

整理番号	H26-J-058	報告者氏名	加藤真一郎
------	-----------	-------	-------

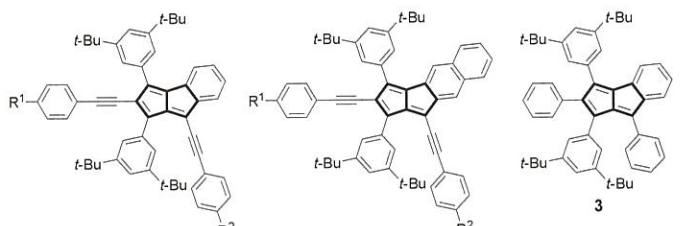
研究課題名 安定な反芳香族化合物の合目的的合成と有機半導体材料への応用

<代表研究者> 機関名：群馬大学大学院理工学府 職名：助教 氏名： 加藤真一郎
分子科学部門

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：

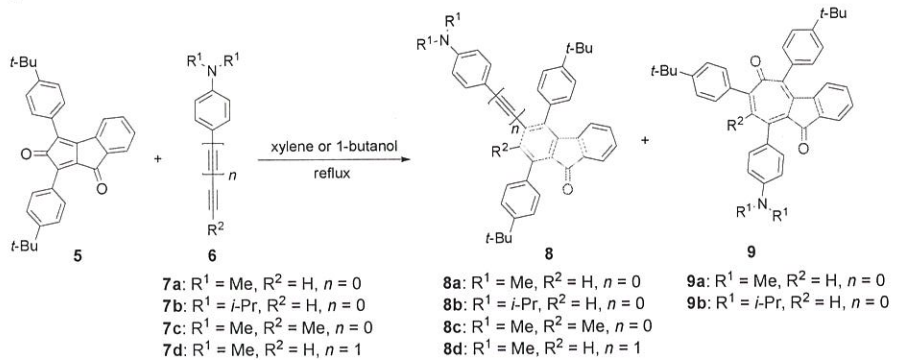
<研究内容・成果等の要約>

本研究では、不安定化学種である反芳香族化合物を独自の分子修飾法により安定化し、その優れた電子供与性と求引性を利用した革新的な半導体材料の開発に挑戦した。反芳香環に対して多方向から芳香環を融着させると、融着数に比例した反芳香族性の低下が予想される。そこで、反芳香族性の低下を最小限度に抑制するために、芳香環が一方向で融着した化合物を開発することとした。具体的には、ペンタレンと呼ばれる周辺8π電子系の反芳香族化合物を取り上げ、ペンタレンの1,2位にベンゼンまたはナフタレンを縮環させ、エチニレンスパーサーを導入した **1a** と **2a** を設計・合成した、これらの物性を、エチニレンスパーサーを持たない **3** と比較することにより、縮環構造と諸物性の相関を明らかにした。また、ペンタレン部位と共役が有効なベンゼン環上に置換基を導入することによる物性の精密制御を目的として **1a-f**, **2a-d** を合成し、その物性を明らかにした。



- 1a: R¹ = R² = H
- 1b: R¹ = R² = CF₃
- 1c: R¹ = R² = OMe
- 1d: R¹ = R² = NMe₂
- 1e: R¹ = CF₃, R² = NMe₂
- 1f: R¹ = NMe₂, R² = CF₃
- 2a: R¹ = R² = H
- 2b: R¹ = R² = CF₃
- 2c: R¹ = R² = OMe
- 2d: R¹ = R² = NMe₂

また、ペンタレンの原料であるペンタレンキノンがシクロペンタジエノンと類似の電子構造を有することに着目し、その反応性を調べた。すなわち、ペンタレンキノンとアニリン部位を有する種々のアルキンとの反応を検討した結果、位置選択的な[4 + 2]環化付加反応



