

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26288032

研究課題名(和文) 効率的な光縮環法により先導される多環縮合 電子系超伝導・半導体材料分子の創製

研究課題名(英文) Studies of condensed aromatic compounds having super- and semi-conductivity produced by efficient photochemical methods.

研究代表者

山路 稔 (Yamaji, Minoru)

群馬大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：20220361

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,000,000円

研究成果の概要(和文)：ベンゼン環が縮環した化合物を有機化学の手法で作成することは大変な手間と時間を必要とするが、光化学反応を用いると、簡単な有機合成手法で準備できる光反応前駆体から容易に作成が可能である。本研究では多環芳香族化合物であるフェナセンを簡便かつ高効率に合成するために、フロー式の光反応装置を作成した。これを用いてベンゼン環数が少ないフェナントレン、クリセン、ピセンの誘導体を作成し、以降作成する高次フェナセン合成の基本ユニット分子とした。基本ユニットに官能基を付加することで新規のフェナセンの光反応前駆体を作成し、それらの光物理、電子デバイス特性の評価を行った。

研究成果の概要(英文)：Organic synthesis of fused aromatic compounds of a large number of the benzene ring requires multistep synthetic procedures whereas photocyclization process of corresponding ethene precursors is a facile procedure for synthesizing them. In advance of the main study, we made a flowphotoreactor that achieves efficient photocyclization. By using this instrument, we synthesized small phenacene derivatives, such as phenanthrene, chrysene and picene, with the bromomethyl and formyl groups at various substituted positions used as the basic chromophores for the following photocyclization of diarylethenes. We prepared various diarylethenes, and carried out their photocyclization to obtain a variety of cyclized aromatic compound. Photophysical properties of compounds were studied based on emission and transient absorption measurements as well as the single crystal structures by X-ray crystallography. The electronic properties as semiconductor and electroluminescence devices were examined.

研究分野：物理化学(光化学・放射線化学)

キーワード：有機超伝導 有機半導体 光縮環反応 フロー式光反応装置 有機EL 縮環芳香族化合物

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縮環化合物として古くから知られていた。しかし工業的な利用目的が少ないため、その効率的な化学合成法の研究例は少なく、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、目的物である高純度のピセンを効率良く得ることは困難とされてきた。しかし我々は溶液中でキサントンを光増感剤として1,2-ジ(1-ナフチル)エタンに光増感反応を行うと、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ことが判った。

(2) 有機トランジスタのデバイスとしての基本的な構造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は電界効果移動度(μ)が用いられる。有機薄膜FETに使用されたデバイスの μ 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では酸素暴露で半導体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ピングし電子物性を変化させた。K原子の場合、ドーピング量が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。

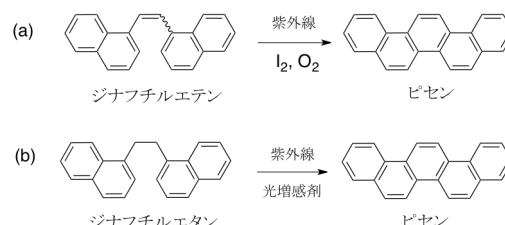
2. 研究の目的

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活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(超電導性・半導体性・発光性)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。一つはジアリルエタ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タ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タンを 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タ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応した例は無かった。

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、光増感縮環法をフェナセン骨格の普遍的な合成法として確立する、(2) 光増感縮環法の反応機構の解明、(3) 光縮環法により新規に高次フェナセンを作製し、その新たな物性特性を見出すことを目的に研究を行った。

4. 研究成果

(1) フロー式光反応装置の製作

光縮環反応を効率的に進行させることが、この研究の重要な点の一つである。光反応生成

物の効率を低下させる主な原因は、生成した化合物が光反応の励起光を吸収することによる二次的な光分解反応であることが多い。この分解反応を極力避けるためには光反応生成物を生成反応終了後光反応系から速やかに除去することである。従来のバッチ法による光反応システムでは、この除去過程が行えない、そのため、我々は光反応溶液を流路に流すことで、光反応が終了すると同時に反応系から分離可能なシステムを、構築した。作成したフロー式光反応装置の写真を図 1 に示す。

