

令和 5 年 6 月 22 日現在

機関番号：24201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05465

研究課題名(和文) 極限まで高い光耐久性をもたせたテトラセン誘導体の開発と機能評価

研究課題名(英文) Development and function evaluation of tetracene derivatives having extremely high light-durability

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) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：テトラセン骨格に5員環縮環(インデン縮環およびシクロペンテン縮環)を施した分子は、異常に高い光耐久性を有することを見出した。5員環縮環の位置と数による光耐久性の影響を調べるために、新たな5員環縮環したテトラセン誘導体の合成を行い、その物性を調査した。1箇所に5員環縮環をもつ分子よりも、2箇所に5員環縮環をもつ分子の方がかなり高い光耐久性を有することを明らかにした。インデン縮環とシクロペンテン縮環を比較すると、シクロペンテン縮環した分子の方がより光耐久性が優れていることがわかった。インデン縮環上のフェニル基上の置換基の電子的効果を検討すると、電子供与基を導入するとやや不安定化することを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機分子を電子デバイスへ実装する上で製品を長く使うため、材料の長寿命化が重要な課題である。ベンゼン環が直線方向に4個縮環した骨格のテトラセンは有機半導体として有望な分子と見なされてきたが、薄膜形成時に溶液処理法を用いることを想定した場合、溶液状態では、光と空気の共存下では酸化が速く進む問題があり、溶液処理法に適していなかった。今回調査を行った5員環縮環を施したテトラセン誘導体は、溶液状態でも光酸化の速度がかなり遅く(4週間で3%程度)、p型半導体特性を示すものもあったことから、有機半導体として有望な物質であることを示すことができた。

研究成果の概要(英文)：We demonstrated that the molecules to which five-membered rings (indene or cyclopentene) are fused had extraordinarily high photo-durability. To survey the effect of the position and number of the five-membered rings, new tetracene derivatives possessing five-membered rings were prepared, and their physical properties were measured. We found that the molecules having two five-membered rings were more stable than those having one five-membered ring, that cyclopentene-fused molecules were superior to indene-fused ones, and that, in cyclopentene-fused family, the introduction of an electron-donating substituent on phenyl group brought about slight instability.

研究分野：有機化学

キーワード：有機合成 多環式芳香族分子 アセン テトラセン 光物性 光耐久性 有機半導体

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機半導体は無機半導体にない軽量・大面積・フレキシブル・印刷が可能といった特徴を有し、新規な有機半導体の開発(基礎研究)はフレキシブルディスプレイ・電子ペーパー・IC タグなどの次世代の電化製品の創出(応用研究)につながるため、社会的に重要性が高い。有機半導体には、低分子材料系のベンゼン環が直線方向に縮環したアセン化合物(以下、単にアセン)がある。アセンは高電荷移動度をもち、発光能を有し、また、良質な薄膜作成が可能なることから、光・電子デバイスにおける核となる素材の一つであり、アセンに関する研究が化学・物理の学問分野で実用化を目指して活発に行われている。

化学の分野では母骨格アセンの化学修飾が研究テーマの中心となっている。これは、1) 有機合成の手法を用いて側鎖置換基が導入できること、2) 側鎖置換基の導入は母体化合物の有機溶媒への溶解性を向上できること、3) 側鎖置換基の自己組織化能を利用して薄膜デバイス中の分子の配向をある程度制御できるといった長所が存在するためである。しかし、アセンは、ベンゼン環の数が多きものほど、光分解しやすく大気安定性に劣る欠点を有し、実用化には難があると考えられている。すなわち、アセンを可視光と酸素の両方にさらすと酸素付加体または[4 + 4]環化付加二量体を生成するため、アセンの光耐久性を向上させることが実用化への大きな課題になっている。

