

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 5 月 1 日現在

機関番号：15301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：23750041

研究課題名（和文）

超原子価カルコゲン結合を縮環させたアセンの合成と高機能分子材料への展開

研究課題名（英文） Synthesis of hypervalent sulfur atoms annelated with a acene and it's development to functional materials

研究代表者

田嶋 智之 (Tomoyuki Tajima)

岡山大学・大学院環境生命科学研究科・講師

研究者番号：90467275

研究成果の概要（和文）：

デンドリマーを不溶性のクロモフォアに導入する研究は、機能性分子の分子デザインの観点から注目されている。デンドロン型置換基の導入により、溶解性の低い光増感剤にデンドリマー型置換基を導入することで自己消光を抑制し、性能向上を狙うアプローチは、特に、高い一重項酸素光増感機能を持ちながらあらゆる溶媒に対する溶解性が極端に低い分子に効果的と考えられる。一重項酸素の増感作用が発現しペンタセンと硫黄との反応により、共役を拡張した溶解性の高いヘキサチオペンタセンの合成に成功した。ヘキサチオペンタセンは 700 nm 以上の波長に極大吸収を持ち、一重項酸素増感剤として働いた。従来、光増感剤としての機能が知られていないのに、デンドリマー内部に導入することで、はじめて光増感剤として働いたという例は大変珍しい。特に、無置換のヘキサチオペンタセンは凝集力が高く、分子間の相互作用により本来持っている機能を十分に引き出すことは難しいが、ヘキサチオペンタセンにデンドリマー型置換基を導入することで、ヘキサチオペンタセンを 1 外界から孤立化し、ヘキサチオペンタセン本来の性質を引き出した点は大変興味深い。

研究成果の概要（英文）：

Dendrimer with insoluble chromophore have attracted considerable attention because of the flexibility of molecular design for functional materials. We have reported the synthesis of dendron-functionalized fullerene and cadmium chalcogenide. They are soluble in various solvents and act as effective photosensitizers to generate singlet oxygen. Meanwhile, hexathiopentacene has been studied as an active material in OFETs because of its high hole transport mobility. However, hexathiopentacene is insoluble in organic solvents, Hence the properties of the hexathiopentacene in solution are still unclear, i.e., NMR, UV-Vis, and fluorescence spectra of the solution of hexathiopentacene at room temperature have never been reported. Here we present the synthesis of hexathiopentacene dendrimer together with photooxygenation reaction using hexathiopentacene dendrimer as a photosensitizer of singlet oxygen.

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	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：有機化学

キーワード：典型元素、有機硫黄化合物、ペンタセン、ヘキサチオペンタセン、一重項酸素増感剤、オルガノゲル

1. 研究開始当初の背景

ヘキサチアペンタセンの報告例がある。ペンタセンと単体硫黄との反応により得られるヘキサチアペンタセンは、優れた電荷移動度を有することが報告されている。(J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 15576) また、超原子価な結合が縮館している点で、基礎化学的にも、興味深い分子構造を有するが、溶解性が著しく悪いため、¹H NMR や ¹³C NMR といった基礎的なデータは全くない。希薄溶液の UV スペクトルと単結晶 X 線構造解析以外のデータは全く報告されておらず、官能基を導入した誘導体の報告例は全くない。これは、おそらく報告されている溶解性の高いペンタセン類縁体の多くが、中央の 6,13 位に官能基を導入したものばかりであるため、ヘキサチアペンタセンへの誘導が困難であるためであると考えられる。

2. 研究の目的

ヘキサカルコゲナペンタセンについて

ヘキサカルコゲナペンタセン誘導体（硫黄、セレン、テルル）の合成を行い、カルコゲン元素の違いによる分子構造や電気化学特性を系統的に明らかにする。溶液中のスペクトルを測定し、サイクリックボルタモグラムの酸化・還元電位の電気化学を明らかにする。溶液塗布プロセスでの FET 特性を検討する。

3. 研究の方法

すでに本申請者が合成に成功している 6,13 位に官能基をもたず、かつ 2, 3, 9, 10 位に官能基を持つペンタセンと単体硫黄、セレン、テルルとの反応を行い、溶解性の高いヘキサカルコゲナペンタセンを合成する。その特異な分子構造を各種スペクトル、X 線構造解析、および理論計算を用いて総合

