

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410209

研究課題名(和文) 新規な含窒素複素環化合物を活用した有機エレクトロニクス及び機能の創出研究

研究課題名(英文) Researches for organic electronics and functions based on novel nitrogen-containing heterocyclic compounds

研究代表者

西田 純一 (Nishida, Jun-ichi)

兵庫県立大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70334521

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：窒素原子が導入された有機共役系化合物は、優れた電子供与性及び受容性を有する。本研究では、イミドやカルバゾール、ジアザボロール環等を含んだ新規な含窒素複素環化合物を合成し、分子構造、酸化還元特性、発光特性、キャリア輸送特性について検討した。トリフルオロメチルフェニル基を導入することで分子内電荷移動型の高発光性化合物が開発できる。対称中心のない集合体からは摩擦発光等の特異な固体発光性が得られ、共役ユニットの拡張や二成分混合固体を作成することで発光色や寿命が変化することを明らかにした。ベンゾチアジアゾール環を含んだ新しいn-型半導体を合成し、電界効果トランジスタ(FET)や太陽電池に応用した。

研究成果の概要(英文)：Organic conjugated compounds based on nitrogen-containing heterocycles have good electron-donating and accepting properties. We synthesized novel nitrogen-containing heterocyclic compounds based on imide, carbazole and diazaborole units, and investigated their molecular structures, redox and optical properties, and carrier transporting properties. Introduction of a trifluoromethylphenyl group improved their photoluminescence (PL) efficiency and some of them afforded good intramolecular charge transfer emission. The trifluoromethylphenyl groups also played an important role to decide molecular arrangements in the solids. Compounds forming noncentrosymmetric arrangements showed clear triboluminescence (TL). Introduction of further conjugated units and preparation of mixed solids improved solid PL and TL properties. New benzothiadiazole derivatives were prepared and applied to n-type semiconductors for field-effect transistors (FETs) and organic solar cells.

研究分野：有機合成化学

キーワード：構造・機能材料 分子性固体 誘電体物性 有機化学 超分子化学

1. 研究開始当初の背景

有機発光素子(OLED)、有機電界効果トランジスタ(OFET)、有機太陽電池等の有機デバイスを主軸とした有機エレクトロニクスの研究が注目されている。有機デバイスは、軽量化、安価な製造プロセス、フレキシブル化が容易、資源の制約が少ない等の利点を有しており、資源が少ない日本が最も力を注ぐべき研究の一つと考えられる。これらの有機エレクトロニクスを支えているのは有機化合物(特に π 電子化合物)であり、これらの基礎的な研究及び新規な化合物の創出が有機デバイスの将来発展に必要と考えられる。

このような背景の中、有機デバイスを志向した有機 π 電子化合物の分子設計に典型元素(B, N, O, S, P, Se等)を巧みに利用した研究が国内外で進められている。窒素原子を含む化合物では、縮環型の構造を有する安定なp-型半導体[JACS., 2007, 129, 9125]や、ピラジンが挿入された電子輸送性のn-型半導体[Adv. Mater., 2011, 23, 1535]が代表的な成功例であると言える。しかしながら、含窒素複素環の新規骨格は尽きることがなく、また代表的なn-型半導体であるフラーレン(C_{60})に匹敵する性能を有するn-型半導体は現状では開発されていない。本研究では、 C_{60} を超える含窒素n-型半導体の開発や、窒素や他の典型元素を活用した新しい π 電子構造を有する化合物の創出を行うことを目指して研究を計画した。

2. 研究の目的

C-C結合形成反応を利用した炭素化合物の骨格形成の研究と相補的に、典型元素を土台とした縮合反応によって新規な π 電子骨格を創出することができる。本研究では、アミン系縮合剤の優れた反応性を利用して新規な含窒素複素環化合物の創出を行った。窒素原子を含んだ π 共役系は強い電子供与性または受容性を示し、分極構造に由来した独自の分

子間相互作用を与える。これらの化合物の基礎物性を検討し、さらに長所を生かした有機デバイスの作製を行った。特に、C=N二重結合を含んだ強力な電子受容性を有する化合物の開発。水素結合で集合体を形成する有機半導体の開発。アミン試薬とホウ素やリン等の他の典型元素試薬との縮合反応を利用した新規骨格を有する化合物の合成。強い分子内電荷移動発光を与えるドナーアクセプター型化合物の開発等を研究の中心指針として合成研究を計画した。