2. 研究の目的

本研究の目的は、アセンとしての性質を大きく損なうことなく極限まで高い光耐久性を有するテトラセン誘導体を開発することである。そのために、テトラセンの周辺位置(内部ベンゼン環寄りの位置および外部ベンゼン環寄りの位置)に、シクロペンテン縮環またはインデン縮環を行った様々な新規テトラセン誘導体の系統的合成を実施する(図1)。次に、合成した化合物の機能評価を行い、光耐久性に強く影響をもたらす化学構造的・電子構造的な要因を明らかにしていくことである。

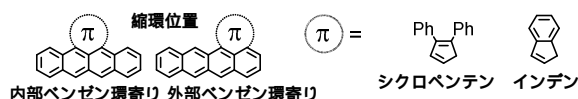
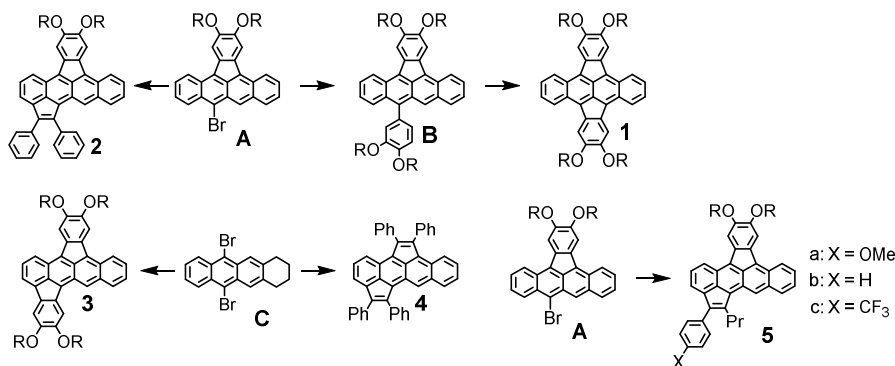


図1 分子設計

3. 研究の方法

下記スキームに従って、テトラセン誘導体 1-5 を合成を行うことにした。化合物 A, C は、我々の研究室で新たに開発した臭素置換化合物である。これらの臭素を足掛かりにパラジウム触媒を用いたシクロペンテンアニュレーションや鈴木-宮浦クロスカップリングを利用して、2 箇所のインデン縮環化合物 1, 3、インデン縮環とシクロペンテン縮環が 1 箇所ずつの化合物 2、2 箇所のシクロペンテン縮環の化合物 4 を合成する。さらに、シクロペンテンアニュレーションの基質としてほとんど報告例が無いアリールアルキルアセチレンを用いて、化合物 A の非対称型シクロペンテンアニュレーションで得られた生成物 5 のキャラクタリゼーションについても報告する。一連の合成した化合物について、溶液中の光物性と光耐久性の解明、サイクリックボルタンメトリーによる酸化還元電位の計測、分子軌道計算を用いた電子状態について検討を行った。



4. 研究成果

(1) 化合物 1, 2 の合成

モノプロモ化合物 A の鈴木-宮浦クロスカップリング反応で定量的に化合物 B が得られた。FeCl₃を用いた化合物 B の Scholl 反応で化合物 1 を得た。化合物 A とジフェニルアセチレンを用いたシクロペンテンアニュレーションは、収率 60% で化合物 2 を与えた。

(2) 化合物 3, 4 の合成と性質

ジブromo化合物 C の鈴木-宮浦クロスカップリング反応、 FeCl_3 を用いた Scholl 反応、酸化剤の DDQ を用いた脱水素芳香族化により、化合物 3 を良好な収率で合成した。化合物 C からジフェニルアセチレンを用いたシクロペンテンアニュレーション、続く、酸化剤の DDQ を用いた脱水素芳香族化により化合物 4 を得た。

(3) 化合物 5 の合成

モノブromo化合物 A とアリールプロピルアセチレンを用いたシクロペンテンアニュレーションは収率 30%前後で生成物を与えた。生成物には 2 種類の構造異性体が考えられたが、立体関係を明らかにすることのできる NOESY 測定によって、フェニル基が分子の外側を向く位置・プロピル基は分子の内側を向く位置に一義的に決まることを明らかにした。選択的に化合物 5 が生じた理由を明らかにするため、中間種としてパラダサイクルを経由する反応機構を考えた。分子軌道計算ソフトウェアの Gaussian09 を用いてエネルギーを評価すると、立体的に高いフェニル基が分子の外側を向く方がエネルギーが低くなることを見つけ、実験結果の一致が見られた。