- 7a: R¹ = Me, R² = H, n = 0
- 7b: R¹ = *i*-Pr, R² = H, n = 0
- 7c: R¹ = Me, R² = Me, n = 0
- 7d: R¹ = Me, R² = H, n = 1
- 8a: R¹ = Me, R² = H, n = 0
- 8b: R¹ = *i*-Pr, R² = H, n = 0
- 8c: R¹ = Me, R² = Me, n = 0
- 8d: R¹ = Me, R² = H, n = 1
- 9a: R¹ = Me, R² = H, n = 0
- 9b: R¹ = *i*-Pr, R² = H, n = 0

が進行してフルオレン誘導体 **8a-d** が生成することを見出した。更に、本反応を極性溶媒中で行くと、[4 + 2]環化付加反応とともに[2 + 2]環化付加反応が進行して、ベンゾアズレンキノン誘導体 **9a,b** が生成することも見出した。得られたフルオレン誘導体とベンゾアズレンキノン誘導体の物性を明らかにした。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

・口頭発表

桑子 智, 加藤真一郎, 中村洋介, 種々の置換基を導入したベンゾおよびナフトペンタレン誘導体の合成と物性, 日本化学会第95 春季年会, 日本大学 (千葉県船橋市), 2015 年3月26日~3月29日

・ポスター発表

該当なし

・論文発表

Push–Pull Fluorenones and Benzazulenequinones: Unprecedented Regioselective [4 + 2] and [2 + 2] Cycloadditions of Benzopentalenequinone Derivative and Alkynes Bearing an Aniline Moiety

S.-i. Kato, T. Kijima, Y. Shiota, T. Yoshihara, S. Tobita, K. Yoshizawa, Y. Nakamura (投稿中)

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

・研究の目的：新奇有機半導体材料の開発

有機パイ電子系化合物を材料基盤とする電子デバイス(有機エレクトロニクス)の高性能化が大きな注目を集めている。有機材料は、1) 軽量, 2) 加工プロセスが容易, 3) パイ電子によるキャリア授受, 4) 多様な分子設計が可能であることが特色である。これらを活用することによって、大面積化、フレキシブル化、印刷によるデバイス製造など、無機材料では実現困難なデバイス形態、製造方法の実現が期待できる。

有機エレクトロニクスの根幹技術である EL, FET, 薄膜太陽電池は、それぞれ「電気を光に変換」「電流を増幅」「光から電気を生成」するものであり、キャリアを受け渡す材料、すなわち有機半導体材料が使用されている。したがって、高いキャリア移動度、高い安定性、溶液プロセスへの適応性などの特性を有する有機半導体材料の開発は、薄膜有機エレクトロニクスの技術発展を促す上で必須である。

・研究対象物質：有機化合物—反芳香族化合物の活用

有機半導体材料は、キャリアが正孔(ホール)である p 型半導体と、電子である n 型半導体の2つに大別される。多様なデバイスの構築には、p 型及び n 型半導体材料の双方の開発が不可欠である。p 型材料については、ルブレンの単結晶で $50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という高い正孔移動度が見出されるなど、アモルファスシリコンを凌駕する移動度が得られつつある。一方 n 型材料については、一部の材料で $0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度の電子移動度が得られているが、大半の電子移動度は p 型材料の正孔移動度に比べて低く、材料開発は途上段階である。

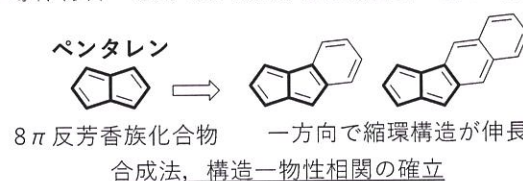
ベンゼンに代表される芳香族化合物では、 $(4n+2)$ 個のパイ電子が環状の分子平面内を自由に動き回り、特別な安定化効果(芳香族性)を受ける。ベンゼンが複数個縮環した化合物は、安定かつ高い電子供与能を有し、適切な化学修飾により優れた p 型半導体特性を示す。一方、環状で $4n$ 個のパイ電子を持つ平面分子は不安定化効果(反芳香族性)を受けて、その HOMO レベルは高く、LUMO レベルは低くなり、容易にパイ電子の授受が可能になる。つまり、反芳香族性を有する化合物は芳香族性の化合物とは対照的に、n 型半導体材料への応用が期待できる新物質群である。しかし、反芳香族化合物の本質的な不安定性は材料開発上の大きな障害である。また、安定性を向上させようとする、しばしば反芳香族性が著しく低下するという“ジレンマ”が材料開発を阻んできた。本研究では、反芳香環に融着させる芳香環の「数と位置」に関する精緻な考慮に基づいて安定性と反芳香族性のジレンマを克服、すなわち高い安定性と反芳香族性の発現の実現を目指した。