的に明らかにする。CV により、酸化還元電位を測定し、FET デバイスの作製を行う。また、光化学特性についても検討をする。

4. 研究成果

①溶液プロセスで取り扱い可能なヘキサチアオペンタセンの合成

1,2,4-トリクロロベンゼン中、ペンタセン dendrimer に過剰量の単体硫黄を作用させ、190 °C で 38 時間加熱したところ、ヘキサチアオペンタセン dendrimer を収率 44% で合成することに成功した。Dendrimer 型置換基の導入により、トルエンやクロロホルム、ベンゼンといった溶媒に高い溶解性を示した。また、ペンタセンと異なり、大気下、光暴露下でも安定に取り扱うことができ、安定な化合物であった。¹H, ¹³C NMR, DEPT, HMBC, MALDI-TOF MS, Vis-NIR スペクトル、および元素分析により、ヘキサチアオペンタセン dendrimer の構造を決定した。興味深いことに、今回得られたヘキサチアオペンタセンは、これまでの報告と異なる付加位置の 1,6,7,8,13,14-位付加体が得られた。得られたヘキサチアオペンタセン dendrimer は緑色の化合物であり、可視領域に幅広い吸収を持つとともに、近赤外領域にかかり始める 734 nm に比較的強い吸収を持っていた。Dendrimer 型置換基をホルミル基に置換したモデル分子の Gaussian 03W を用いた DFT 計算の結果、硫黄元素の導入により、共役がヘキサチアオペンタセン骨格全体に広がっており、HOMO-LUMO ギャップが小さくなっており、極大吸収の値も 700 nm と理論と実測の良い一致をみた。また、電気化学的に CV により、酸化還元電位を測定したところ、-1.41 と -1.10 にヘキサチアオペンタセンのアニ

オンラジカルとジアニオンに由来する可逆な還元波を観測した。この結果、ヘキサチオペンタセンは、p型半導体としての特性が期待される。次に塗布型のFETデバイスを作成し、その物性について検討したが、良い値は得られなかった。そこで、官能基を変更し、オルガノを形成するヘキサチオペンタセンを合成した。そのFETデバイス能や太陽電池特性、粉末X線の測定結果や分子集合状態については特許申請の関係で報告書から割愛する。

②ヘキサチオペンタセンの一重項酸素光増感作用

次に我々は、ヘキサチオペンタセン dendrimer の性質について、ローズベンガルやフラーレンといった π 共役系化合物に多くみられる一重項酸素光増感能について検討を行うこととした。一重項酸素は他の酸化剤とは異なった様式の反応生成物を与えることから合成化学的に有用であるほか、生体内の化学反応に関与していることが知られている。また、近赤外領域の光を利用した一重項酸素の発生については、医療面からも大変興味をもたれている。したがって、近赤外領域の光を用いた一重項酸素光増感剤の開発には大変興味をもたれる。酸素雰囲気下、 α -テルピネンのトルエン溶液に、1 mol%のヘキサチオペンタセン dendrimer を加え、80分間、高圧水銀灯照射を行ったところ、対応する一重項酸素付加体である ascaridol を97%の高収率で得た。同様に、酸素雰囲気下、1-ナフトールのトルエン溶液に1mol%のヘキサチオペンタセン dendrimer を加え、80分間、高圧水銀灯照射を行ったところ、1,4-naphthoquinone を conversion 52%、収率100%で得た。また、ヘキサチオペンタセン dendrimer を加えな

い場合、ascaridolや1,4-naphthoquinoneは得られなかった。この結果は、一重項酸素増感剤としてヘキサチオペンタセンが働くことを示した初めての例である。今後は、ヘキサチオペンタセンの吸収をさらに長波長にシフトさせるため、さらにHOMO-LUMOギャップが小さくなると考えられる高周期のセレンや、ヘキサチオペンタセン上の置換基を変更し、低いエネルギーの近赤外光を用いた一重項酸素の増感作用について検討していく予定である。

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6件)

① 木村 毅、高橋宜大、田嶋智之、高口 豊、
Preparation and optical and electrochemical properties of phthalocyanines with the TTF unit, Phosphorous, Sulfur and Silicon and the Related Elements、査読有、掲載予定

DOI: 10.1080/10426507.2012.729115.

