

令和 6 年 6 月 14 日現在

機関番号：34406

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05027

研究課題名(和文)電子受容性カーボンネットワークの合成と機能材料の創出

研究課題名(英文)Development of functional materials based on electron-deficient carbon networks

研究代表者

村田 理尚(Murata, Michihisa)

大阪工業大学・工学部・准教授

研究者番号：30447932

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、酸化C-H/C-Hカップリング(Scholl反応)を用いる短段階での合成ルートにより、共役ネットワーク構造を合成することを目的に実施されたものである。ベンゼンなどの単純なアレール類を試薬とするSchollクロス環化やドミノSchollクロスカップリングとも言うべき新規性の高い合成反応を見出すことができた。さらに、ベンタセンなど直接の変換が困難とされてきた分子にも適用できることがわかった。この反応は、ラジカルカチオン機構や、我々が独自に提唱しているジカチオン機構により、合理的に説明できることがわかった。今後の有機半導体材料および固体発光性材料の開発に貢献する知見を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

酸化C-H/C-Hカップリング反応(Scholl反応)は、共役ネットワークを合成するための強力な手法である。本研究では、分子間Scholl反応に関して、ベンゼンを試薬として用い、テトラセンに合計6つのベンゼン分子が連続的に反応する分子間ドミノScholl反応を初めて見出した。Scholl反応は、これまで主に分子内反応において強力な威力を発揮すると考えられてきた。分子間の連続反応は長い歴史の中でも前例のないタイプの反応例であり、高い学術的意義をもつものである。今後、前駆体の精密な分子設計とその合成が不要になる可能性も期待されることから、材料科学への貢献において意義のある成果である。

研究成果の概要(英文)：We have recently reported short-step synthesis of PAHs that contain a pyracylene moiety, which are based on twofold Scholl cyclization. The thus obtained PAHs exhibit not only an electron-deficient character, but also unique reactivity, which furnished compounds with distinct emission behavior in the solid state. In this research project, we have developed a one-pot domino cross-Scholl reaction in which tetracene reacts with six molecules of benzene to form eight C-C bonds. This intermolecular reaction stands in contrast to the intramolecular Scholl cyclization, which is typically applied to precisely designed precursors. Based on the results of the model reactions and the DFT calculations, a plausible mechanism for the domino reaction, which involves cross-Scholl coupling/annulation and Friedel-Crafts-type reaction, was proposed. This unprecedented reaction should contribute to the short-step synthesis of luminescence materials with intense excimer-type emission.

研究分野：有機機能化学

キーワード：クロスカップリング 共役ネットワーク 蛍光色素 有機半導体 シミュレーション 超分子 マテリアル メカノクロミズム

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ベンゼンが直線的に縮環した構造をもつテトラセンやペンタセンなどのアセン類は特徴的な電子特性をもつ。例えば、一重項ビラジカル基底状態、狭い HOMO-LUMO ギャップ、高いキャリア移動度、一重項励起子分裂などの物性を示すことに興味をもたれ、国内外で活発な研究が行われている。しかし、アセン類やその誘導体は一般に溶解性が低く、また光照射下で酸化が進行しやすいため、より直接的かつ短段階の分子変換手法の開発が望まれる。例えば、代表的なテトラセン誘導体として挙げ

られるルブレンは、非常に高い電荷移動度を示すが、光酸化に対する反応性はテトラセンよりさらに高い。テトラセンやペンタセンなどのアセン類を基盤とした誘導体の合成法に関する研究は材料科学が発展するうえで重要である。

酸化的芳香族 C-H/C-H カップリングは、機能性有機材料や生理活性化合物を含む π 共役系を合成するための理想的な方法の一つである。これまでいくつかの金属触媒を用いた C-H 活性化法が開発されてきたが、選択性および効率の低さという問題を克服するためには、配向基の導入や基質の電子構造の制御が必要である。また別の方法として 2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-1,4-ベンゾキノン (DDQ) をはじめとするさまざまな酸化剤と酸との組み合わせによる Scholl 反応は、多様な拡張 π 電子系を合成する上で非常に有用な反応である。Scholl 反応とは、多環芳香族炭化水素 (PAH) などの合成に理想的な C-H 結合から酸化的に C-C 結合を直接形成する手法である。しかし、Scholl 反応は選択性が低い傾向にあるため、クロスカップリングへの展開は依然として困難である。