・本研究の手法：有機半導体材料への応用を指向した反芳香族化合物の合理的設計

本研究では、「一方向で縮環構造が伸長した反芳香族化合物」の開発を遂行した。反芳香環に対して、多方向から芳香環を縮環させると、縮環数に比例した反芳香族性の低下が予想される。そこで、芳香環が一方向で縮環した化合物を開発し、反芳香族性の低下を最小限度に抑制しつつ、化合物を安定化することを狙った。

この着眼を研究の出発点として、具体的にはペンタレンと呼ばれる、周辺 8π 電子系をもつ反芳香族化合物の化学修飾に取り組んだ。母体ペンタレンは極めて不安定であるのに対して、ベンゼン環が2つ縮環したジベンゾペンタレンは安定であることが古くから知られていた。最近、ニッケルまたはパラジウム錯体を用いたジベンゾペンタレンの合成法が相次いで報告され、ペンタレン誘導体に関心が寄せられるようになった。反芳香族性は、反芳香族化合物の物性を左右する最も重要な因子の1つであり、芳香環の縮環数や縮環パターンに依存する。したがって、ベンゾペンタレンを始めとする、芳香環が1つだけ縮環だけ縮環したペンタレン誘導体は、ジベンゾペンタレン誘導体とは異なる性質を示す興味深い物質群と考えられる。研究代表者はこのような背景の下で、ペンタレン誘導体を有機半導体材料へ応用することを指

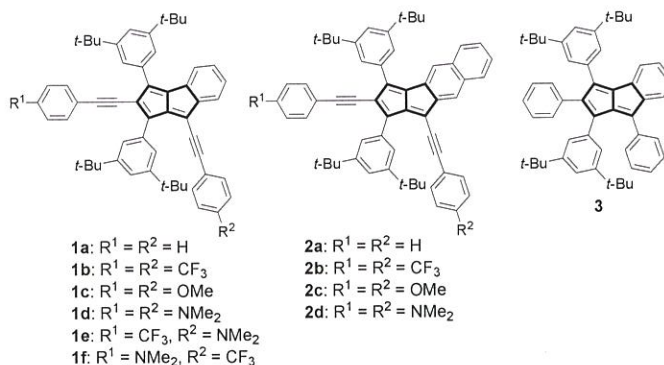
半導体材料へ応用可能な反芳香族化合物の合理的開発



向して、芳香環が1つだけ縮環したペンタレン誘導体の合成法を確立し、その構造および基礎物性を理解することは、極めて重要な研究課題と考え、以下の課題を遂行した。

1. ベンゾおよびナフトペンタレン誘導体の合成と物性評価

周辺 8π 電子系のペンタレンと呼ばれる反芳香族化合物を取り上げ、芳香環が一方向で融着したベンゾおよびナフトペンタレンを **1a**, **2a** を設計・合成した。これらにおいては、安定性の向上、および共役の拡張を目的として、エチニレンスパーサーを導入した。



2. 種々の置換基を有するベンゾおよびナフトペンタレン誘導体の合成と物性評価

π 電子系化合物の置換基修飾を行うことは、物性の精密制御の観点から重要である。

ペンタレン部位と共役しているベンゼン環上に種々の置換基を導入することにより、諸物性の制御が可能になると考え、**1a-f**, **2a-d** を合成した。

3. ベンゾペンタレンキノンとアニリン部位を有する種々のアルキンとの環化付加反応および生成物の物性評価

シクロペンタジエノン誘導体はアルキンと[4+2]環化付加[4+1]環化付加を起こしてベンゼン誘導体を与えることが知られている。ベンゾペンタレン誘導体の合成原料であるベンゾペンタレンキノンはシクロペンタジエノン部位を有していることに注目し、ベンゾペンタレンキノン誘導体とアニリン部位を有する種々のアルキンとの反応を検討し、新奇な π 電子系の構築を試みた。

