

平成 30 年 6 月 18 日現在

機関番号：24201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05482

研究課題名(和文) 側鎖を有するテトラセンの分子配列ライブラリーの構築と特異な固体光物性の探索

研究課題名(英文) Construction of Library of Molecular Arrangements Consisting of Tetracene Derivatives having Substituents and Investigation of their Optical Properties

研究代表者

北村 千寿 (KITAMURA, Chitoshi)

滋賀県立大学・工学部・教授

研究者番号：60295748

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：側鎖置換基の導入による固体状態での分子配列の変化とそれに伴って生じる固体状態の光物性の変化の機構の解明を図るために、テトラセンの外側のベンゼン環にエステル基を導入した分子、および、テトラセンの内部ベンゼン環にアルキニル基を導入した分子のライブラリー構築を行った。前者の分子において、プロピルとブチルエステル体を合成し有機固体の光物性を調べた。プロピル体でX線結晶構造解析を行った。後者の分子において、側鎖の炭素の個数が5から10個のものを合成した。X線結晶構造解析から、炭素の個数が少ない方がテトラセンの重なりが大きいことがわかった

研究成果の概要(英文)：To clarify the mechanism between the molecular arrangement and the solid-state optical properties, molecular libraries consisting of diesteretetracene (having ester groups on outside benzene ring) and dialkynyltetracene (having alkynyl groups on inside benzene ring). The former of which contained propyl and butyl ester groups. In the latter of which, the carbon number was ranging from 5 to 10. Absorption spectra in the solid state and X-ray crystallographic analysis were researched. From the X-ray analysis of dialkynyltetracenes, it was revealed that the molecules with smaller carbon number took more effective pi-overlap in the crystal.

研究分野：化学

キーワード：光物性 芳香族炭化水素 構造物性相関

## 1. 研究開始当初の背景

有機材料分野における材料(バルク)レベルでの物性は、共役部位由来の分子レベルの性質だけでなく分子配列に基づく集合状態レベルの性質であると認識されてきた。しかし、現代の学問レベルでは分子配列を思い通りに制御することは難しいため、分子配列よりも機能の基本単位である共役部位を合成化学的に様々に変化させる研究スタイルがこれまでの主流であった。それに対して、共役部位は同一のものを使い、側鎖だけを変えることにより自発的に生じる固体中の分子配列を利用して、その構造や物性を調べる研究は低分子系有機材料の分野では我々以外ではほとんど行われてこなかった。

我々は、当初有機半導体材料への用途目的に、アルキル側鎖をテトラセン母骨格に導入した分子の合成を行った。その時に、固体状態の光物性が側鎖の種類によって大きく変わる意外な現象(溶液中の光物性はほぼ同一)を発見した。基礎的で重要な現象と判断し、この現象の詳細を調べることにした。1,4,7,10-テトラアルキル体は、側鎖の長さよりのherringboneとslipped-parallelの配列をとった。また、枝分れのあるイソアルキル基に変えるとのherringboneとslipped-parallelの配列からの変形が見られ、固体の蛍光量子収率( $\phi$ )がアセン系で最高の $\phi = 0.9$ に向上することを見出した。2,3-ジアルキル体は、アルキル鎖長による光物性の違いは大きくなかったものの、テトラセン1分子の層が積み重なった構造をとることがわかった。その他の置換様式(置換位置・置換数)の異なるテトラセン分子の研究を継続して手掛け、申請者は有機固体の光物性という新しい分野を切り拓いた。

## 2. 研究の目的

背景で述べた我々が見出した成果は、アルキル側鎖を変えろという簡単な手法で固体中の分子配列と固体状態の光物性の両方の制御が可能であることを示唆している。しかし、側鎖の少しの違いで劇的な分子配列の変化が起こる理由、また、分子配列の違いが分子間相互作用の変化をもたらす機構は未解明なままである。分子間には多様な相互作用が存在するため、固体状態における分子配列を予測して作り出すことは困難である。分子配列と光物性に対する未解決の問題を解明していくための最善の方法は、新しい置換様式の側鎖を有するテトラセン誘導体を系統的に合成して分子配列ライブラリーを構築し、これまでに見つかっていない分子配列と固体状態の光物性を探し当て、解析を行うことである。

## 3. 研究の方法

## (1) 2,3-ジエステルテトラセン分子の調査

置換基の電子吸引的性質がどのように光物性へ影響を及ぼすかを明らかにするため

に調べるために、エステル基を導入したテトラセンの合成を行い、X線結晶構造解析により分子配列、および固体状態の光物性の調査を行った。

## (2) 5,12-ジアルキルテトラセン分子の調査

アルキル基が内側のベンゼン環に付いた場合にどのようなテトラセン部位の分子配列が誘起され、特徴的な固体状態の光物性を発現するかを解明するために、5,12位にアルキル基をもつ分子の合成と固体の光物性を調べた。