3. 研究の方法

アミン系試薬や含窒素複素環が示す特徴のある反応を生かして、新規な化合物を合成し、分光学的な測定や酸化還元電位測定(CV)を含めた基礎溶液物性の検討を行った。単結晶が得られた化合物はX線構造解析を行い、分子配列情報と固体発光物性との相関について検討した。さらに得られた化合物のOFETデバイスを作製して薄膜でのキャリア移動度評価を行い、さらに薄膜太陽電池の作製を行った。

4. 研究成果

様々な含窒素複素環の合成研究を行い、電気化学的及び光化学的な性質について調査した。イミド化合物の研究において大きな研究成果が得られている。

これまでにトリフルオロメチルフェニル(CF_3Ph)基を持つフタルイミド化合物が、力学的な刺激に際して発光を示すトリボルミネセンス(TL)特性を与えることを報告している。本研究では、これらの化合物のフタルイミド部分にオリゴチオフェン等の共役ユニットを導入したドナーアクセプター型の化合物がそれらの性質を大きく飛躍させることができることを発見することができた。

共役系を導入することで化合物の発光特性を強くすることができ、さらに発光色も制

御することができる。π 共役ユニットとして様々な芳香環の導入を行うことができる。ベンゼン系の置換基や縮環構造のナフタレン置換基の導入を行った場合、摩擦発光の発光特性が大きく強まることを発見している [J. Org. Chem., **2016**, *81*, 433]。芳香環として、フランやセレノフェン等の導入も行い、環のサイズによって固体発光特性が大きく変化することを見出している。

イミド化合物以外の含窒素複素環についても検討を行った。カルバゾールを含む化合物においても、CF₃Ph 基を導入することで対称中心のない分子配列が得られることを見出している。これらのカルバゾール誘導体は TL 特性を示し、さらに燐光性の錯体を添加することで発光色が大きく変化することがわかった。カルバゾールの TL エネルギーがリン光性錯体にエネルギー移動することを確認した。またジアザボロールを含む化合物の研究においては、CF₃Ph 基等の電子求引性官能基を導入した化合物において固体発光効率が大きく向上することを見出している。ベンゾチアジアゾールを含む化合物では、擦じれた構造を有するベンゾチアジアゾール二量体が薄膜太陽電池の n-型半導体として有望に働くことを明らかにした。

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 8 件)

1) T. Kojima, I. Kawajiri, J. Nishida, C. Kitamura, H. Kurata, M. Tanaka, H. Ikeda, T. Kawase, 2,3-Diphenylphenanthro[9,10-*b*]furan Derivatives as New Blue Fluorophores, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, in press (2016). 査読有
DOI: 10.1246/bcsj.20160093

2) J. Nishida, H. Ohura, Y. Kita, H. Hasegawa, T. Kawase, N. Takada, H. Sato, Y. Sei, Y. Yamashita, Phthalimide Compounds Containing a

Trifluoromethylphenyl Group and Electron-Donating Aryl Groups: Color-Tuning and Enhancement of Triboluminescence, *J. Org. Chem.*, **81**(2), 433-441, (2016). 査読有
DOI: 10.1021/acs.joc.5b02191

3) T. Kawase, J. Nishida, π-Extended Pentalenes: The Revival of the Old Compound from New Standpoints, *Chem. Record*, **15**(6), 1045-1059, (2015). 査読有
DOI: 10.1002/tcr.201402093

4) H. Irie, J. Nishida, C. Kitamura, H. Kurata, T. Kawase, syn-Dicyclopenta[b,g]naphthalene-1,8-dione and its Tetracyanoquinodimethane Derivative: New Electron Acceptors Bearing a π-Extended Indacene Unit, *Chem. Lett.*, **44**(12), 1747-1749, (2015). 査読有
DOI: 10.1246/cl.150915

5) H. Ozoe, C. Kitamura, H. Kurata, J. Nishida, T. Kawase, Acenaphtho[1,2-*j*]fluoranthene-4,5-dicarboximides: A New Monoimide Showing Self-aggregation in Chloroform, *Chem. Lett.*, **43**(9), 1467-1469, (2014). 査読有
DOI: 10.1246/cl.140445