以下では、上記の研究結果についてまとめる。

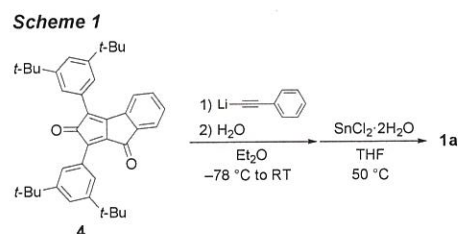
・本研究により得られた結果と考察

1. ベンゾおよびナフトペンタレン誘導体の合成と物性評価

対応するキノン類にリチウムアセチリドを付加させた後、塩化スズ(II)二水和物で還元することによりベンゾペンタレン **1a** とナフトペンタレン **2a** を合成した(スキーム1)。同様の手法により、比較化合物 **3** を合成した。

1a と **2a** の吸収スペクトルを測定したところ、**1a** と **2a** の最長極大吸収波長 λ_{max} はそれぞれ 722, 671 nm に観測され、その吸収端は 1000 nm 以上に達していた。**1a** の λ_{max} は **3** に比べて大きく長波長シフトしており、エチニレンスパーサーの導入による共役の拡張を示している。興味深いことに、**1a** の共役サーキットは **2a** に比べて小さいにも関わらず、**1a** の λ_{max} が **2a** に比べて長波長シフトしていた。

これは、ペンタレン環に縮合した芳香環の炭素-炭素結合の結合次数、すなわちベンゼンとナフタレンの2,3位の結合次数は、ベンゼン > ナフタレン2,3位であるため、**1a** の局所的 8π 反芳香族性が **2a** よりも強いことを反映したと解釈できる。実際に、X線構造解析を行ったところ、ペンタレンと芳香環の縮環部位において顕著な結合長の違いが見られ、結合長は **1a** < **2a** となっていた。また、量子化学計算の結果、**1a** のペンタレン部位の反芳香族性は **2a** に比べて強いと見積もられた。これらの結果は、上記の考察の妥当性を強く支持している。電気化学測定により求めた **1a** と **2a** の還元電位は、代表的な n 型半導体材料である[60]フラーレンに比べてやや低電位であった。このことから、**1a** と **2a** は n 型半導体材料への応用が期待される。



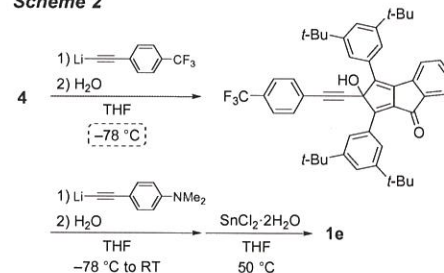
2. 種々の置換基を有するベンゾおよびナフトペンタレン誘導体の合成と物性評価

1a, **2a** と同様の手法で、種々の置換基を有するベンゾペンタレン **1b-d** とナフトペンタレン **2b-d** を合成した。ベンゾペンタレンとリチウムアセチリドの反応条件を精査した結果、付加反応を極低温で行うと、一付加反応が位置選択的に進行することを見出した。これにより、リチウムアセチリドの段階的な付加反応を行