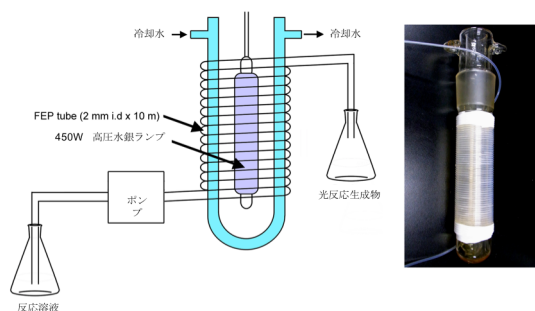
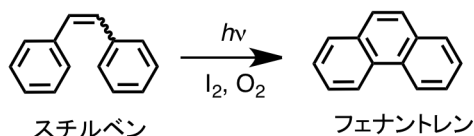


図 1. 作成した光フロー式反応装置の概念図 (左) と実際の写真 (右)。

この装置を用いてスキーム 2 に示す、スチルベンの光縮環反応によるフェナントレンの生成効率を 99% まで高めることに成功した。



スキーム 2. スチルベンからフェナントレンを作成する光縮環反応。

(2) フロー式光反応装置を用いた基本ユニットの作成

高次フェナセンを光縮環法で作成する際、光反応前駆体の芳香環は低次のフェナセンである必要がある。このため、メチル、ブromoメチル、およびホルミル基を有する基本ユニットと呼ばれる低次フェナセン (図 2; $n = 3 - 5$) を準備した。

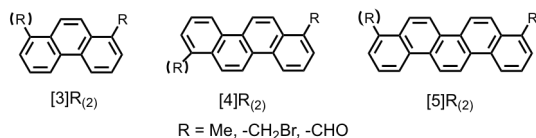


図 2. 高次フェナセン合成のための基本フェナセンユニット。

(3) 高次フェナセンの作成と電気伝導特性基本ユニットをクロモファーとした光反応前駆体を作成し、フロー式光反応装置を用いて $n = 7 - 9$ のフェナセンを作成し、それらの半導体特性を行った。フェナセンのベンゼン環数 n の増加に伴い、半導体特性値を代表する電界効果移動度 μ に比例して向上すること

が判った。このようにフェナセンの高次化は確かに半導体特性の向上に繋がり、基本ユニットを芳香環に持つ光反応前駆体を光縮環させることにより高次フェナセンを創製する方針の妥当性を得た。

(4) 光縮環反応により形成されるフェナセン骨格を導入した発光性芳香族化合物の創製と光物理特性の解明

① エチニルフェニルおよびエチニルトリメチルシリル基を導入したフェナントレン誘導体の作成とその発光特性

スキーム 2 で示したスチルベンのフェニル環に予め置換基を導入した光反応前駆体を準備し、光縮環反応によりフェナントレン骨格を形成した。作成した化合物の分子構造を図 3 に示す。

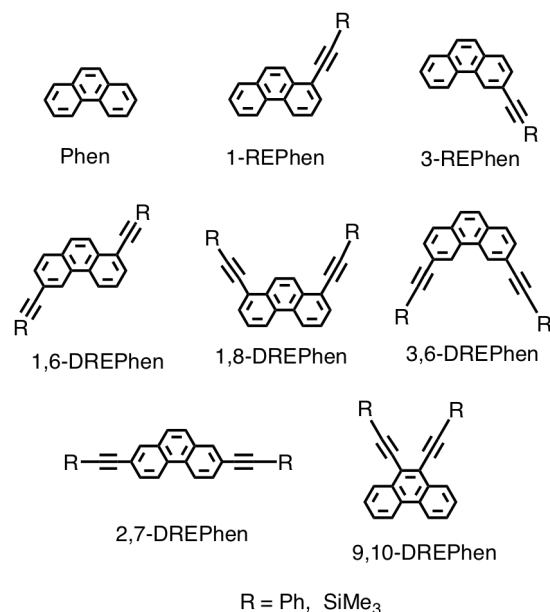


図 3. フェナントレンと C-C 三重結合を介してフェニル環とトリメチルシリル基 (SiMe₃) を置換したフェナントレン誘導体。

作成した化合物の蛍光量子収率 (Φ_f)、蛍光寿命 (τ) を測定し、それらの値から蛍光速度 (k_f)、無放射速度 (k_{nr}) を算出し、それらの値を地下目に対し他プロットを図 4 に示す。

