

戦略的創造研究推進事業
発展研究（SORST）

研究終了報告書

研究課題「多置換 電子系分子の開発と応用」

研究期間：平成15年12月1日～
平成20年11月30日

研究代表者氏名：高橋 保
（北海道大学 教授）

1. 研究課題名

多置換 電子系分子の開発と応用

2. 研究実施の概要

本研究は CREST 研究の継続研究として行なったものである。CREST 研究では次世代物質変換プロセスの開拓というテーマで、「炭素 炭素結合切断反応の開発」を中心として、ジルコニウムなどの遷移金属の基礎反応の開発とそれらを用いたアセン類とくに置換ペンタセンの開発、合成を行ってきた。特に、1997 年の採択の面接で、置換ペンタセンは有機電子材料として重要になると説明したが、そのとおりになった。CREST ではこの置換ペンタセンの合成と基本特許となる物質特許を海外に出願した。現在シリコンの代わりにペンタセンをトランジスターとして用いたプラスチックテレビが開発されたり、全てを印刷で製造するディスプレイが発表されるなど、ペンタセン、置換ペンタセンは我々の予想通りの発展を遂げている。

CREST が終了したときに、我々は「多置換 電子系分子の開発と応用」という課題名で CREST 研究の内容に加えて、「有機薄膜太陽電池の開発」という応用分野を加えた。当時、有機薄膜太陽電池の変換効率が 1% から 2% 程度であったので、高移動度材料となるペンタセン類をもちいると、変換効率が 3% を越える素子ができるのではないかと提案した。

SORST 研究の目標は、基礎的な研究からかなり有機薄膜太陽電池という応用の分野へシフトした目標設定となったが、全体としては、(1) 基礎的な有機化学、(2) 応用的な有機化学、(3) 実用的な有機化学、というバランスの取れた研究テーマで研究を進めることができた。

研究グループとしては、北大グループ、愛知教育大学グループ、(株)ADEKA グループの 3 つのグループで構成された。北大のグループは本研究の中心であり、(1) 基礎的な有機化学、(2) 応用的な有機化学、を担当した。愛知教育大学グループは北大で合成した化合物の単結晶構造解析と、本研究の最後の年度にシンクロトロンを用いた有機薄膜中の有機物の並び方の解析を担当した。また、(株)ADEKA は JST 雇用のメンバーを中心として、有機薄膜太陽電池素子の作成とその性能評価をおこなってきた。本 SORST 研究は北大グループを中心にして、サブグループと有機的に結びついて研究を進めてきたので、各グループの成果という形ではなく、SORST 全体としての研究成果として、報告書をまとめることを了承していただきたい。

(1) の基礎的な有機化学の成果としては、大きく言って 2 つある。1 つは、チタン上での炭素 - 炭素結合切断反応の開発と、その反応機構の提案を行なったことである。CREST 研究の最後にチタン上での新規な炭素 - 炭素結合切断反応を見出した。これはチタノセンのシクロペンタジエニル環とチタナシクロペンタジエンのジエン部分が反応して、シクロペンタジエニル環の 5 つの炭素が 2 つの炭素と 3 つの炭素に切断されて、それぞれがベンゼン誘導体とピリジン誘導体に変換されるというもので¹³C のラベル実験で確かにシクロペンタジエニル環が 2 炭素と 3 炭素に切断されていることを示していた。SORST 研究では、この反応を解明することを目的としていたが、種々の炭素 - 炭素結合切断反応を見出すことができたことと、最初 5 員環を構成していた 5 つの炭素の炭素 - 炭素結合が切断し、環が開き、

鎖状になって分子の中に組み込まれた5つの炭素が、反応により、再び環を再形成するというこれまでに無い新しいパターンの反応を見出すことに成功した。種々のデータからこれらの反応機能を提案することもできた。

2つ目は、有機化学において、芳香族化合物が非芳香族化合物より安定であるという常識を覆す例が、芳香環を5つ以上並べると見られるという論文が、1949年にNatureに発表されていた。しかしながら置換ペンタセンの合成と同定が不十分であり、証明が完全ではなかった。我々は置換ペンタセンの手法を数多く開発しているため、必要な置換ペンタセンを合成してこの問題に取り組み、芳香族化合物であるジプロピルペンタセンが一部非芳香族化したジヒドロペンタセンに異性化することをきちんと証明することができた。

