

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：34504

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23685020

研究課題名(和文) タンデムヘテロフリーデルクラフツ反応を鍵としたヘテログラフェン類の創製

研究課題名(英文) Synthesis of Heterographenes via Tandem Hetero-Friedel-Crafts Reactions

研究代表者

畠山 琢次 (Hatakeyama, Takuji)

関西学院大学・理工学部・准教授

研究者番号：90432319

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 22,500,000円、(間接経費) 6,750,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、これまで関心を集めながらも研究が遅れている含ヘテログラフェンに着目し、そのボトムアップ合成を可能とするタンデムヘテロFriedel-Crafts反応と多重クロスカップリング反応の開発を行った。また、これらの反応を用いることで、ヘテログラフェンの部分構造である含ヘテロナノグラフェンの短段階合成にも成功した。これらの分子は、高い電荷移動度は発光特性を有していることも明らかとなり、その性質を利用して、高効率リン光有機ELデバイスの開発にも成功した。今後、有機エレクトロニクスにおける新材料として期待できる。

研究成果の概要(英文)：We have developed tandem hetero-Friedel Crafts reactions and multiple cross-coupling reactions toward synthesis of heterographene, which attracts the interest of chemists and physicists in recent years. Using these reactions, we have succeeded in short-step synthesis of heteronanographenes, substructure molecules of heterographenes. These molecules showed high charge transport ability and fluorescence property and thus enabled us to fabricate phosphorescent OLED with high efficiency. Heteronanographenes are new and promising materials for organic electronics.

研究分野：有機合成化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：グラフェン 共役化合物 フリーデルクラフツ ヘテロ原子

1. 研究開始当初の背景

グラフェンは2004年に黒鉛より単離された新たなナノカーボンであり、現在、化学蒸着法などを用いた合成研究や有機エレクトロニクス材料としての応用研究が盛んに行われている。これに対し、共役系にヘテロ元素を有するヘテログラフェンは、集積構造や電子移動特性などに関する理論化学的に予測した研究はあるものの、その精密合成は困難である。

2. 研究の目的

これまで関心を集めながらも研究が遅れているヘテログラフェンに着目し、そのボトムアップ合成を可能とするヘテロ Friedel-Crafts 反応と多重クロスカップリング反応の開発を行う。一連の研究で得られる化合物群は、ヘテログラフェンの部分構造に相当する拡張共役系を有するヘテロナノグラフェンであり、その構造解析と物性測定を通じて、これまで理論化学的に予測に留まっていたヘテログラフェンの化学の本質に迫る。これら基礎研究に加えて、機能性有機材料としての応用研究を行うことで、「ヘテロナノグラフェンの化学」を一つの研究分野として確立することが本研究の最終目標である。

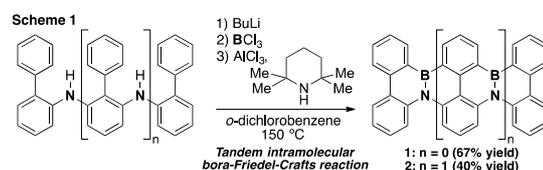
3. 研究の方法

予備的検討で見出したホスファナノグラフェンの合成戦略を基盤に、様々なヘテロ元素を含むグラフェン型分子の合成を行う。具体的には、(1) タンデムヘテロ Friedel-Crafts 反応の開発、(2) 多重クロスカップリング反応の開発、(3) 拡張共役系を有するヘテロナノグラフェンの合成、という3つの課題に段階的に取り組み、合成手法としての汎用性を確立する。また、得られたヘテロナノグラフェンの構造解析と物性測定を通じて、これまで理論化学的

予測に留まっていたヘテログラフェンの化学の本質に迫る。これら基礎研究に加えて、特異な共役系を利用した機能開拓にも取り組む。

4. 研究成果

塩化アルミニウムと2,2,6,6-テトラメチルピペリジンを用いた分子内タンデムボラフリーデルクラフツ反応を開発することで、4b-アザ-12b-ボラジベンゾ[g,p]クリセン**1**や8b,11b-ジアザ-19b,22b-ジボラヘキサベンゾ[a,c,fg,j,i,op]テトラセン**2**などの縮環部にBN構造を有する1,2-アザボリン類の短段階合成に成功した (Scheme 1)。