② 田嶋智之、山川昇生、福田圭太郎、林 勇樹、中野正浩、高口 豊、
Synthesis and Characterization of 2,3,9,10-Tetradendronized Pentacene、
Chemistry Letters、査読有、41巻(12号)、2012、pp. 1622-1624.

DOI: 10.1246/cl.2012.1622

③ 木村 毅、高橋宜大、田嶋智之、高口 豊、
Preparation and optical and electrochemical properties of nsymmetrical phthalocyanines with one or two the TTF units、査読有、Heterocycles、84巻(1号)、2012、pp. 333-337.

DOI: 10.3987/COM-11-S(P)42

④ 田嶋智之、筒井 徹、藤井達生、高田 潤、高口 豊、
Fabrication of novel core-shell microspheres consisting of single-walled carbon nanotubes and

CaCO₃ through biomimetic mineralization、 Polymer Journal、査読有、44巻(6号)、2012、 pp.620-624.

DOI: 10.1038/pj.2012.36

⑤ 田嶋智之、坂田和歌子、和田卓聡、筒井徹、西本俊介、三宅通博、高口 豊、Photosensitized Hydrogen Evolution from Water Using a Single-Walled Carbon Nanotube/Fullerodendron/SiO₂ Coaxial Nanohybrid、査読有、Advanced Materials, 23、2011、 pp.5750-5754.

DOI: 10.1002/adma.201103472.

⑥ 高口 豊、田嶋智之、Photoreactive Molecule Incorporated within Dendritic Architecture、査読有、Journal of Synthetic Organic Chemistry, Japan. 69、2011、 pp.705-714.

DOI:10.5059/yukigoseikyokaishi.69.70

[学会発表] (計 23 件)

1. 井岡健太、林 勇樹、田嶋智之、高口 豊、2,9 位に置換基をもつヘキサチオペンタセンの合成と性質、日本化学会第 93 春季年会、2013 年 3 月 22 日、立命館大学 (草津市)

2. 西濱拓也、高橋宜大、林 勇樹、福田圭太郎、田嶋智之、高口 豊、溶解性の高い C₆₀-ペンタセン付加体の合成、構造、および性質、日本化学会第 93 春季年会、2013 年 3 月 24 日、立命館大学 (草津市)

3. 高橋宜大、田嶋智之、高口 豊、HOLLER Michel, NIERENGARTEN Jean-François、人工光合成を指向した dendroティックポルフィリンの合成、日本化学会第 93 春季年会、2013 年 3 月 23 日、立命館大学 (草津市)

4. 大澤侑史、田嶋智之、高口 豊、ゾ

ルゲル法を用いた SnO₂ 中への円筒状マクロ孔配列作製、日本化学会第 93 春季年会、2013 年 3 月 24 日、立命館大学 (草津市)

5. 山本尚子、高橋宜大、高木昌治、田嶋智之、高口 豊、(NMe₄)₄[Cd₁₀S₄(SPh)₁₆] の有機セレンおよびテルル求核種との反応性、日本化学会第 93 春季年会、2013 年 3 月 24 日、立命館大学 (草津市)

6. 三宅省吾、高橋宜大、田嶋智之、高口 豊、複数のターチオフェンを置換基に有する新規フラーレン誘導体の合成と性質、第 39 回有機典型元素化学討論会、2012 年 12 月 7 日、(盛岡市)

7. 井岡健太、林 勇樹、田嶋智之、高口 豊、2,9 または 2,10 位に置換基を持つヘキサチオペンタセンの合成、第 39 回有機典型元素化学討論会、2012 年 12 月 7 日、(盛岡市)

8. 高木昌治、坂本裕太、田嶋智之、高口 豊、(NMe₄)₄[Cd₁₀S₄(SPh)₁₆] とジフェニルジセレニドとの配位子交換反応、第 39 回有機典型元素化学討論会、2012 年 12 月 7 日、(盛岡市)

9. 西田有佑、田嶋智之、高口 豊、フェニルセレノ基を持つ C₆₀ 誘導体の合成と性質、第 39 回有機典型元素化学討論会、2012 年 12 月 7 日、(盛岡市)

10. Y. Takaguchi, T. Wada, W. Sakata, and T. Tajima, Photosensitized Hydrogen Evolution from Water Using a Single-Walled Carbon Nanotube/Fullerodendron/SiO₂ Coaxial Nanohybrid, 9/10/2012@PRIME2012 Honolulu, Hawaii.