(2) の応用的な有機化学としては、種々の置換ペンタセンを初めとする置換アセン類の合成開発を行ったことである。任意の置換基を任意の位置に導入する方法として、ダブルホモロゲーション法、カップリング法、官能基導入反応などいくつかの重要な反応を開発することができた。

また、置換ペンタセン以外の多置換電子系化合物の選択的合成法の開発も行った。3つのアセチレンを遷移金属と反応させると通常環化反応が進行してベンゼン誘導体が生成する。本研究では、アセチレン類を鎖状につないで鎖状トリエンや選択的な鎖状テトラエンの合成を試み、成功した。さらにこれらの手法を用いて、3つの異なるアセチレン類、4つの異なるアセチレン類の選択的な鎖状トリエン合成、選択的な鎖状テトラエン合成にも初めて成功した。

置換アセン類として、チオフェン縮合環を導入し、ジルコニウムを用いたアントラチオフェンの合成法を開発して有機薄膜上での挙動を検討した。シリコン基板上に2置換のアントラチオフェンと6置換のアントラチオフェンの薄膜を作成し、シンクロトロンを用いて加熱(アニーリング)における挙動を調べた。加熱前は両者ともランダムに分子が薄膜中に存在している。置換基の少ない2置換のアントラチオフェンでは、加熱(アニーリング)してもランダムな分子の配列の変化は見られなかったが、置換基を多く持つ6置換アントラチオフェンでは、加熱によって分子が整列するのが見られた。計算によると分子は基板方向に対して75度の角度を持って整列していることが、基板に対して20度ずつ軟X線の照射角度を変化させ、それによるNEXAFSのスペクトルを解析することによって明らかにすることができた。

(3) の実用的な有機化学としては、有機薄膜太陽電池の開発である。初期の目標は3%を越えることであった。種々の既知の有機薄膜太陽電池を検討し、このなかでP3HT/PCBMの系において文献のデータの再現性がよかったので、この系を基礎としてアセン系の有機薄膜の導入を組み、ペンタセンの層をITOの透明電極をつけたガラス基板上に蒸着し、ITO・ペンタセン・P3HT/PCBM・BCP・Al電極の素子を作製したところ、ペンタセンを加えない素子が2.6%程度の変換効率であったところ、1%以上の変換効率の向上が見られ、3.7%の変換効率を達成した。これは当時の世界のトップ級のデータであった。さらに蒸着を行なったペンタセンの代わりに、置換ペンタセンを用いて塗布で層をつくると、これも3%以上の変換効率を達成した。これにより初期の目標であった「3%以上」という目標を達成

することができた。

その後、本年度も終わりに近くなって、まだ特許出願などしていないので詳細を記載することができないが、瞬間風速的なデータながら、単セルで 6.3% という変換効率を得るに至った。これは単セルでの世界最高変換効率であると考えられる。同時に作製した素子でも 5.5% を越えるデータが得られており、今後さらに研究を進めることにより実用化に大きく前進できると考えられる。この素子とバンドギャップの小さな化合物より構成される長波長の光を変換する素子とタンデムで組み合わせると 8% ~ 10% という実用化レベルの有機薄膜光電変換素子を作製できると考えている。現在バンドギャップの非常に小さい新規モノマー化合物の合成に成功して特許出願の手続きを行っており、これを中心にポリマーを合成し、本 SORST 研究が終了しても、引き続き 8% を越える有機薄膜太陽電池作製へチャレンジしていく予定である。

3. 研究構想

(1) の基礎的な有機化学の部分における研究開始時に設定した目標は、上述したように、CREST 研究の最後で見出したチタン上での炭素 - 炭素結合切断反応の解明であった。反応機構が全く見当たらない状態であったので、SORST 研究では出発物質であるチタナシクロペンタジエンの挙動を調べることから始めた。その後、数多くの炭素 - 炭素結合切断反応の素反応が見出され、反応機構もある程度推測できるようまで行くことができた。その途中で、一度切断して環状化合物の環が開いて鎖状になったものが、再びもとの環状の化合物に戻るという、これまでにない全く新しい反応に出会うことができた。