化合物**1**の単結晶X線構造解析を行った結果、水素同士の立体反発から螺旋不斉を有するねじれた分子構造を持つことが分かった。結晶中ではP体とM体は各々別々のカラムを形成し積層している。また、**1**の炭素類縁体であるジベンゾ[g,p]クリセン**3**に関しても単結晶X線構造解析を行った結果、両者は分子構造のみならず集積構造も酷似しており、結晶格子定数もほぼ同じであることが明らかとなった (Figure 2)。興味深いことに、TRMC測定において**1**の電荷移動度は $7.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ となり、**3**の電荷移動度 ($7.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) に比べて大幅に向上することが明らかとなった。同様に、蒸着薄膜を用いたTOF法による電荷移動度測定においても、**1**は**3**の数倍程度の正孔移動度 ($\mu_+ = 4.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) と電子移動度 ($\mu_- = 2.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) を示した。両者の集積構造をもとに、隣り合う分子間の電荷カップリング計算を行った結果、b軸、c軸方向では同程度の値であったが、a軸方向には約10倍の違いが

見られた。1と3の集積構造は酷似しているが、そのHOMO/LUMOの電子分布は大きく異なるため、a軸方向での分子間軌道相互作用が変化したものと考えられる。

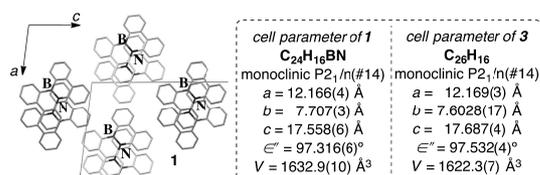


Figure 2 X-ray single crystal structure of 1 and cell parameters of 1 and 3

II 共役骨格を拡張したアミン4を基質とすることで、BN縮環[6]ヘリセン誘導体5の合成に成功した (Scheme 2)。5のラセミ体(rac-5)、および光学分割した光学活性体(P)-5のX線構造解析により、各々が全く異なる集積構造をとっていることが明らかとなった (Figure 3)。まず、rac-5はP体およびM体は、b軸方向に各々1次元カラムを形成し、各カラムは誘起する双極子モーメントが打ち消されるように積層している。一方で、(P)-5はb軸方向に120°回転しながら三層ずつ、双極子モーメントの総和が0になるよう積層している。両者の集積構造をもとに、隣り合う分子間の電荷カップリング計算を行った結果、rac-5は正孔移動度が大きく、(P)-5は電子移動度が大きいことが示唆された。そこで実際に蒸着薄膜の電荷移動度を測定したところ、rac-5と(P)-5では主たるキャリアが反転することを見出した。本現象はアザボラジベンゾ[6]ヘリセンに特有であり、今後、有機半導体材料としての応用が期待される。

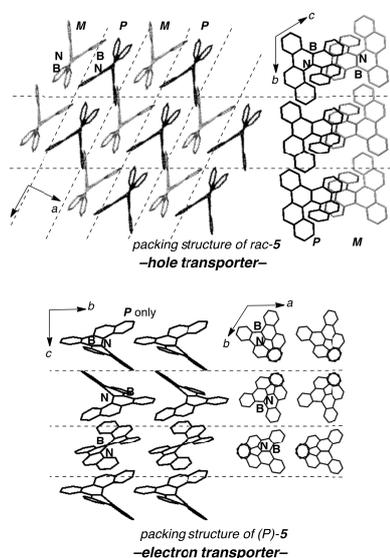
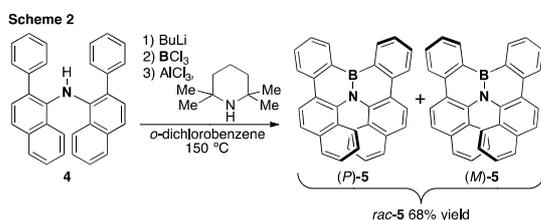