## 4. 研究成果

(1) 母骨格にアルキル側鎖を導入すると固体状態の光物性が側鎖の長さや位置や形状により変化することを見出し、この機構の解明に向けて新しい分子配列を作り出すための新しい置換様式をもつテトラセン誘導体の合成を行った。当初予定の2-アルキルテトラセンの合成を進めたところかなり難しいことが判明したために、2,3-ジエステルテトラセンの合成に取り組んだ。ピス(プロモメチル)フタル酸エステルとナフトキノン为原料に用いて、Diels-Alder反応によるナフトキノンの構築およびヒドリド還元/塩化スズ連続処理を経由する芳香族化により、2,3-ジエステルテトラセンの合成に成功した。最初にメチルエステル体の合成を行ったが、溶解性が低すぎるということがわかりテトラセンキノンまでは合成できたがそれ以上の反応は進まなかった。プロピル以上の置換基の長さのエステルの合成を行い、結果としてプロピルエステルおよびブチルエステル体を作り出すことができた。溶液中ではほぼ同じ光物性であったが、固体の反射スペクトルの測定を行うとブチル体の方がややレッドシフトしており見た目の色調と対応することがわかった。プロピル体のX線結晶構造を行い分子構造と分子配列を調べた。エステルのアルキル層とアセン層が交互に繰り返した層構造を形成していること、および、アセン層ないではテトラセンの分子長軸が斜めに傾いて1層からなるヘリングボーン構造をとることを明らかにした。

(2) テトラセン母骨格に側鎖を導入すると固体状態の光物性が側鎖の長さや位置や形状により変化することを見出し、この機構の解明に向けて新しい分子配列を作り出すため、新しい置換様式として、テトラセンの内部ベンゼン環に置換基をもつテトラセン誘導体の合成を行った。当初の予定としてテトラセンの5,11位に置換基を導入する計画を立てていたが困難であることがわかり、代わりにテトラセンの5,12位に置換基をもつテトラセンの合成に成功した。5,12-テトラセンキノンとアセチリドとの反応を利用して、テトラセンの5,12位に炭素の個数が偶数のアルキル基( $C_6H_9$ ,  $C_8H_{13}$ ,  $C_{10}H_{17}$ )の導入を行った。いずれもトルエンやヘキサンなど

の有機溶媒に可溶性物質であった。溶液中ではアルキニル基の長さにかかわらずほぼ同じ光物性を示した。蛍光量子収率は0.1付近であった。固体の反射スペクトルの測定を行うと $C_6H_9$ のアルキニル基の方が、 $C_8H_{13}$ と $C_{10}H_{17}$ 体に比べやや濃い赤色をしていた。 $C_8H_{13}$ と $C_{10}H_{17}$ 体のX線結晶構造を行い、分子構造と分子配列を調べた。アルキニル基中のアルキル配座が異なること、および、テトラセン部位間の距離が7.6-8.4 Åと離れ、分子間の相互作用がかなり弱いことが予測された。 $C_6H_9$ 体の結晶は得られなかったが、固体中では $C_6H_9$ 体のテトラセン間の分子間距離が近くなっており、分子間相互作用が働いて色が濃くなっていることが示唆された。

(3) 前年度の研究を展開させて、テトラセンの5,12位に異なった長さのアルキニル基の導入を行い、鎖長変化が固体物性に及ぼす効果を調査した。5,12-テトラセンキノンとアセチリドとの反応、続く塩化スズ/塩酸溶液とのワンポット処理により、テトラセンの5,12位に炭素の個数が奇数のアルキニル基( $C_5H_7$ ,  $C_7H_{11}$ ,  $C_9H_{15}$ )の導入を行った。全ての化合物は溶解性が高く、トルエンやヘキサンなどに可溶であった。溶液中の吸収スペクトル、および、蛍光スペクトルの波形はアルキニル基の長さにかかわらずほぼ同じであった。また、蛍光量子収率も0.1付近のほぼ同じ値であった。固体の蛍光はほとんど観測されなかった。励起状態での失活過程が多く存在することが示唆された。 $C_5H_7$ と $C_7H_{11}$ 体のX線結晶構造解析を行い、分子の構造と分子パッキングについて調べた。 $C_5H_7$ 体のアルキル部分はジグザグ構造をとっていたが、そのジグザグ平面がテトラセン平面に対し片方は共平面でありもう片方は直交の関係にあった。一方、 $C_7H_{11}$ 体では、二つのアルキル部分がジグザグ構造をとっている共通点があったが、二つのジグザグ平面はテトラセンと共平面の関係にあった。さらに、 $C_7H_{11}$ 体では、結晶学的に構造が異なった分子が単位格子内に4つ存在していた( $C_5H_7$ 体は一種類であった)。 $C_5H_7$ 体の固体色調は他の側鎖長の化合物に比べるとより赤色が濃い特徴が見られた。固体の反射スペクトルの測定からクベルカ-ムンク変換を行って吸収スペクトルの形式に変形すると、吸収端が他のものに比べ50nmは長波長側にシフトしていた。この原因をX線結晶構造における分子配列から調べた。 $C_5H_7$ 体は他の結晶に比べ、テトラセン環の間の距離が短いこと、およびπ-オーバーラップがあることがわかった。この配列の違いにより、色調の長波長化と色の深みをもたらしたことが示唆された。

