたルテニウム触媒による炭素–水素結合切断を経る芳香族ニトリルのアリーール化反応
- 4) 2013 年 3 月 23 日
発表者：寺井誠也、北澤謙太郎、河内卓彌、垣内史敏
会議名：日本化学会第 93 春季年会立命館大学びわこ・くさつキャンパス、草津、滋賀）
講演題目：芳香族炭素–水素結合および炭素–酸素結合の触媒的アリーール化反応を用いたテトラベンゾコロネン誘導体の効率的合成
- 5) 2013 年 3 月 23 日
発表者：秋葉奈々、河内卓彌、垣内史敏
会議名：日本化学会第 93 春季年会立命館大学びわこ・くさつキャンパス、草津、滋賀）
講演題目：ルテニウム触媒による炭素–酸素または窒素結合の選択的切断を経る芳香族ケトンのモノアルケニル化反応
- 6) 2012 年 9 月 14 日
発表者：小関祐太、河内卓彌、垣内史敏
会議名：第 59 回有機金属化学討論会（吹田、大阪）
講演題目：ルテニウム触媒を用いたアリーールボロン酸エステルによる芳香族ニトリルの位置選択的アリーール化反応
- 7) 2012 年 9 月 14 日
発表者：荻原陽平、河内卓彌、垣内史敏
会議名：第 59 回有機金属化学討論会（吹田、大阪）
講演題目：ルテニウム触媒を用いたアリーールピリジン類とアルケニルエステルのカップリング反応に関する反応機構の考察
- 8) 2012 年 9 月 4 日
発表者：荻原陽平、河内卓彌、垣内史敏
会議名：the XXV International Conference on Organometallic Chemistry (XXV ICOMC) (Lisbon, Portugal)
講演題目：Mechanistic Investigations of Ru(cod)(cot)-Catalyzed Alkenylation of Aromatic C–H Bonds Using Alkenyl Ester
- 9) 2012 年 7 月 6 日
発表者：垣内史敏
会議名：理研シンポジウム 第 7 回有機合成化学のフロンティア（理化学研究所、和光、埼玉）（招待講演）
講演題目：不活性炭素–ヘテロ原子結合を利用した合成反応の開発

- 2012年3月9日
 発表者：垣内史敏
 会議名：International Green Catalysis Symposium: Advanced Spring School on Green Catalysis (Rennes 1 University, Rennes, France) (招待講演)
 講演題目：Catalytic C-H Functionalization of Aromatic Ketones and Its Applications
- 10) 2012年3月5日
 発表者：垣内史敏
 会議名：Faculty Lecture at Ecole Normal de Paris (Paris, France) (招待講演)
 講演題目：Ruthenium-catalyzed Cross-couplings of Aromatic Ketones with Organoboronates via Unreactive Carbon-heteroatom Bonds Cleavage
- 11) 2011年11月23日
 発表者：垣内史敏
 会議名：10th Internal Symposium of Organic Reactions (横浜、神奈川) (招待講演)
 講演題目：Ruthenium-Catalyzed Arylation of sp³ C-H Bonds in Alkyl Ethers with Triarylboroxines via Dehydroalkoxylation
- 12) 2011年11月17日
 発表者：垣内史敏
 会議名：第8回触媒相模セミナー(綾瀬、神奈川) (招待講演)
 講演題目：不活性炭素結合を利用した触媒反応の開発と利用
- 13) 2011年10月31日
 発表者：垣内史敏
 会議名：Green Chemistry Forum (Okayama, Okayama) (招待講演) 講演題目：炭素-水素結合を利用した触媒的官能基導入法の開発
- 14) 2011年9月6日
 発表者：垣内史敏
 会議名：14th Asian Chemical Congress (Bangkok, Thailand) (招待講演)
 講演題目：Catalytic C-H Arylation of Aromatic Ketones with Arylboronates and Its Applications
- 15) 2011年8月31日
 発表者：垣内史敏
 会議名：第28回有機合成化学セミナー(山形県天童市) (招待講演)
 講演題目：不活性炭素-水素結合切断を経る触媒的官能基導入法の開発と利用
- 〔図書〕(計5件)
- 1) 触媒調製ハンドブック「C-H結合活性化反応」第4編、第10章(pp 375-381)、垣内史敏、ネヌ・ティエ・エス、2011年.
- 2) C S Jカレントレビュー05 不活性結合・不活性分子の活性化「sp²炭素-水素結合のアルキル化」Part 2、第1章(pp 40-49)、垣内史敏、化学同人、2011年.
- 3) C S Jカレントレビュー05 不活性結合・不活性分子の活性化「C-H活性化研究の流れ、研究の歴史」Part 1、第2章(pp 10-19)、茶谷直人、垣内史敏、化学同人、2011年.
- 4) 「新展開を見せるC-H活性化研究」垣内史敏、化学、**66**(3)、24-29 (2011).
- 5) 「クロスカップリングで何がどう変わる」垣内史敏、Ohm Bulletin、**47**(春号)、2-4 (2011).
6. 研究組織
 (1) 研究代表者
 垣内史敏 (KAKIUCHI FUMITOSHI)
 慶應義塾大学・理工学部・教授
 研究者番号：70252591
- (2) 研究分担者
 なし
- (3) 連携研究者
 なし