

機関番号：12601

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2008～2011

課題番号：20685005

研究課題名（和文）

有機電子素子の構造革新を目指した多機能性縮環型複素環化合物の開発

研究課題名（英文） Development of multifunctional materials based on fused heterocyclic compounds aiming at innovation of organic electronic devices

研究代表者

辻 勇人 (Tsuji, Hayato)

東京大学・大学院理学系研究科・准教授

研究者番号：20346050

研究分野：化学

科研費の分科・細目：有機化学

キーワード：元素科学・複素環・有機合成・機能性材料・有機半導体・有機EL

1. 研究計画の概要

本研究では、有機エレクトロニクス素子の高効率化を目的として、単純化された革新的構造をもつ素子に資する新規縮環型複素環 π 共役系材料を開発する。分子設計・合成から素子作成・評価までを一貫して行い、材料と素子の境界領域を開拓する。そのために、機能の協働効果という概念に基づき、機能が合目的にプログラミングされた複合機能材料の開発を主眼とする。具体的には、正孔と電子の両方を効率良くかつバランス良く輸送する両極性材料開発から開始して、両極性と発光機能や電荷分離機能を付与した分子等の開発を目指す。

2. 研究の進捗状況

これまでの研究で、新反応開発に基づき種々の機能性分子の創製を行ってきた。モジュラー法に基づき、多用な構造をもつ化合物を開発し、分子構造と物性との相関に関する知見を得ている。キャリア輸送特性については、酸素を含む縮環 π 電子系化合物であるベンゾジフラン誘導体はp型特性（正孔輸送性）、リンを含むベンゾホスホールはn型特性（電子輸送性）を示すことを発見・報告している。これらの基礎的な知見に立脚して、研究の主眼となる複合機能の開発と、革新的構造をもつ素子の駆動にも成功している。p型ベンゾジフランにカルバゾール置換基を導入することで、正孔・電子の移動度バランスがとれた高移動度両極性を示すことを見出した。このような類い希な特性を活かして、ホモ接合型有機EL素子でフルカラー発光を世界で初めて実現した。有機ELはヘテロ接合型とよばれる多物質多層構造をもつ素子

が現在の主流である。これに対して、ホモ接合型は単一の有機材料をマトリックスとして、そこにキャリア注入や発光のための有機または無機材料をドーピングするという手法で作製される素子であり、製造コスト削減等の観点からも注目されている。

また、炭素のみからなる縮環 π 電子系化合物であるインダセン誘導体の新規合成法を確立し、それらが高移動度両極性かつ高効率発光性をいう複合機能を示すことを見出した。さらに、励起三重項状態エネルギー制御の手法を確立したほか、特異な分子間相互作用により凝集体を形成する系なども見出しており、新たな溶液・固体物性発現に成功している。

3. 現在までの達成度

一連の研究を通じて、含有する典型元素の種類・置換基・縮環形式等の構造的要因と、軌道準位・励起状態エネルギー・キャリア輸送特性・熱安定性等の物性との相関についての知見を得ている。また、進捗状況欄で述べたように複合機能分子の開発にも成功している。これらの成果は、原著論文17報（印刷中を含む）、特許出願9件、プレスリリースや新聞報道として広く報告しており、計画通りもしくはそれ以上の進展があると考えている。

4. 今後の研究の推進方策

典型元素と炭素 π 電子系との相互作用に関する知見を活かしつつ、今後は遷移金属元素と金属の相互作用も組み込んだ系の構築を検討し、さらなる複合化・高機能化を目指した材料開発へと展開する計画である。

5. 代表的な研究成果

(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 17 件)