2. 研究の目的

本研究は、 π 共役ネットワーク構造を短段階で合成し、その機能を明らかにすることを目的として、異種分子間における酸化的芳香族 C-H/C-H カップリングと、それにより得られる生成物について重点的に調査した。その結果、分子間 Scholl 反応を用いてテトラセンと 6 分子のベンゼンの間に 8 つの C-C 結合を形成して一挙に **1** を得るといふ、前例のないワンポットドミノ型 Scholl クロスカップリングを発見し、その合成過程で得られた一連の生成物の物性評価をおこなった (Figure 1)。

3. 研究の方法と研究成果

酸化的 C-H/C-H カップリング反応を異種分子間で行うにあたり、最も理想的なビルディングブロックはベンゼンである。また、アセンの中でもテトラセンは、骨格中央の 4 個の炭素が高い

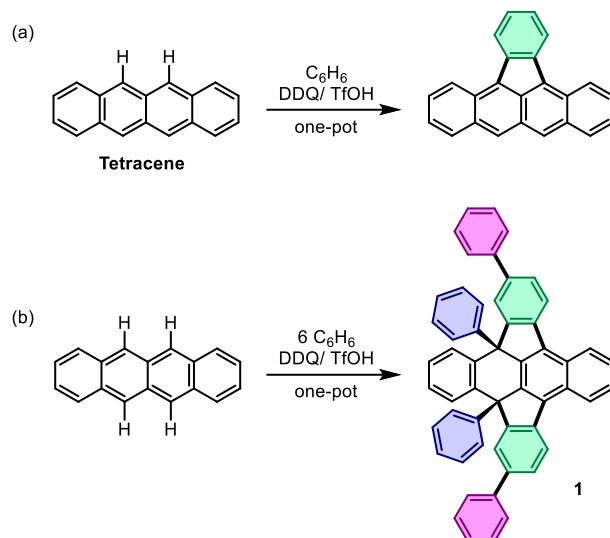


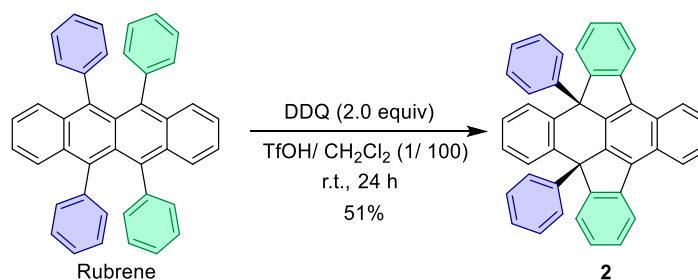
Figure 1. (a) Cross Scholl annulation and (b) the domino-cross Scholl reaction to produce **1** discovered in this work.

反応性を示すため、その反応性にはとくに興味をもたれた。つまり、テトラセンとベンゼンという単純な試薬の組み合わせによる酸化的 C-H/C-H クロスカップリング反応について検討した。

実験は、室温で DDQ と TfOH を用いてテトラセンとベンゼン (2.5 equiv) を反応させることにより行った。その結果、二重の脱水素型クロスアニュレーションによってビスインデノテトラセンが 18%の収率で得られることが初めて確認された。この反応の効率を改善することを目的に、ベンゼンと DDQ の量をそれぞれ増やしたところ、ビスインデノテトラセンの生成も確認されたが、**1** が主生成物として 32%の収率で単離されることを見出した。さらに、ベンゼンと DDQ の量を最適化することにより、**1** の収率は 58%にまで向上した。ビスインデノテトラセンは電子構造に反芳香族性が寄与しているため蛍光を発しないのに対し、**1** は特徴的な黄色の固体発光を示すため、TLC 分析によって **1** の生成を容易に検出することができた。

また、化合物 **1** が生成する反応経路を明らかにするため、いくつかのモデル反応を調べる過程で、ルブレンが DDQ/TfOH を介した前例のない反応で **2** (51%) を与えることも発見した (Scheme 1)。このことは、1,2-ジフェニルテトラセン構造が一般的に高い反応性を示す結果と考えられる。化合物 **2** はルブレンに含まれる不純物として知られていたが、ルブレンからの初めての変換反応が明らかとなった。

Scheme 1. DDQ/ TfOH-Mediated Transformation of Rubrene.