Figure 3 X-ray single crystal structures of rac-5 and (P)-5

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9件)

- (1) DFT Study of 5-Endo-Trig-Type Cyclization of 3-Alkenoic Acids Using Pd-SPRIX Catalyst: Importance of the Rigid Spiro Framework for Both Selectivity and Reactivity
Gabr, R. K.; Hatakeyama, T; Takenaka, K.; Takizawa, S.; Okada, Y.; Nakamura, M.; Sasai, H.
Cem. Eur. J. **2013**, *19*, 9518-9525. 査読有
DOI: 10.1002/chem201203189
- (2) Iron-Catalyzed Aromatic Amination for Nonsymmetrical Triarylamine Synthesis
Hatakeyama, T; Imayoshi, R.; Yoshimoto, Y.; Ghorai, S. K.; Jin, M.; Takaya, H.; Norisue, K.; Sohrin, Y.; Nakamura, M Nakamura, M.
J. Am. Chem. Soc. **2012**, *134*, 20262–20265. 査読有
DOI: 10.1021/ja309845k
- (3) Azaboradibenzo[6]helicene: Carrier Inversion Induced by Helical Homochirality
Hatakeyama, T; Hashimoto, S.; Oba, T.;

Nakamura, M.
J. Am. Chem. Soc. **2012**, *134*, 19600–19603.
査読有
DOI :10.1021/ja310372f

(4) Iron-Catalyzed Alkyl-Alkyl Suzuki
-Miyaura Coupling
Hatakeyama, T.; Hashimoto, T.; Kathriarachchi,
K. K. A. D. S.; Zenmyo, T.; Seike, H.;
Nakamura, M.
Angew. Chem. Int. Ed. **2012**, *51*, 8834–8837.
査読有
DOI: 10.1021/ja103973a

(5) Cross-Coupling of Non-activated
Chloroalkanes with Aryl Grignard Reagents in
the Presence of Iron/N-Heterocyclic Carbene
Catalysts
Ghorai, S. K.; Jin, M; Hatakeyama, T.;
Nakamura, M.
Org. Lett. **2012**, *14*, 1066–1069. 査読有
DOI: 10.1021/ol2031729

(6) Synthesis of BN-fused Polycyclic
Aromatics via Tandem Intramolecular
Electrophilic Arene Borylation
Hatakeyama, T.; Hashimoto, S.; Seki, S.;
Nakamura, M.
J. Am. Chem. Soc. **2011**, *133*, 18614–18617.
査読有
DOI: 10.1021/ja208950c

(7) Tuning Chemoselectivity in Iron-Catalyzed
Sonogashira-type Reaction Using a
Bisphosphine Ligand with Peripheral Steric
Bulk: Selective Alkynylation of Non-activated
Alkyl Halides
Hatakeyama, T.; Okada, Y.; Yoshimoto, Y.;
Nakamura, M.
Angew. Chem. Int. Ed. **2011**, *50*, 10973–10976.
査読有
DOI: 10.1002/anie.201104125

(8) Stereospecific Cross-Coupling between
Alkenylboronates and Alkyl Halides Catalyzed
by Iron-Bisphosphine Complexes
Hashimoto, T.; Hatakeyama, T.; Nakamura, M.
J. Org. Chem. **2012**, *77*, 1163–1173. 査読有
DOI: 10.1021/jo202151f

(9) Kumada-Tamao-Corriu Coupling of Alkyl
Halides Catalyzed by an Iron-Bisphosphine
Complex
Hatakeyama, T.; Fujiwara, Y.; Okada, Y.; Itoh,
T.; Hashimoto, T.; Kawamura, S.; Ogata, K.;
Takaya, H.; Nakamura, M.
Chem. Lett. **2011**, *40*, 1030–1032. 査読有
DOI: 10.1246/cl2011.1030

〔学会発表〕(計 12 件)