6) A. Wada, J. Nishida, M. Maitani, Y. Wada, Y. Yamashita, Dye-sensitized Solar Cells Based on 1,3-Dithiol-2-ylidene Derivatives: Substituent and π-Spacer Effects on the Efficiency, *Chem. Lett.*, **43**(3), 296-298, (2014). 査読有
DOI: 10.1246/cl.130931

7) S. Ito, Y. Ueta, T. T. T. Ngo, M. Kobayashi, D. Hashizume, J. Nishida, Y. Yamashita, K. Mikami Direct Arylations for Study of the Air-Stable P-Heterocyclic Biradical: From Wide Electronic

Tuning to Characterization of the Localized Radicalic Electrons, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**(46), 17610-17616, (2013). 査読有

DOI: 10.1021/ja409625x

8) 西田 純一, 山下 敬郎, トリボルミネッセンス材料の開発 —物理的刺激で光る有機 π 共役系化合物の合成と評価—, *Electrochemistry*, 特集: 有機 π 共役材料の開発と有機エレクトロニクスへの展開, **81**(4), 282-287, (2013). 査読有

[学会発表](計 34 件)

招待講演 (3 件)

1) Jun-ichi Nishida, Tatsuya Tabata, Yasukazu Hirao, Takeshi Kawase, Synthesis and Properties of Thienoquinoid and Bisquinoid derivatives with a 3,3'-Bithiophenyl Unit, The 12th International Symposium on Organic Reaction (**ISOR12**), April 22-23, 2016, 京都テルサ (京都府京都市南区)

2) Jun-ichi Nishida, Yoshiro Yamashita, Triboluminescence and functional properties of trifluoromethylphenyl substituted phthalimides and heterocyclic compounds, 日本化学会第 94 回春季年会 Asian International Symposium - Organic Crystals, March 27-30, 2014, 名古屋大学東山キャンパス (愛知県名古屋市千種区不老町)

3) Jun-ichi Nishida, Triboluminescence of Oligothiénylphthalimide Derivatives: Tuning of Emission Color and Elucidation of Charge-Transfer Mechanism, The 11th International Symposium on Organic Reaction (**ISOR11**), November 20-21, 2013, 台北市 (台湾)

国際学会発表 (3 件)

1) Jun-ichi Nishida, Triboluminescence and functional properties of trifluoromethylphenyl substituted phthalimide derivatives, December 15-20, 2015, 環太平洋国際化学会議 (**PACIFICHEM 2015**), ホノルル市 (アメリカ合衆国ハワイ州)

2) Jun-ichi Nishida, Takeshi Kawase, Synthesis of condensed polycyclic compounds based on an acenaphthylene unit, December 15-20, 2015, 環太平洋国際化学会議 (**PACIFICHEM 2015**), ホノルル市 (アメリカ合衆国ハワイ州)

3) Matsuura Kazuma, Jun-ichi Nishida, Takeshi Kawase, Synthesis of polycyclic compounds based on an acenaphthylene unit, International Symposium on the Synthesis and Application of Curved Organic π -Molecules and Materials (**CURO π**), October 19-21, 2014, 京都大学宇治キャンパス (京都府宇治市)

国内一般講演 口頭発表 (8 件)

1) 山本祐真・河尻育美・西田純一・川瀬 毅、アセナフチレン-5,6-ジカルボキシイミドのパラジウム (II) 触媒による直接 C-H アリール化、日本化学会第 96 春季年会、2016 年 3 月 24-27 日、同志社大学京田辺キャンパス (京都府京田辺市)

2) 田畑達也・西田純一・川瀬 毅、チエノキノイド及び 3,3'-ピチエニル型ビスキノイド誘導体の合成と性質、日本化学会第 96 春季年会、2016 年 3 月 24-27 日、同志社大学京田辺キャンパス (京都府京田辺市)

3) 喜多泰之・西田純一・西田翔大・池田 浩・川瀬 毅、二種類のフタルイミド化合物を含んだ混合固体からの遅延発光挙動、日本化学会第 96 春季年会、2016 年 3 月 24-27 日、同志社大学京田辺キャンパス (京都府京田辺市)