蛍光の量子収率は、置換基導入により、無置換フェナントレンの蛍光収率に対して 2~4 倍向上する。また、向上の度合いは同じ置換位置であるならばトリメチルシリル (SiMe₃) よりフェニル基 (Ph) で C-C 三重結合を末端に導入した化合物が効果的である事が判った。

一般に化合物のケイ光性は k_f 値で評価される。今回用いた置換基を導入した結果、 k_f 値と密接に関連する、光吸収の効率を向上させる振動子強度が向上していることが密度汎関数 (DFT) 法を用いた励起状態における電子状態の計算により明らかになっている。またレーザー閃光分解法を用いて、全ての化合物で三重項の生成を確認した。今回用いた化合物の k_{nr} で表された無放射過程は、三重項への項

間交差過程である事が明らかになった。

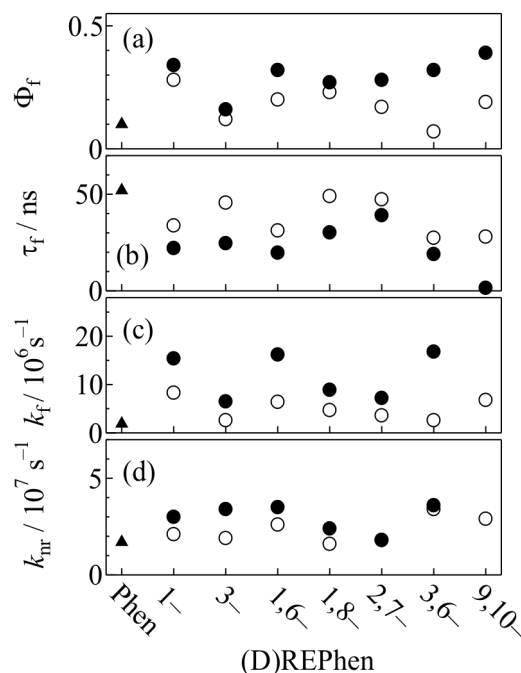


図 4. フェナントレン置換位置に対する蛍光量子収率 (Φ_f , a)、蛍光寿命 (τ_f , b)、蛍光速度 (k_f , c)、無放射速度 (k_{nr} , d)のプロット。▲はフェナントレン (Phen)、●はフェニル基、○はトリメチルシリル基を有するフェナントレン誘導体の値を示す。

② 光縮環法により π -電子系が拡張されたクマリン化合物の作成とその光物理過程

クマリンはよく知られている有機化合物の一つで、無置換のクマリンは蛍光を発しないが、電子供与性および吸引性の置換基を導入すると蛍光を発し、それらは蛍光色素として広く応用されている。これまでに光縮環法が適用されたのは芳香族炭化水素であり、ヘテロ原子を含む化合物への適用は検討されて無かった。本研究ではクマリン骨格への光縮環法の適用を試み、生成した化合物に与えた光物理特性の影響を検討した。

クマリン縮環化合物の前駆体とその光縮環反応の例を図5に示す。

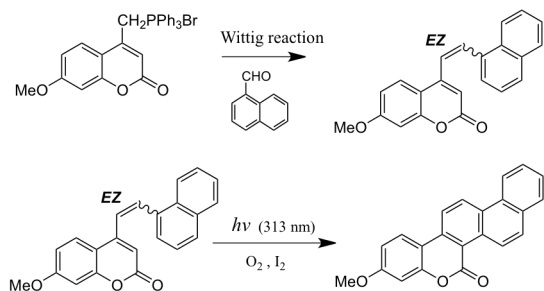


図 5. クマリン縮環化合物の光反応前駆体合成過程 (上段) と光縮環反応 (下段) のクマリン骨格の 3 位と 4 位上にベンゼン環

をジグザグに n 個展伸させた化合物 (CM[n]) を系統的に作成した。また 7 位にメトキシ基 (MeOCM[n]) および 7 位と 8 位上にベンゼン環を付加させたクマリン誘導体 (BCM[n]) も作成した。図 6 に作成した化合物の構造式と略称を示す。