得られた **1** の単結晶を作製し、X 線結晶構造解析を行った。**1** の単結晶は良溶媒に 1,1,2,2-テトラクロロエタン、貧溶媒にメタノールを用いた再結晶によって作製した (Figure 2a)。X 線結晶構造解析によると **1** は π 共役系が剛直に湾曲している構造をもつことが明らかとなった。また **1** は分子間で π - π 相互作用と C-H \cdots π 相互作用がはたらき、ダイマー構造を形成していることがわかった (Figure 2b)。テトラセン誘導体 **1** と **2** の UV-vis 吸収スペクトルと蛍光スペクトルを THF 中で測定したところ、**1** と **2** ではテトラセン部位の π 共役系が切断されたことを反映して、母体テトラセン ($\lambda_{\max} = 474$ nm) よりも吸収が大きく短波長側にシフトした (Figure 2c)。また、**1** は 405 nm に強い吸収帯を示し、**2** の吸収帯 ($\lambda_{\text{abs}} = 383$ nm) に比べて 22nm レッドシフトした。蛍光スペクトル測定では、**1** は 428 nm に最大発光波長 (λ_{em}) をもつ蛍光を示し、**2** の発光帯に比べて 32nm レッドシフトしていた。このことから **2** に 2 つのフェニル基を導入すると、吸収波長とモル吸光係数の両方に影響が出ることがわかった。また、**1** は、ほぼ自由に回転できる末端フェニル基をもつが、比較的小さいストークスシフト (23 nm) を示した。これは **1** の剛直に湾曲した π 共役系によるものと考えられる。さらに、**1** の濃度を高めると (THF 中 3.9×10^{-3} M)、新しい発光バンド ($\lambda_{\text{em}} = 480$ nm) が長波長側に観測された。この結果から、**1** はエキシマー型発光を示しており、これは結晶中に見られるような二量体構造が溶液中においても形成されたことに起因すると考えられる。

以上、テトラセンと 6 分子のベンゼンを反応させて 8 つの C-C 結合を形成するドミノ型クロス Scholl 反応をワンポットで実現した。得られた生成物の X 線構造解析では剛直に湾曲した 3 次元分子構造が明らかとなり、 π - π および C-H \cdots π 相互作用による二量体を形成していること

もわかった。また **1** は溶液中において二量体構造の形成に基づくエキシマー型の発光を示すことが明らかとなった。さらに、ドミノ型クロス Scholl 反応をペンタセンと *t*-ブチルベンゼンまたはベンゼンとの反応に適用すれば、5員環を介して共役が拡張されたビスインデノペンタセン誘導体がワンポットで合成できることもわかった。単純なアレーン類を試薬として用いるドミノ型クロス Scholl 反応により、短段階で大きな π 共役ネットワークを構築できることが示され、今後の有機電子材料の研究に有用な知見を得ることができた。