4) 河尻育美・長原将也・西田純一・北村千寿・川瀬 毅、アセナフチレン-5,6-ジカルボキシイミドを用いた π 拡張されたイミド類合成、第 26 回基礎有機化学討論会、2015 年 9 月 24-26 日、愛媛大学城北キャンパス・松山大学文京キャンパス (愛媛県松山市文京町)

5) 長原将也・西田純一・北村千寿・川瀬 毅、ベンゾ[k]フルオランテン-3,4-ジカルボキシイミドの合成と構造、日本化学会第 95 春季年会、2015 年 3 月 26-29 日、日本大学理工学

部船橋キャンパス（千葉県船橋市）

6) 松浦一馬・西田純一・川瀬 毅、アセナフチレン骨格を有する縮合多環化合物の合成、日本化学会第 95 春季年会、2015 年 3 月 26-29 日、日本大学理工学部船橋キャンパス（千葉県船橋市）

7) 西田純一・喜多泰之・大浦北斗・川瀬 毅・高田徳幸・佐藤寛泰・山下敬郎、チオフェン及び類縁複素環を導入したフタルイミド誘導体の摩擦発光性と刺激応答性、第 25 回基礎有機化学討論会、2014 年 9 月 7-9 日、東北大学川内キャンパス（宮城県仙台市）

8) 西田純一・長谷川弘侑・大浦北斗・高田徳幸・佐藤寛泰・山下敬郎、対称心なく配列したオリゴチエニルイミド誘導体に基づいた分子内電荷移動型トリボルミネセンス、第 24 回基礎有機化学討論会、2013 年 9 月 5-7 日、学習院大学目白キャンパス（東京都豊島区）

国内一般講演 ポスター発表（20 件）

1) Yoshiaki Fukuoka・Jun-ichi Nishida・Takeshi Kawase、Diels-Alder Reactions of Diacenaphtho[1,2-b:1',2'-d]thiophene with Quinones、日本化学会第 96 春季年会、2016 年 3 月 24-27 日、同志社大学京田辺キャンパス（京都府京田辺市）

2) Yu-suke Kimura・Takeshi Kawase・Jun-ichi Nishida、Synthesis and optical properties of tetrabenzofluorene derivatives having a spiro[4.4]nonane structure、日本化学会第 96 春季年会、2016 年 3 月 24-27 日、同志社大学京田辺キャンパス（京都府京田辺市）

3) Katsutoshi Ohta・Jun-ichi Nishida・Takeshi Kawase、Synthesis of π -extended compounds based on anthraquinone and 1,3-dithiol ring、日本化学会第 96 春季年会、2016 年 3 月 24-27 日、同志社大学京田辺キャンパス（京都府京田辺市）

4) Hiroyuki Ishikawa・Jun-ichi Nishida・Takeshi Kawase、Synthesis and properties of new imide derivatives derived from acenaphthenequinone-5,6-dicarboxylic imides、日本化学会第 96 春季年会、2016 年 3 月 24-27

日、同志社大学京田辺キャンパス（京都府京田辺市）

5) Ikumi Kawajiri・Jun-ichi Nishida・Takeshi Kawase、Synthesis and optical properties of highly polarized benzo[k]fluoranthene imide derivatives、日本化学会第 96 春季年会、2016 年 3 月 24-27 日、同志社大学京田辺キャンパス（京都府京田辺市）

6) 塩木瑠美・西田純一・川瀬 毅、アルドール縮合反応を利用した新規環状化合物の合成と性質、第 26 回基礎有機化学討論会、2015 年 9 月 24-26 日、愛媛大学城北キャンパス・松山大学文京キャンパス（愛媛県松山市文京町）

7) 喜多泰之・西田純一・大浦北斗・川瀬 毅・高田徳幸・山下敬郎、共役系を拡張したトリフルオロメチルフェニル置換フタルイミド誘導体の合成と固体物性、第 26 回基礎有機化学討論会、2015 年 9 月 24-26 日、愛媛大学城北キャンパス・松山大学文京キャンパス（愛媛県松山市文京町）

8) 伊藤孝晃・西田純一・川瀬 毅、ビスジベンゾトロピリウム型ジカチオン誘導体及び関連化合物の合成と性質、第 26 回基礎有機化学討論会、2015 年 9 月 24-26 日、愛媛大学城北キャンパス・松山大学文京キャンパス（愛媛県松山市文京町）