##### 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12件)

- (1) Chitoshi Kitamura, 他 (7人中1番目), Solid-state Optical Properties and Crystal Structures of 1,4-Dipropoxy-9,10-anthraquinone Polymorphs, Bull. Chem. Soc. Jpn., 査読有, 2015, Vol. 88, pp. 713-715.
- (2) Chitoshi Kitamura, 他 (6人中1番目), Crystal structure of 1,4-diethoxy-9,10-anthraquinone, Acta Cryst. Sect. E, 査読有, 2015, Vol. 71, pp. o504-o505.
- (3) Chitoshi Kitamura, 他 (5人中3番目), syn-Dicyclopenta[*b,g*]naphthalene-1,8-dione and its Tetracycanoquinodimethane Derivative: — New Electron Acceptors Bearing a π-Extended Indacene Unit —, Chem. Lett., 査読有, 2015, Vol. 44, pp. 1747-1749.
- (3) Chitoshi Kitamura, 他 (4人中2番目), 2,7,10,13-Tetra-*tert*-butyl-*N*-phenylacenaphtho[1,2-*j*]fluoranthene-4,5-dicarboximide, IUCrData, 査読有, 2016, Vol. 1, x160473.
- (4) Chitoshi Kitamura, 他 (4人中2番目), Chiral pyridinium phosphoramidate as a dual Brønsted acid catalyst for enantioselective Diels-Alder reaction, Org. Lett., 査読有, 2016, Vol. 18, pp. 2004-2007.
- (5) Chitoshi Kitamura, 他 (4人中2番目), 4-(3-Bromopropoxy)-1-hydroxy-9,10-anthraquinone, IUCrData, 査読有, 2016, Vol. 1, x160753.
- (6) Chitoshi Kitamura, 他 (4人中4番目), 1,4-Dihydroxy-2,3-dinitro-9,10-anthraquinone, IUCrData, 査読有, 2016, Vol. 1, x160906.
- (7) Chitoshi Kitamura, 他 (8人中4番目), 2,3-Diphenylphenanthro[9,10-*b*]furan Derivatives as New Blue Fluorophores, Bull. Chem. Soc. Jpn., 査読有, 2016, Vol. 89, pp. 931-940.
- (8) Chitoshi Kitamura, 他 (8人中4番目), Fulvalene Derivatives Containing a Tetrabenzofluorene unit: New nonplanar Fulvalenes with High Electron Affinity, Synlett, 査読有, 2016, Vol. 27, pp.
- (9) Chitoshi Kitamura, 他 (8人中4番目), 3,4-Bis(4-formylphenyl)-17,17-di(*n*-pentyl)tetrahydro[*a,c,g,i*]fluorene showing solvatochromism and crystallochromism in fluorescence, Tetrahedron, 査読有, 2017, Vol. 73, pp. 1170-1176.
- (10) Chitoshi Kitamura, 他 (7人中6番目), π-Extended Fluoranthene Imide Derivatives: Synthesis, Structures, and Electronic and Optical Properties, Can. J. Chem., 査読有, 2017, Vol. 95, pp. 371-380.
- (11) Chitoshi Kitamura, 他 (7人中6番目), Construction of new fluorophores by Diels-Alder reaction of diacenaphthothiophenes, Tetrahedron, 査読有, 2017, Vol. 73, pp. 5725-5730.
- (12) Chitoshi Kitamura, 他 (7人中6番目),

Crystal structures of 1-hydroxy-4-propyloxy-9,10-anthraquinone and its acetyl derivative, Acta Cryst. Sect. E, 査読有, 2017, Vol. 73, pp. 1845-1850.