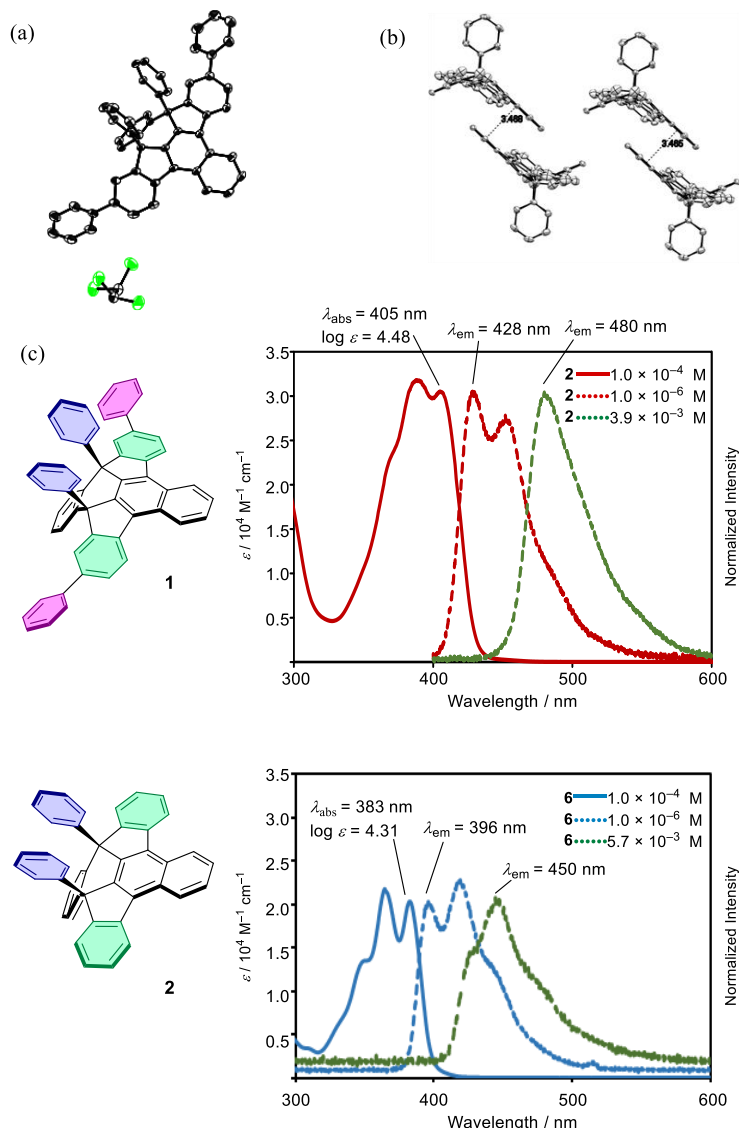


Figure 2. (a) The ORTEP drawing (50% probability for thermal ellipsoids) of **1**. Hydrogen atoms are omitted for clarity. (b) The face-to-face dimeric structure of **1**. (c) UV-vis absorption spectra (solid lines) and the fluorescence spectra (dashed lines) of **1** and **2** in THF.

[その他]

ホームページ等

1) 研究室ホームページ (エネルギー変換物質化学研究室)

https://www.chem.oit.ac.jp/cherry/3_lab/murata/index.html

2) 大阪工業大学工学部応用化学科

<https://www.chem.oit.ac.jp/>

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Takiguchi Nanami, Yamazaki Shohei, Murata Michihisa, Kawano Shintaro, Shizuma Motohiro, Muraoka Masahiro	4. 巻 8
2. 論文標題 Controlling the Molecular Shuttling of pH Responsive [2]Rotaxanes with Two Different Stations	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ChemistrySelect	6. 最初と最後の頁 e202300687
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/slct.202300687	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 Ueda Kazuki, Fukuzaki Riku, Ito Takumu, Toyama Nana, Muraoka Masahiro, Terao Toshiki, Manabe Kei, Hirai Tomoyasu, Wu Ching-Ju, Chuang Shih-Ching, Kawano Shintaro, Murata Michihisa	4. 巻 144
2. 論文標題 A Highly Conductive n-Type Coordination Complex with Thieno[3,2-b]thiophene Units: Facile Synthesis, Orientation, and Thermoelectric Properties	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 18744 ~ 18749
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.2c07888	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 Higashimoto Shinya, Kurikawa Yuya, Tanabe Yuki, Fukushima Takashi, Harada Ai, Murata Michihisa, Sakata Yoshihisa, Kobayashi Hisayoshi	4. 巻 325
2. 論文標題 Photocatalytic property of WO ₃ modified with noble metal co-catalysts towards selective hydroxylation of benzene to phenol under visible light irradiation	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Applied Catalysis B: Environmental	6. 最初と最後の頁 122289 ~ 122289
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apcatb.2022.122289	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 Hsieh Cheng-Ming, Hsiao Huan-Chang, Yamada Yuto, Wu Wei-Ru, Jeng U-Ser, Su Chun-Jen, Lin Ying-Sheng, Murata Michihisa, Chang Yuan Jay, Chuang Shih-Ching	4. 巻 14
2. 論文標題 Promoting the Efficiency and Stability of Nonfullerene Organic Photovoltaics by Incorporating Open-Cage [60]Fullerenes in the Nonfullerene Nanocrystallites	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 39109 ~ 39119
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaami.2c06354	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 該当する

1. 著者名 Ueda Kazuki, Nakanishi Haruka, Tsuboi Yui, Murata Michihisa	4. 巻 80
2. 論文標題 Design and Short-step Synthesis of π -Conjugated Networks toward n-Type Semiconducting Materials	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Synthetic Organic Chemistry, Japan	6. 最初と最後の頁 930 ~ 940
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5059/yukigoseikyokaishi.80.930	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 Mishima Daisuke, Nakanishi Haruka, Tsuboi Yui, Kishimoto Yusho, Yamanaka Yohei, Harada Ai, Togo Masahiro, Yamada Yuto, Muraoka Masahiro, Murata Michihisa	4. 巻 23
2. 論文標題 Domino Cross-Scholl Reaction of Tetracene with Molecular Benzene: Synthesis, Structure, and Mechanism	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 7921 ~ 7926
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.1c02921	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 Hsieh Cheng-Ming, Chuang Min-Ru, Yamada Yuto, Su Chun-Jen, Chang Yuan Jay, Murata Michihisa, Jeng U-Ser, Chuang Shih-Ching	4. 巻 13
2. 論文標題 p-Tetrafluorophenylene Divinylene-Bridged Nonfullerene Acceptors as Binary Components or Additives for High-Efficiency Organic Solar Cells	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 61473 ~ 61486
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.1c19943	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 該当する