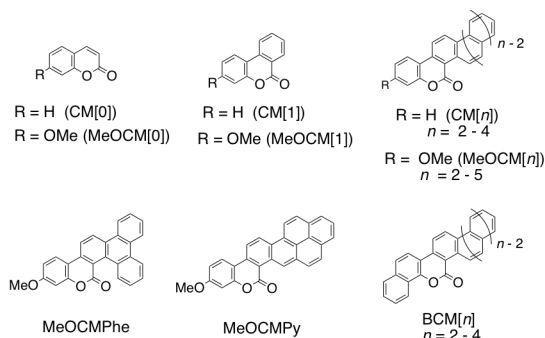


図 6. 作成したクマリン誘導体の分子構造と略称。

作成したクマリン縮環化合物の蛍光量子収率 (Φ_f)、蛍光寿命 (τ_f) を測定し、それらの値から蛍光速度 (k_f)、無放射速度 (k_{nr}) を算出し、それらの値を進展したベンゼン環数 n に対するプロットを図 7 に示す。

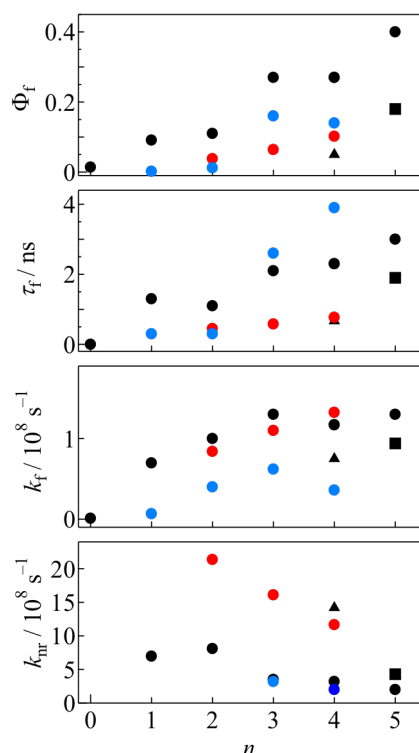


図 7. クロロフォルム中で得られた蛍光の量子収率 (Φ_f)、寿命 (τ_f)、蛍光速度 (k_f) 及び無放射速度 (k_{nr}) の縮環ベンゼン環数 n に対するプロット。●は MeOCM[n] ($0 \leq n \leq 5$)、▲は MeOCMPhe ($n = 4$)、■は MeOCMPy ($n = 5$)、●は CM[n] ($0 \leq n \leq 4$)、●は BCM[n] ($2 \leq n \leq 4$)。

縮環したベンゼン環数の増加に伴い、蛍光収率(Φ_f)は向上する。これは蛍光速度(k_f)が増加したためであり、無放射速度(k_{nr})は大きく変化していない。レーザー-閃光分解法を用いて三重項がこの無放射過程により生成していることが分かった。また、7位に電子供与性の置換基を導入するとケイ光性の向上が促進されるが、7,8位にベンゼン環を拡張させてもケイ光性の向上は大きく見込めないことも判った。これは汎密度関数法による HOMO および LUMO 軌道の電子分布結果により説明できることがわかった。 n が大きくなるにつれて HOMO 軌道と LUMO の分布が、クマリン部位から展開したフェナセン部位へ移行するため、 n が大きくなると、励起状態電子構造にはクマリンの性質が殆ど影響されないことで説明された。縮環数の増加に伴い、化合物の要点も大きくなること判った。これは縮環してフェナセン骨格を得ることにより、化合物の堅牢性が向上したことを意味する。縮環下化合物を用いて、耐久性が向上した有機 EL デバイスへの転用が期待されている。