うことで、2つの異なる置換基を有し、また置換パターンが異なる **1e**, **1f** の合成が可能となった (スキーム 2)。

1a-f の吸収スペクトルにおいて、**1a-f** の近赤外領域の λ_{\max} はいずれも 720 nm 付近に観測され、光学的ギャップは置換基の種類によってほとんど変化しないことが分かった。可視領域の吸収波長は置換基の種類によって異なり、ジメチルアミノ基を有する **1d,e** の吸収波長が顕著に長波長シフトしていた。これにより、**1d,e** の色調は他に比べて大きく異なっていた。**1f** の可視領域での吸収波長は **1e** に比べて短波長シフトしており、置換パターンによって光学的性質が異なることが示された。**1d,e** の吸収スペクトルにおいては正のソルバトクロミズムが観測され、**1d,e** においてジメチルアミノ基をドナー、ペンタレン部位をアクセプターとして分子内電荷移動相互作用が生じていることがわかった。この結果は、反芳香環が電子求引性部位として機能することを示した興味深い例である。酸化還元特性を調べた結果、酸化電位と還元電位は置換基の電子的性質を反映することが明らかになった。酸化還元電位は置換パターンによって異なっており、**1f** は **1e** よりも酸化も還元もされやすいことがわかった。これらの結果から、置換基の種類と置換パターンによって HOMO レベルと LUMO レベルの制御が可能であることが示された。

Scheme 2



3. ベンゾペンタレンキノンとアニリン部位を有する種々のアルキンとの環化付加反応

および生成物の物性評価

ベンゾペンタレンキノン **5** とアニリンが置換したアルキン **7a-d** の反応をキシレン中、加熱還流下で行った結果、フルオレノンの 3 位にアニリン部位を有する **8a-d** が得られ、**5** と **7a-d** の [4 + 2] 環化付加反応が位置選択的に進行することがわかった (Scheme 3)。反応溶媒として 1-ブタノールや DMSO 用いた場合には、ベンゾアズレンキノン **9a,b** が **8a,b** とともに得られ、高極性溶媒中においては [2 + 2] 環化付加反応が [4 + 2] 環化付加反応とともに進行することが示唆された。実際に、**5** と **7a** の反応を 1-プロパノール中 40 度で行った結果、[2 + 2] 環化付加体

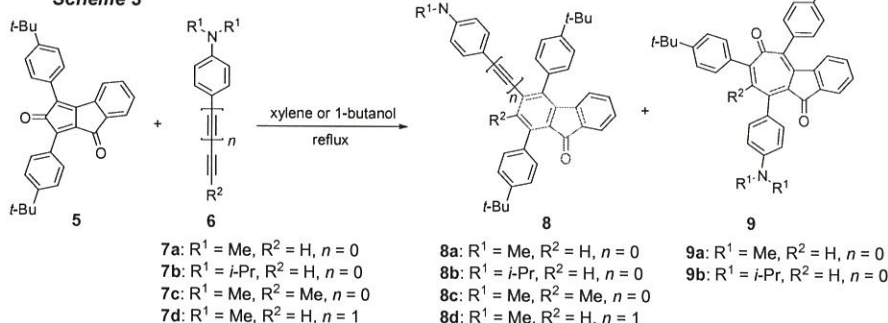
として **10a** が得られた (Scheme 4)。**10a** を加熱すると開環反応が進行して、定量的に **9a** へと変換された。**10a** の熱開環反応について速度論的解析を行った結果、この反応が 4 π 電子環状反応であることがわかった。

9a,b はベンゾアズレンキノン誘導体として初めての例である (現在論文投稿中)。

フルオレノン **8a-d** は蛍光を示した。種々の分光学的検討と量子化学計算の結果、観測された蛍光はアニリン部位からフルオレノン部位への分子内電荷移動遷移に基づくものであることがわかった。電気化学測定を行い、**8a-d** と **9a,b** はいずれも可逆性の良い酸化波と還元波を示し、対応するラジカルカチオンとラジカルアニオンが安定であることが明らかになった。

本研究では、「一方向で縮環構造が伸長」したペンタレン誘導体の系統的研究を行い、有機化学の最重要概念の一つである反芳香族性と物性との相関に新知見を提供した。また、ペンタレンキノンとアルキンの新たな反応を見つけ、新奇な π 電子系化合物を開発した。本研究の遂行にあたり多大なご援助を承りましたことに、深く謝意を表します。

Scheme 3



Scheme 4