9) 塩木瑠美・西田純一・川瀬 毅、ジベンジリデンアセトンユニットを持つシクロファンと関連共役化合物の合成と性質、日本化学会第 95 春季年会、2015 年 3 月 26-29 日、日本大学理工学部船橋キャンパス（千葉県船橋市）

10) 井上希・西田純一・川瀬 毅、新規チエノキノイド誘導体の新規合成法の開発とその物性、日本化学会第 95 春季年会、2015 年 3 月 26-29 日、日本大学理工学部船橋キャンパス（千葉県船橋市）

11) 木村裕介・西田純一・川瀬 毅、ジシアノエテニルフェニル基をもつテトラベンゾフルオレン誘導体の各種求核試薬と反応とイ

オンセンサーとしての応用、日本化学会第 95 春季年会、2015 年 3 月 26-29 日、日本大学理工学部船橋キャンパス（千葉県船橋市）

12) 河尻育美・西田純一・川瀬 毅、ジアセナフト[1,2-b;1',2'-d]チオフェン-3,4,9,10-ジテトラカルボキシジイミドの合成、性質、反応性の検討、日本化学会第 95 春季年会、2015 年 3 月 26-29 日、日本大学理工学部船橋キャンパス（千葉県船橋市）

13) 喜多泰之・西田純一・大浦北斗・川瀬 毅・高田徳幸・佐藤寛泰・山下敬郎、トリフルオロメチルフェニル基をもつフタルイミドを鋳型とした分子集合体の合成と性質、日本化学会第 95 春季年会、2015 年 3 月 26-29 日、日本大学理工学部船橋キャンパス（千葉県船橋市）

14) 森本喬之・西田純一・川瀬 毅、3-(p-ホルミルフェニル)ジフェナンスロフランの各種求核試薬と反応とイオンセンサーとしての応用、日本化学会第 95 春季年会、2015 年 3 月 26-29 日、日本大学理工学部船橋キャンパス（千葉県船橋市）

15) 伊藤孝晃・西田純一・長峯拓弥・川瀬 毅、2 位に置換基を有するジベンゾヘテロール及びジチエノヘテロールの合成と性質、日本化学会第 95 春季年会、2015 年 3 月 26-29 日、日本大学理工学部船橋キャンパス（千葉県船橋市）

16) 入江弘展・西田純一・川瀬 毅、フタルイミドのポリハロゲン体を利用した新規フタルイミド誘導体の合成、日本化学会第 95 春季年会、2015 年 3 月 26-29 日、日本大学理工学部船橋キャンパス（千葉県船橋市）

17) 大浦北斗・西田純一・高田徳幸・山下敬郎、フタルイミド誘導体のトリボルミネセンスにおける置換基効果と Ir 錯体添加の検討、第 25 回基礎有機化学討論会、2014 年 9 月 7-9 日、東北大学川内キャンパス（宮城県仙台市）

18) 福岡賢明・森井卓哉・西田純一・川瀬 毅、

ジアセナフトチオフェンとジエノフィルとの Diels-Alder 反応：新規青色蛍光物質の構築、第 25 回基礎有機化学討論会、2014 年 9 月 7-9 日、東北大学川内キャンパス（宮城県仙台市）

19) 長原将也・尾添弘章・西田純一・川瀬 毅、アセナフチレン-5,6-ジカルボキシイミド骨格をもつ新規イミド類の合成、第 25 回基礎有機化学討論会、2014 年 9 月 7-9 日、東北大学川内キャンパス（宮城県仙台市）

20) 松浦一馬・西田純一・川瀬毅、アセナフチレン骨格を有する縮合多環化合物の合成、日本化学会第 94 春季年会、2014 年 3 月 27-30 日、名古屋大学東山キャンパス（愛知県名古屋市千種区不老町）

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年月日：

国内外の別：

〔その他〕

研究室ホームページ

<http://www.eng.u-hyogo.ac.jp/msc/msc4/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

西田 純一 (NISHIDA JUNICHI)

兵庫県立大学・大学院工学研究科

准教授

研究者番号：70334521

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

山下 敬郎 (YAMASHITA YOSHIRO)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科

教授

研究者番号：90116872