(4) 化合物 1-5 の溶液状態の光物性および光耐久性

化合物 1-5 は暗青色固体として単離された。ジクロロメタン溶液の吸収スペクトルを測定すると、吸収帯は可視領域の全域をカバーし、吸収帯は 800-900 nm の近赤外領域に達し、HOMO-LUMO ギャップの小ささが示唆された。

続いて、空気の入ったフタ付きの石英セル中の溶液に、蛍光灯を 24 時間照射して、溶液の吸収の経時変化を調べた。いずれの化合物も 1 週間で 3%以内の分解、4 週間で 90%以上の残存と極めて高い光耐久性を有することがわかった。中でも化合物 4 が最も光耐久性が高いことがわかった。化合物 5 においては、フェニル基上の置換基 X が電子求引基のものが光耐久性のやや低下が見られた。

(5) 化合物 1-5 の電気化学的性質

サイクリックボルタメトリーにより酸化還元電位を計測した。サイクリックボルタモグラムは、1 段階の可逆な酸化波および 2 段階の可逆な還元波を示した。還元が 2 段階進行することは、2 箇所存在する 5 員環が電子受容能を有することを示唆した。化合物 5 においてはフェニル基上の置換基 X の異なる電子的効果が酸化還元電位にほとんど影響を及ぼさないことがわかった。

(6) 化合物 1-5 の分子軌道計算

Gaussian09 ソフトウェアを用いて HOMO と LUMO のエネルギーレベルと軌道係数について調べた。すべての分子において、HOMO は約 -5.2 eV、LUMO は約 -3.5 eV であった。軌道係数に目を向けると、LUMO では母骨格の全ての炭素原子上に係数が載っていたが、HOMO では 5 員環に接触したテトラセンの一番外側のベンゼン環の炭素上で係数が存在しない領域が見られた。この傾向はテトラセン母骨格の結果とは異なっており、この電子構造の違いが光耐久性の向上をもたらすことが示唆された。