③光縮環法による非フェナセン構造を有する化合物の創製とその光物性

置換位置が異なる基本ユニットを用いて準備した光反応前駆体から縮環により生成する化合物のパターンを明らかにするために、芳香環をフェナントレンとした図 8 に示す化合物を準備した。

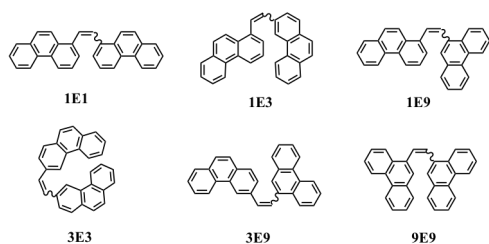
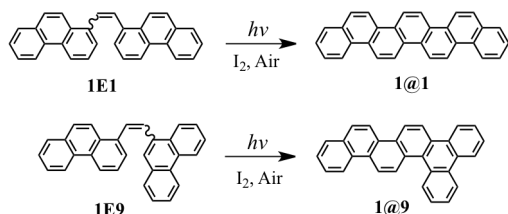


図 8. 準備したジフェナンスリルエテンの分子構造と略称。

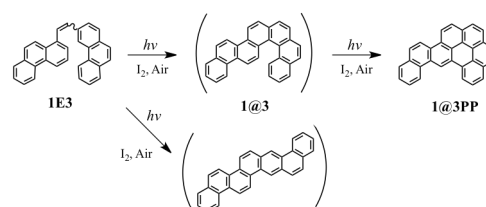
1E1 および 1E9 から生成される光縮環化合物は 1 種類のみであり、実際、それぞれ 1@1 ([7]フェナセン) および 1@9 が得られた。(スキーム 3)



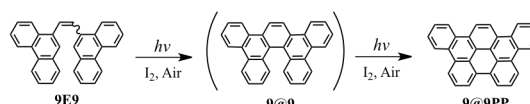
スキーム 3. 1@1 および 1@9 の光生成過程。

9E9 は 9@9 が光縮環生成物と予想していたが、更なる光縮環反応により 9@9 の光反応生成物(9@9PP)が得られた(スキーム 4)。

1E3 は二種類の同素体化合物が予想されたが、実際には 1@3 が再度光縮環した化合物(1@3PP)のみが単離された(スキーム 5)。

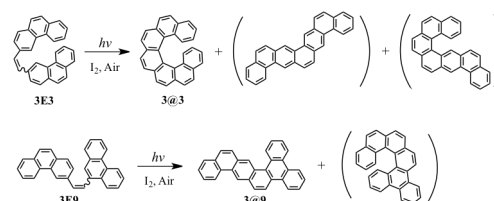


スキーム 4. 1E3 の光反応過程。



スキーム 5. 9E9 の光反応過程。

3E3 および 3E9 では光縮環反応により複数の生成物が予想されたが、実際には 3@3 ([7]ヘリセン) および 3@9 がそれぞれ単離された(スキーム 6)。



スキーム 6. 3E3 および 3E9 の光縮環反応。

以上の結果から、フェナセン構造以外の縮環化合物も光縮環法により生成可能である事が分かった。しかし、複数生成物が予想される場合でも、そのいずれか一つのみが生成物として単離される、または更なる分子内縮環反応により縮環化合物が生成してくることが判った。非フェナセン構造の縮環化合物では光縮環法で作成不可能な場合もあることがわかり、これらを効率的に作成する方法を検討する必要があることが明らかとなった。

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 32 件) 全て査読有

- (1) S. Fujino, M. Yamaji, H. Okamoto, T. Mutai, I. Yoshikawa, H. Houjou and F. Tani, Systematic investigations on fused π -system compounds of seven benzene rings prepared by photocyclization of diphenanthrylenes, *Photochem. Photobiol. Sci.*, DOI: 10.1039/C7PP00040E.
- (2) M. Yamaji, Y. Hakoda, H. Okamoto and F. Tani, Photochemical synthesis and photophysical properties of coumarins bearing extended polyaromatic rings studied by emission and transient absorption measurements, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2017, **16**, 555-563.
- (3) M. Mamiya, Y. Suwa, H. Okamoto and M.