- (1) "Mechanochromic and Color-change Properties of 2,6-Di(2-pyridyl)benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difuran in Solid and Solution", Tsuji, H.; Favier, G.; Mitsui, C.; Lee, S.; Hashizume, D.; Nakamura, E. *Chem. Lett.*, *in press*.
- (2) "Indium-catalyzed synthesis of furans and pyrroles via cyclization of α -propargyl- β -ketoesters", Tsuji, H.; Yamagata, K.-i.; Ueda, Y.; Nakamura, E. *Synlett*, *in press*.
- (3) "Photophysical and Electrochemical Properties of 2,3,6,7-Tetraaryl-substituted Benzo[1,2-*b*:5,4-*b'*]difurans Synthesized by Modular Method", Tsuji, H.; Mitsui, C.; Sato, Y.; Nakamura, E. *Heteroatom Chemistry*, *in press*.
- (4) "Synthesis of Tetrasubstituted Alkenes by Stereo- and Regioselective Stannylithiation of Diarylacetylenes", Tsuji, H.; Ueda, Y.; Ilies, L.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11854–11855.
- (5) "Modular Synthesis of Poly-benzo[*b*]silole Compounds for Hole-Blocking Material in Phosphorescent Organic Light Emitting Diodes", Ilies, L.; Sato, Y.; Mitsui, C.; Tsuji, H.; Nakamura, E. *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 1376–1381.
- (6) "Benzophosphole Oxide and Sulfide for Thermally Stable Cathode Buffer Layers in Organic Thin-Film Photovoltaic Devices", Tsuji, H.; Sato, K.; Sato, Y.; Nakamura, E. *Chem.–Asian J.* **2010**, *5*, 1294–1297.
- (7) "Modular Synthesis of 1*H*-Indenes, Dihydro-*s*-Indacene, and Diindenoindacene— A Carbon-bridged *p*-Phenylenevinylene Congener", Zhu, X.; Mitsui, C.; Tsuji, H.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13596–13597.
- (8) "Synthesis of Benzo[*b*]siloles via KH-Promoted Cyclization of (2-Alkynylphenyl)silanes", Ilies, L.; Tsuji, H.; Nakamura, E. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3966–3968.
- (9) "Benzo[*b*]phosphole Sulfides. Highly Electron-transporting and Thermally Stable Molecular Materials for Organic Semiconductor Devices", Tsuji, H.; Sato, K.; Sato, Y.; Nakamura, E. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3364–3366.
- (10) "Bis(carbazolyl)benzodifuran: A High-mobility Ambipolar Material for Homojunction Organic Light-emitting Diode Devices", Tsuji, H.; Mitsui, C.; Sato, Y.; Nakamura, E. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 3776–3779.
- (11) "Indium-Catalyzed [1 + *n*] Annulation Reaction between β -Ketoester and α,ω -Diyne", Tsuji, H.; Tanaka, I.; Endo, K.; Yamagata, K.; Nakamura, M.; Nakamura, E. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1845–1847.
- (12) "Mechanistic Study of the Manganese-Catalyzed [2 + 2 + 2] Annulation of 1,3-Dicarbonyl Compounds and Terminal Alkynes", Yoshikai, N.; Zhang, S.-L.; Yamagata, K.-i.; Tsuji, H.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4099–4109.
- (13) "Tetraaryl-substituted Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dipyrroles: Synthesis, Properties, and Applications to Hole-injection Materials in OLED Devices", Tsuji, H.; Yokoi, Y.; Mitsui, C.; Ilies, L.; Sato, Y.; Nakamura, E. *Chem.–Asian J.* **2009**, *4*, 655–657.
- (14) "Efficient Formation of Ring Structure Utilizing Multisite Activation by Indium Catalysis", Itoh, Y.; Tsuji, H.; Yamagata, K.-i.; Endo, K.; Tanaka, I.; Nakamura, M.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17161–17167.
- (15) "Manganese-Catalyzed Benzene Synthesis by [2 + 2 + 2] Coupling of 1,3-Dicarbonyl Compound and Terminal Acetylene", Tsuji, H.; Yamagata, K.-i.; Fujimoto, T.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7792–7793.
- (16) "Modular Synthesis of Benzo[*b*]phosphole Derivatives via BuLi-Mediated Cyclization of (*o*-Alkynylphenyl)phosphine", Tsuji, H.; Sato, K.; Ilies, L.; Itoh, Y.; Sato, Y.; Nakamura, E. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2263–2265.
- (17) "Modular Synthesis of Functionalized Benzosiloles by Tin-Mediated Cyclization of (*o*-Alkynylphenyl)silane", Ilies, L.; Tsuji, H.; Sato, Y.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4240–4241.