(7) 化合物 1-5 の有機半導体特性

シリコン基板にドロップキャスト法で薄膜を形成し、90 ° で基板をアニール処理し、ボトムゲート・ボトムコンタクト型の FET を作製して、真空チャンバー内で測定を行った。p 型半導体挙動を示したが、移動度は $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と低い値であった。側鎖が最適化されていないため製膜性がよくないことが原因と考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shunpei Kataoka, Shuichi Suzuki, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa, Taisuke Matsumoto, Motoko S. Asano, Toshitada Yoshihara, Chitoshi Kitamura, Shin-ichiro Kato	4. 巻 86
2. 論文標題 S,C,C- and O,C,C-Bridged Triarylaminines and Their Persistent Radical Cations	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Org. Chem.	6. 最初と最後の頁 12559-12568
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yukako Naito, Ryo Moriguchi, Chitoshi Kitamura, Taisuke Matsumoto, Toshitada Yoshihara, Tsutomu Ishi-i, Yuka Nagata, Hiroki Takeshita, Kazunari Yoshizawa, Yoshihito Shiota, Kazumasa Suzuki, Shin-ichiro Kato	4. 巻 17
2. 論文標題 Augmented Self-Association by Electrostatic Forces in Thienopyrrole-Fused Thiadiazoles that Contain an Ester instead of an Ether Linker	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chem. Asian J.	6. 最初と最後の頁 e202101341
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Keita Kishimoto, Kasane Oda, Jun-ichi Nishida, Chitoshi Kitamura, Takeshi Kawase	4. 巻 94
2. 論文標題 Structurally strained cyclic xanthene dimers: A model for rigid crown ether moiety in the reduced graphene oxide framework	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bull. Chem. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 2216-2220
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Koji Katayama, Yuka Matsuura, Chitoshi Kitamura, Jun-ichi Nishida, Takeshi Kawase	4. 巻 -
2. 論文標題 2-Aryl-1H-benz[de]isoquinolinium Ions: Cationic Dyes Displaying Mechanochromism and Crystallochromism	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ChemPhotoChem	6. 最初と最後の頁 e202200013
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nishida Keigo, Ono Katsuhiko, Kato Shin-ichiro, Kitamura Chitoshi	4. 巻 61
2. 論文標題 Reductive methylation of triphthaloylbenzene: Isolation and characterization of hexamethoxy-trinaphthylene and two unexpected trinaphthylene derivatives	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Tetrahedron Letters	6. 最初と最後の頁 152422 ~ 152422
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tetlet.2020.152422	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 山崎惇平, 上床界, 加藤真一郎, 北村千寿
2. 発表標題 シクロヘキササン環が縮環した9,10-ジプロモアントラセンを鍵中間体に用いる新規テトラセン誘導体の合成と性質
3. 学会等名 日本化学会第103回春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 畑川智彦, 加藤真一郎, 西田純一, 川瀬毅, 北村千寿
2. 発表標題 非対称シクロペンテンアニユレーションを用いたシクロペンタインデノテトラセン誘導体の合成と性質
3. 学会等名 第32回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山崎惇平, 加藤真一郎, 北村千寿
2. 発表標題 シクロヘキササン環が縮環したアントロンを鍵中間体に用いる新規テトラセン誘導体の合成と性質
3. 学会等名 第32回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山崎惇平, 加藤真一郎, 北村千寿
2. 発表標題 シクロヘキサン環が縮環したアントロンを鍵中間体に用いる新規テトラセン誘導体の合成と性質
3. 学会等名 第32回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 畑川智彦, 加藤真一郎, 西田純一, 川瀬毅, 北村千寿
2. 発表標題 非対称シクロペンテンアニユレーションを用いたシクロペンタインデノテトラセン誘導体の合成と性質
3. 学会等名 第32回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山崎惇平, 上床界, 加藤真一郎, 北村千寿
2. 発表標題 シクロヘキサン環が縮環した9,10-ジプロモアントラセンを鍵中間体に用いる新規テトラセン誘導体の合成と性質
3. 学会等名 日本化学会第103回春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小林渚, 加藤真一郎, 小林隆史, 内藤裕義, 北村千寿
2. 発表標題 窒素上に置換基を有するアントラセン-1,9-ジカルボキシイミドの合成と固体蛍光特性
3. 学会等名 日本化学会第102回春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 畑川智彦, 古谷遥子, 加藤真一郎, 西田純一, 川瀬毅, 北村千寿
2. 発表標題 シクロペンタ[1,2,3-de]インデノ[1,2,3-op]テトラセン誘導体の合成と性質
3. 学会等名 日本化学会第102回春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山崎惇平, 加藤真一郎, 北村千寿
2. 発表標題 新規テトラセン誘導体の合成と性質
3. 学会等名 日本化学会第102回春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小林渚, 川本健吾, 加藤真一郎, 小林隆史, 内藤裕義, 西田純一, 川瀬毅, 北村千寿
2. 発表標題 側鎖を有するアントラセン-2,3-ジカルボキシイミドの合成、結晶構造、固体蛍光特性
3. 学会等名 日本化学会第101回春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 古谷遥子, 寺田義隆, 加藤真一郎, 西田純一, 川瀬毅, 北村千寿
2. 発表標題 インデノ[1,2,3-fg]テトラセンの位置選択的臭素化を経由する機能化および誘導体の性質
3. 学会等名 日本化学会第101回春季年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	小林 渚 (Kobayashi Nagisa)		
研究協力者	畑川 智彦 (Hatakawa Tomohiko)		
研究協力者	山崎 惇平 (Yamasaki Jumpei)		
研究協力者	上床 界 (Uwatoko Kai)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------