Yamaji, Photochemically-assisted synthesis and photophysical properties of difluoroboronated β -diketones with fused four-benzene-ring chromophores, chrysene and pyrene, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2016, **15**, 928-936.

(4) M. Mamiya, Y. Suwa, H. Okamoto and M. Yamaji, Preparation and photophysical properties of fluorescent difluoroboronated β -diketones having phenanthrene moieties studied by emission and transient absorption measurements, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2016, **15**, 278-286.

(5) Y. Hakoda, M. Aoyagi, K. Irisawa, S. Kato, Y. Nakamura and M. Yamaji, Photochemical synthesis and photophysical features of ethynylphenanthrenes studied by emission and transient absorption measurements, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2016, **15**, 1586-1593.

(6) M. Yamaji, Y. Hakoda, A. Horimoto and H. Okamoto, Photochemical synthesis of diphenylphenanthrenes, and the photophysical properties studied by emission and transient absorption measurements, *Rapid Commun. Photoscience*, 2014, **3**, 73-75.

(7) 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.*, 2014, **43**, 994-996.
他 25 件

[学会発表] (計 24 件)

(1) 箱田侑眞、青柳祐哉、入澤健一、加藤真一郎、中村洋介、山路 稔、光縮環法によるエチニルフェナントレンの創製とその光物理的性質の研究、H28 群馬地区研究交流発表会、2016 年 12 月 13 日高崎 (群馬)。

(2) 間宮道孝、諏訪有里枝、岡本秀毅、山路 稔、光縮環法で作成したフェナセンをクロモファーとするボロンジケトン錯体の合成と光物理特性の研究、2016 年光化学討論会、平成 28 年 9 月 6-8 日、東京。

(3) 山路 稔、岡本秀毅、Photochemical synthesis and photophysical features of condensed coumarin derivatives studied by emission measurements, steady state and laser flash photolyses, 2016 年 IUPAC 光化学会議、2016 年 4 月 2-6 日、大阪。

(4) 山路 稔、岡本秀毅、Photochemical synthesis of phenacenes and benzoylphenacenes, and the optical properties studied by emission and transient absorption measurements、PacofChem2015, 2015 年 12 月 14-21 日、ホノルル (アメリカ合衆国)。

(5) 山路 稔、岡本秀毅、Photochemical preparation and photophysical properties

of condensed coumarin derivatives studied by emission measurements, steady state and laser flash photolyses, International Symposium on Construction and Application of Functional Molecules/Systems, 2015 年 10 月 18-21 日、台北 (中華民国)。

(6) 箱田侑眞、山路 稔、岡本 秀毅、光反応によるクマリン系縮環化合物の創製と発光特性の研究、2015 年光化学討論会、2015 年 9 月 10-12 日、東大阪。

(7) 久保田知朗、岡本秀毅、山路 稔、光縮環法を用いたアシルフェナセンの合成と光物理・光化学的性質の研究、2014 年光化学討論会、2014 年 9 月 11-13 日、札幌。

(8) 岡本秀毅、高根隆光、郷田 新、山路 稔、久保園芳博、Efficient synthetic flow photoreaction: Facile preparation of phenacenes and their application to OFET、KJFP 2014, 2014 年 6 月 21-23 日、ソウル (大韓民国)。

他 16 件

[図書] (計 2 件)

① 光と生命の辞典 (分担)、日本光生物学協会 光と生命の事典 編集委員会 編、朝倉書店 (2016)。

② 光化学の事典 (分担)、光化学協会光化学の事典編集委員会 編、朝倉書店 (2014)

[産業財産権]

○出願状況 (計 7 件)

名称: 発光性・半導体性能を発現するクマリン系縮環化合物およびその製造方法

発明者: 山路 稔

権利者: 群馬大学

種類: 特許

番号: 特許願 2014-130939 号

出願年月日: 平成 26 年 6 月 26 日

国内外の別: 国内

他特許出願 6 件

[その他]

ホームページ等

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

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