[学会発表] (計 15 件)

- (1) "Synthesis of Benzophosphole Derivatives and Their Utility as n-Type Material for Organic Semiconducting Devices" Tsuji, H.; Sato, K.; Sato, Y.; Nakamura, E. Pacificchem, 2010.12.17, Honolulu, HI, USA.
- (2) "Modular Synthesis of 1*H*-Indene, Dihydro-*s*-Indacene Derivatives and Ladder-type Oligo(phenylenevinylene)s as New Ambipolar Materials" Zhu, X.; Mitsui, C.; Tsuji, H.; Nakamura, E., 2010.12.17, Honolulu, HI, USA.
- (3) "Synthesis of benzodifurans with high triplet energy level and their application for host materials in phosphorescent OLED devices" Mitsui, C.; Tsuji, H.; Sato, Y.; Nakamura, E., Pacificchem, 2010.12.15–20, Honolulu, HI, USA.

(4) "Synthesis of π -Conjugated System Containing Group 15 Elements and Their Application to Organic Semiconducting Devices", Tsuji, H.; Nakamura, E. The 5th International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia (ICCEOCA-5), 2010.11.7-11, Hsinchu, Taiwan.

(5) 「単純内部アルキンの高選択的スタンニルリチオ化反応と精密有機合成への応用」○上田祥之, イリエシュ ラウレアン, 辻 勇人, 中村栄一, 第 14 回ケイ素化学協会シンポジウム, 2010.11.19-20, 湯河原, 神奈川.

(6) 「電子共役系機能性物質のモジュラー合成」, 辻 勇人, 第 27 回有機合成化学セミナー, 2010.9.2-4, 舞子, 神戸.

(7) "Property Modulation of Benzodifuran Derivatives via Zn-Mediated Cyclization" Tsuji, H.; Mitsui, C.; Sato, Y.; Nakamura, E., 24th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC), 2010.7.18-23, Taipei, Taiwan.

(8) "Unique Photophysical and Electronic Properties of Fused Furans", Tsuji, H., 1st International Symposium on Emergence of Highly Elaborated π -Space and its Function, 2009.12.18-19, Osaka.

(9) "Synthesis of Fused π -Conjugated Molecules and their Applications to Organic Electronic Devices" Tsuji, H., 5th Sino-Japanese Symposium on Organic Chemistry for Young Scientists, 2009.10.08, Chengdu, China.

(10) "Modular Synthesis of π -Conjugated System Including Group 15 Elements", Tsuji, H.; Yokoi, Y.; Sato, K.; Sato, Y.; Nakamura, E., 13th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-13), 2009.7.19-24, Luxembourg.

(11) "Bis(carbazolyl)benzodifuran with a High Mobility Ambipolar Property for Homojunction OLEDs" Mitsui, C.; Tsuji, H.; Sato, Y.; Nakamura, E., 13th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-13), 2009.7.19, Luxembourg.

(12) 「モジュラー合成法に基づく新規縮環 π 電子系化合物ライブラリの構築とその応用」辻 勇人, 有機 EL 研究会, 2008.12.10, 東京.

(13) 「インジウム触媒を用いた β -ケトエステルと α, ω -ジインとの形式的 [1+n] 環化反応」山形憲一, 田中生, 遠藤恆平, 辻 勇人, 中村正治, 中村栄一, 第 55 回有機金属化学討論会, 2008.9.28-30, 大阪府大, 堺.

(14) 「新規多置換ベンゾホスホール誘導体の合成および物性評価」佐藤恒輔, 辻 勇人, 中村栄一, 佐藤佳晴, 日本化学会 第 2 回関

東支部大会, 2008.9.18-19, 群馬大, 桐生.

(15) "Bis(carbazolyl)-substituted benzodifuran as ambipolar material for full-color OLED" Mitsui, C.; Tsuji, H.; Sato, Y.; Nakamura, E., The 9th International Symposium on Functional π -Electron Systems (F π 8), 2008.7.21-25, Gratz, Austria.

〔図書〕(計 1 件)

(1) ホモ接合有機 EL 素子材料, 辻 勇人, 「有機 EL 照明用材料の開発と評価技術」サイエンス & テクノロジー, pp 44-52 (2010).