- (1) ボラナフトペリレン類縁体の合成と物
性
宮本文也・畠山琢次
日本化学会第 94 春季年会、2014 年 3 月 30
日、名古屋大学
- (2) ホウ素を縮環部に有するフェノキサボ
リン及びフェナザボリン類縁体の合成と物
性
中嶋貴一・畠山琢次
日本化学会第 94 春季年会、2014 年 3 月 30
日、名古屋大学
- (3) ホウ素を縮環部に有するベンゾフェ
ノキサボリン類縁体の合成と物性
平井大貴・畠山琢次
日本化学会第 94 春季年会、2014 年 3 月 30
日、名古屋大学
- (4) リンを縮環部に有するフェノキサホス
フィン類縁体の合成と物性
中塚宗一郎・畠山琢次
日本化学会第 94 春季年会、2014 年 3 月 30
日、名古屋大学
- (5) ヘテロール部位を有するホウ素 窒素
縮環多環芳香族化合物の合成と物性

橋本土雄磨・畠山琢次・中村正治
日本化学会第 93 春季年会、2013 年 3 月 22 日、立命館大学
(6) 電子求引基を有する 4b-アザ-12b-ポラジベンゾ[g,p]クリセンの合成と物性
青木雄真・橋本土雄磨・畠山琢次・中村正治
日本化学会第 93 春季年会、2013 年 3 月 22 日、立命館大学
(7) BN 縮環構造を有する多環芳香族化合物の合成と物性
橋本土雄磨・大場剛士・畠山琢次・中村正治
第 23 回基礎有機化学討論会、2012 年 9 月 21 日、京都テルサ
(8) BN 縮環構造を有する螺旋 共役分子の合成と物性
畠山琢次・橋本土雄磨・大場剛士・中村正治
第 59 回 有機金属化学討論会、2012 年 9 月 14 日、大阪大学
(9) 求電子的タンデムポリル化反応を活用したホウ素-窒素縮環芳香族化合物群の合成
橋本土雄磨, 大場剛士, 畠山琢次, 関修平, 中村正治
日本化学会第 92 春季年会、2012 年 3 月 27 日、慶応義塾大学
(10) Synthesis of BN-fused Polycyclic Aromatics via Tandem Bora-Friedel-Crafts Reaction
The Seventh International Symposium on Integrated Synthesis
Hatakeyama, T.; Hashimoto, S.; Nakamura, M.
2011 年 10 月 10 日、神戸
(11) Synthesis of π -Conjugated Molecules with Heteroatom Junctions via Intramolecular Tandem Hetero Friedel-Crafts Reaction
The 1st Junior International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia

Hashimoto, S.; Hatakeyama, T.; Nakamura, M.
2011 年 7 月 25 日、上海、中国
(12) Synthesis of π -curved molecules with heteroatom junctions via intramolecular tandem hetero-Friedel-Crafts reaction
5th ChemComm International Symposium
Hashimoto, S.; Oba, T.; Hatakeyama, T.; Nakamura, M.
2011 年 5 月 16 日、京都

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 3 件)

(1) 名称: 有機電界発光素子用材料、有機電界発光素子、表示装置、及び照明装置
発明者: 畠山琢次・中塚宗一郎・中嶋貴一・平井大貴・小野洋平・枝連一志・倪静萍・松下武司・生田利昭
権利者: 学校法人関西学院・JNC 石油化学株式会社
種類: 特許
番号: 特願 2014-28750
出願年月日: 2014/02/18
国内外の別: 国内

(2) 名称: Material for organic electroluminescent element, organic electroluminescent element, display device, and lighting device
発明者: 畠山琢次・中村正治・橋本土雄磨・小野洋平・枝連一志・生田利昭・倪静萍・松下武司
権利者: 京都大学・JNC 石油化学株式会社
種類: 特許
番号: WO2014/042197
出願年月日: 2013/09/11
国内外の別: 国外

(3) 名称 : 多環芳香族化合物

発明者 : 畠山琢次・中村正治・橋本土雄磨

権利者 : 京都大学

種類 : 特許

番号 : WO2010/104047

出願年月日 : 2012/03/08

国内外の別 : 国外

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://sci-tech.ksc.kwansei.ac.jp/~hatakeyama/index.html>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

畠山 琢次 (HATAKEYAMA,Takuji)

関西学院大学・理工学部・准教授

研究者番号 : 90432319