1. 著者名 村田理尚, 上田和樹	4. 巻 95
2. 論文標題 フレキシブル熱電変換素子用のn型有機材料の発展	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 「科学と工業」大阪工研協会	6. 最初と最後の頁 69-76
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 無
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17件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 伊藤 巧夢、矢尾板 朋也、村岡 雅弘、村田 理尚
2. 発表標題 共役ニッケル錯体NiETTの高導電性n型フィルムの作製と熱電変換特性
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会(2023)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 坪井 由衣、村岡 雅弘、村田 理尚
2. 発表標題 分子間ドミノScholl反応を利用した湾曲 共役系の合成と性質
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会(2023)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 福崎 陸、上田 和樹、伊藤 巧夢、村岡 雅弘、村田 理尚
2. 発表標題 一次元および二次元構造をもつ 共役ニッケル錯体の合成および熱電変換特性
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会(2023)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 ジョブス デフォンアディティア、伊藤 巧夢、村岡 雅弘、村田 理尚
2. 発表標題 ピチオフェン骨格を導入した 共役ニッケル錯体の成膜および熱電変換特性
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会(2023)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山岡 珠理、中西 晴香、村岡 雅弘、村田 理尚
2. 発表標題 分子間ドミノScholl反応によるルピセン誘導体のワンポット合成と反応
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会(2023)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 矢尾板 朋也、伊藤 巧夢、村岡 雅弘、村田 理尚
2. 発表標題 共役ニッケル錯体NiETTの成膜法および熱電変換特性
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会(2023)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 村田 理尚
2. 発表標題 熱電発電に必要な高性能 n 型熱電フィルム
3. 学会等名 JST 関西9私大～環境・エネルギー、ライフサイエンス～ 新技術説明会(招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中西 晴香, 松本 紗耶未, 村岡 雅弘, 村田 理尚
2. 発表標題 分子間ドミノScholl反応によるアントラセンの直接 拡張
3. 学会等名 第49回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 伊藤 巧夢, 藤井 恒介, 村岡 雅弘, 村田 理尚
2. 発表標題 テトラセンイミド骨格を含む三次元 電子系の合成と性質
3. 学会等名 第49回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 坪井 由衣, 山岡 珠理, 村岡 雅弘, 村田 理尚
2. 発表標題 ドミノSchollクロスカップリングによるテトラセンの直接変換と性質
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 坪井 由衣, 山岡 珠理, 村岡 雅弘, 村田 理尚
2. 発表標題 ドミノScholl反応によるテトラセンの直接変換
3. 学会等名 第42回有機合成若手セミナー「明日の有機合成を担う人のために」
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 村田 理尚, 三嶋 太將, 原田 愛, 中西 晴香, 坪井 由衣, 村岡 雅弘
2. 発表標題 ドミノ脱水素型クロスカップリングによるアセン類の構造変換
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤井 恒介, 伊藤 巧夢, 坪井 由衣, 村岡 雅弘, 村田 理尚
2. 発表標題 テトラベンゾ縮環ペリレンビスイミドの合成と固体構造の解明
3. 学会等名 日本化学会 第11回CSJ化学フェスタ2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 村田 理尚
2. 発表標題 フレキシブル熱電変換素子のための n 型有機材料の開発
3. 学会等名 第 6 回材料相模セミナー (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 坪井 由衣, 三嶋 太將, 村岡 雅弘, 村田 理尚
2. 発表標題 テトラセンとピフェニルとのドミノScholl 反応
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会(2022)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 上田 和樹, 福崎 陸, 村岡 雅弘, 村田 理尚
2. 発表標題 チエノチオフェン骨格を含む 共役ニッケル錯体の合成および熱電特性
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会(2022)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊藤 巧夢, 藤井 恒介, 坪井 由衣, 村岡 雅弘, 村田 理尚
2. 発表標題 テトラセニミドの二量化による電子受容性 共役系の合成と性質
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会(2022)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計0件

〔取得〕 計1件

産業財産権の名称 n型半導体有機材料、導電性膜、及びそれらの製造方法	発明者 村田理尚、上田和樹、當山奈菜	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2023-031508	取得年 2023年	国内・外国の別 国内

〔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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------