〔学会発表〕(計18件)

- (1) 北村千寿, 他, アルコキシ基を有するアントラセン / アントラキノンの合成と性質, 第9回有機電子系シンポジウム (2015). 11月20-21日, レイクサイド入鹿.
- (2) 北村千寿, 他, Solid-state optical properties and crystal structures of 1,4-dipropoxy-9,10-anthraquinone polymorphs, Pacificchem2015, (2015) Dec. 15-20, Hawaii Convention Center.
- (3) 北村千寿, 他, Synthesis, structure, and optical properties of substituted tetracenes, Pacificchem2015, (2015) Dec. 15-20, Hawaii Convention Center.
- (4) 北村千寿, 他, Synthesis and properties of tetracene derivatives having diester groups on one terminal benzene ring, Pacificchem2015, (2015) Dec. 15-20, Hawaii Convention Center.
- (5) 北村千寿, 他, アルコキシ基を有するアントラキノンの二量体の合成と性質, 日本化学会第96春季年会 (2016) 3月24-27日, 同志社大学京田辺キャンパス.
- (6) 北村千寿, 他, 可溶性2-プロモテトラセン誘導体の合成と性質, 日本化学会第96春季年会 (2016) 3月24-27日, 同志社大学京田辺キャンパス.
- (7) 北村千寿, 他, 二量体アントラキノンの構造と物性におけるアルコキシ基の置換基効果, 第25回有機結晶シンポジウム (2016) 9月18-19日, 京都大学大学院人間・環境学研究科地下大講堂.
- (8) 北村千寿, 他, 5,12-ジアルキニルテトラセン誘導体の合成と性質, 第25回有機結晶シンポジウム (2016) 9月18-19日, 京都大学大学院人間・環境学研究科地下大講堂.
- (9) 北村千寿, 他, 可溶性ピテトラセン誘導体の合成と性質, 第10回有機電子系シンポジウム (2016) 12月15-16日, 京都・あうる京北.
- (10) 北村千寿, 他, 可溶性ピテトラセンの合成と性質, 日本化学会第97春季年会 (2017) 3月16-20日, 慶應義塾大学日吉キャンパス.
- (11) 北村千寿, 他, "ジインデノテトラセン二量体の合成と性質" 辻航平, 川瀬毅, 西田純一, 小野克彦, 北村千寿, 日本化学会第97春季年会 (2017) 3月16-20日, 慶應義塾大学日吉キャンパス.
- (12) 北村千寿, 他, 2,3-ジニトロキニザリンの合成と溶媒依存光物性, 第28回基礎有機化学討論会 (2017) 9月7-9日, 九州大学伊都キャンパス.
- (12) 北村千寿, 他, ナフトキノンの環化三量体の誘導体の合成と性質, 第11回有機電

子系シンポジウム (2017) 12月15-16日, 宮本の湯.

- (13) 北村千寿, 他, 2,3-ジニトロキニザリンの溶液中の光物性, 第11回有機電子系シンポジウム (2017) 12月15-16日, 宮本の湯.
- (14) 北村千寿, 他, 置換テトラセンおよびピテトラセン誘導体の合成と性質, 日本化学会第98春季年会 (2018) 3月20-23日, 日本大学船橋キャンパス.
- (15) 北村千寿, 他, 5,6,11,12,17,18-ヘキサヒドロキシトリナフチレン誘導体の合成と性質, 日本化学会第98春季年会 (2018) 3月20-23日, 日本大学船橋キャンパス.
- (16) 北村千寿, 他, 超分子磨砕応答色素における固体凝集状態の解析, 日本化学会第98春季年会 (2018) 3月20-23日, 日本大学船橋キャンパス.
- (17) 北村千寿, 他, 2,3-ジニトロキニザリンによる金属カチオン応答性の検討, 日本化学会第98春季年会 (2018) 3月20-23日, 日本大学船橋キャンパス.
- (18) 北村千寿, 他, 2,4,5,7,9,10-ヘキサエチニルピレン誘導体の合成、物性および自己会合挙動, 日本化学会第98春季年会 (2018) 3月20-23日, 日本大学船橋キャンパス.

〔その他〕

ホームページ等

[http://www.mat.usp.ac.jp/environ-materials/index\\_j.html](http://www.mat.usp.ac.jp/environ-materials/index_j.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

北村 千寿 (KITAMURA CHITOSHI)

滋賀県立大学・工学部・教授

研究者番号: 60295748

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし

### (4) 研究協力者

なし