11. T. Tajima, T. Tsutsui, and T.

Takaguchi, Fabrication of Novel Core-Shell Microspheres Consisting of Single-Walled Carbon Nanotubes and CaCO_3 through Biomimetic Mineralization,

9/24/2012@IUMRS-ICEM2012, Yokohama, Japan.

12. Y. Takaguchi, W. Sakata, T. Wada, T. Tajima, Photosensitized Hydrogen Evolution from Water Using a Single-Walled Carbon Nanotube/Fullerodendron/ SiO_2 Coaxial Nanohybrid, 9/24/2012@IUMRS-ICEM2012, Yokohama, Japan.

13. T. Wada, T. Tajima, and Y. Takaguchi, Photosensitized Hydrogen Evolution from Water Using SWCNT/Fullerodendron/Pt Nanohybrids, 9/24/2012@IUMRS-ICEM2012, Yokohama, Japan.

14. K. Otani, T. Tajima, and Y. Takaguchi, Preparation of SWCNT/ CaCO_3 Nanohybrid Using Poly(amidoamine) Dendrimer Having 1,10-Bis(decyloxy)decane Core, 9/24/2012@IUMRS-ICEM2012, Yokohama, Japan.

15. 笹田由香里, 和田卓聡, 田嶋智之, 高口 豊, 単層カーボンナノチューブ/フラロデンドロン超分子複合体を用いた光水素発生へのナノチューブ直径分布の影響, 第 61 回高分子討論会 2012 年 9 月 21 日 (名古屋市)

16. 大澤侑史, 和田卓聡, 田嶋智之, 高口 豊, 単層カーボンナノチューブ/フラロデンドロン/ SnO_2 ナノハイブリッドの合成と性質, 第 61 回高分子討論会 2012 年 9 月 21 日 (名古屋市)

17. 高口豊, 筒井徹, 大谷晃平, 田嶋智之, デンドリマーを利用した単層カーボンナノチューブ/ CaCO_3 ナノハイブリッドの形態制御, 第 61 回高分子討論会 2012 年 9 月 21 日 (名古屋市)

18. 三宅省吾, 高橋宜大, 田嶋智之, 高口 豊, 末端にターチオフエンを有するフラロデンドロンの合成と性質, 第 61 回高分子学会年次大会, 第 61 回高分子学会年次大会, 2012 年 5 月 30 日 (大阪市)

19. 高橋宜大, 田嶋 智之, 高口 豊, 新規なグアニジン糖複合体の合成と性質, 第 61 回高分子学会年次大会, 2012 年 5 月 29 日 (大阪市)

20. N. Takahashi, T. Tajima, Y. Takaguchi, Synthesis and Properties of a New Guanidine Glycoconjugate, ICHAC-10, 5/20/2012@Uji, Japan

21. H. Yuuki, A. Yamakawa, T. Tajima, Y. Takaguchi, Synthesis and Characterization of Hexathiapentacene Dendrimers, ICHAC-10, 5/20/2012@Uji, Japan

22 Y. Takaguchi, T. Tsuboi, T. Tajima, Preparation and Photosensitizing Property of a Novel $\text{Cd}_{10}\text{S}_{16}$ Cluster Dendrimer, ICHAC-10, 5/20/2012@Uji, Japan

23. T. Tajima, Y. Yamaguchi, Y. Shiimoto, Y. Takaguchi, Synthesis of Poly(amidoamine) Dendrimer with a Diphenyl Diselenide Core, ICHAC-10, 5/20/2012@Uji, Japan

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称：ゲル化能を有する有機半導体およびそれを利用した薄膜デバイス

発明者：高口豊、田嶋智之、林 勇樹

権利者：同上

種類：特許

出願年月日：出願中

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://yuki.ecm.okayama-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田嶋 智之 (TAJIMA TOMOYUKI)

岡山大学・大学院環境生命科学研究科・講師

研究者番号：90467275