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 9 件)

(1) 名称: キノイド型炭素架橋フェニレンビニレン化合物, 及びキノイド型フェニレンビニレン化合物の安定化方法

発明者: 中村栄一, 辻 勇人, 朱 曉張

権利者: 東京大学

種類: 特許

番号: 特願 2011-058222

出願年月日: 2011.3.16

国内外の別: 国内

(2) 名称: 光電変換素子及びその製造方法, 太陽電池, 並びに光電変換素子材料

発明者: 中村栄一, 辻 勇人, 三津井親彦, 古川俊輔, 佐藤佳晴

権利者: JST

種類:

番号: 特願 2011-053549

出願年月日: 2011.3.10

国内外の別: 国内

(3) 名称: 光電変換素子およびその製造方法
発明者: 中村栄一, 佐藤佳晴, 辻 勇人, 横井優季

権利者: JST

種類: 特許

番号: 特願 2010-14573

出願年月日: 2010.1.26

国内外の別: 国内

(4) 名称: 発光性組成物, 有機電界発光素子, 及びベンゾジフラン誘導体

発明者: 中村栄一, 辻 勇人, 三津井親彦

権利者: JST

種類: 特許

番号: 特願 2010-010770

出願年月日: 2010.1.21

国内外の別: 国内

(5) 名称: インダセン誘導体及びその製造方法, 並びに炭素架橋 p-フェニレンビニレン誘導体及びその製造方法

発明者: 中村栄一, 辻 勇人, 朱 曉張

権利者: 東京大学

種類: 特許

番号: 特願 2009-178975

出願年月日：2009.7.31

国内外の別：国内

(6) 名称：ベンゾポリホスホール化合物を用いた光電変換素子

発明者：中村栄一，佐藤佳晴，辻 勇人，佐藤恒輔

権利者：JST

種類：特許

番号：特願 2009-26566

出願年月日：2009.2.6

国内外の別：国内

(7) 名称：ポリベンゾホスホール誘導体を用いた光電変換素子

発明者：中村栄一，佐藤佳晴，辻 勇人，佐藤恒輔

権利者：JST

種類：特許

番号：特願 2008-305535

出願年月日：2008.11.28

国内外の別：国内

(8) 名称：縮環ピロール化合物を用いた有機電界発光素子

発明者：中村栄一，佐藤佳晴，辻 勇人，横井優季

権利者：JST

種類：特許

番号：特願 2008-208762

出願年月日：2008.8.13

国内外の別：国内

(9) 名称：新規ポリベンゾホスホール誘導体およびその製造方法

発明者：中村栄一，佐藤佳晴，辻 勇人，佐藤恒輔

権利者：JST

種類：特許

番号：特願 2008-132426

出願年月日：2008.5.20

国内外の別：国内

○取得状況（計1件）

名称：芳香族アミン化合物を用いた有機電界発光素子

発明者：中村栄一，佐藤佳晴，辻 勇人，三津井親彦

権利者：JST

種類：特許

番号：許第 4583470

取得年月日：2010.11.17

国内外の別：国内

〔その他〕

○受賞（4件）

(1) Banyu Chemistry Award 2009 「炭素環およびヘテロ環形成反応の開発と応用」2009.12.5

(2) 有機合成化学奨励賞 「電子共役系機能性物質のモジュラー合成」2010.2.19

(3) 平成22年度文部科学大臣表彰若手科学者

賞「有機電子素子の革新に資する含典型元素有機材料開発の研究」2010.4.13

(4) Thieme Chemistry Journal Award 2011, 2010.11.29

○研究成果に関する新聞報道（5件）

(1) 日本経済新聞（2009.5.25 夕刊1面）

(2) 毎日新聞（2009.5.25 夕刊6面）

(3) 日経産業新聞（2009.5.26 11面）

(4) 読売新聞（2009.7.5 朝刊23面）

(5) 神戸新聞（2009.7.25 朝刊5面）

○研究成果に関するサイトのURL（1件）

プレスリリース「見えてきた 照明・ディスプレイの未来形」

<http://www.s.u-tokyo.ac.jp/press/press-2009-12.html>