また、(2) の研究を進めている途中で、有機化学の基礎的な事項の証明がまだ完全にすんでいないことを見出し、またその中心化合物が置換ペンタセンであったため、我々が解決すべき問題であると思った。有機化学では芳香族化とはすなわち安定化であり、非芳香族化合物より芳香族化合物の方が安定であることは常識である。しかしながら、縮合環が 5 つになるとそれが逆転し、芳香族化合物の方が不安定になると理論的には論じられてきていた。これまでこれが証明されておらず、我々は対象となる置換ペンタセンであるジプロピルペンタセンを合成し、構造を解析し、同定してから、ジプロピルペンタセンがジヒドロペンタセンに異性化するのを示した。この基礎研究では愛知教育大学は合成した化合物の構造解析を分担し、北大グループは実際の化合物の設計、合成、および実験を行なった。

(2) の有機化学の応用では、多置換 電子系化合物の設計と合成を行なった。最初の目標は置換ペンタセンや置換アセンの種々の合成法の確立であった。CREST ではジインからベンゼン環を形成し、官能基を利用して再びジインに導くホモロゲーション法を開発し、特許出願していたが、SORST 研究では両側に芳香環を伸ばしていくダブルホモロゲーション法、カップリング法、官能基変換法などいくつかの手法の開拓が始めの目標であった。

さらに置換アセンだけでなく、他の多置換 電子系化合物への展開を考えていた。実際にどのような多置換 電子系化合物へ展開していくかは、合成手法の進化状態に依存するところが多いので、SORST

研究をおこないながら決めていく方針であった。

実際に合成する目標としたのは、鎖状のトリエン、鎖状のテトラエンなどのオリゴエンが選択的に立体化学を高度に制御して合成された例が無いことに気がつき、途中から、このオリゴエンの選択的な合成を積極的に展開していった。最終的には、ジルコノセンの反応を利用して、3つの異なるアセチレン類から、多置換のトリエンを選択的に合成する方法、4つの異なるアセチレン類から多置換テトラエンを選択的に合成する方法の開発に成功した。

次の有機薄膜太陽電池素子の素材として、CREST の時からバンドギャップの小さな化合物の合成を目標として行なってきたが、成功していなかった。このため、合成法を変更しながら、研究を進めていたが、SORST 研究の最終年度ようやく新規の化合物を合成することができた。現在特許出願の手続きを行っており、具体的な化合物や合成法などは手続きが終了した後で報告することとする。これは後にも述べるように有機薄膜太陽電池のタンデム素子とするときの第 2 のセルの部分で中心的な役割を期待している化合物である。

(3) の実用的な有機化学では、有機薄膜太陽電池素子の開発である。このテーマは CREST 研究のときは設定しておらず、SORST で始めて取り組むものである。変換効率は SORST 研究に申請した当時はまだ世の中が 1% からようやく 2% にたどりつこうとしているところであったので、我々が掲げた変換効率の目標は 3% であった。このときアセン類のような高移動度材料を用いると分離した電荷が再結合をする前に電流として取り出せる可能性があると考えて 3% 以上の変換効率を目標として提案していた。

研究を進める基本的な考え方としては、既存の素子を研究することを始め、その中に少しずつ合成したアセン類を入れていく方針であった。しかしながら、グループ内には経験者はだれもおらず、文献に記載されている有機薄膜太陽電池を作製して変換効率を測定しても 0.1% 以下のデータばかりであり、最初の 2 年半は全く進展がなかった。最初のうちは低分子系を蒸着法で薄膜形成を行っており、文献に記載されている変換効率にははるかに届かなかった。置換ペンタセン類を合成して待機していたが、なかなか登場する場面はなかった。そこで高分子系である P3HT/PCBM 系にシフトし、文献の方法を検討し始めたところ、2% 前後の文献値に近い値が出るようになった。そこでこれに P3HT の代わりにペンタセンを加えたり、C60 を用いたり、種々検討した結果、ガラス基板にまずペンタセンを蒸着し、その上に P3HT/PCBM をスピコートで載せると変換効率が大幅に改善されることを見出し、3.7% と目標値を達成した。この時点では、世界的に見てトップデータであった。その後、海外で 5% 程度の変換効率が報告され、現時点での単セルの最高値は 5.5% 程度である。

有機薄膜太陽電池素子は世界的に見ると、2 つ以上のセルを重ねたタンデム素子が有効であることが示されている。すなわちひとつのセルで吸収できない波長の光を 2 つ目のセルで吸収し、光電変換することにより、変換効率を上げる手法である。この手法では、素子の開放電圧は 2 つのセルの開放電圧の和になるため、全体として、2 つのセルの変換効率の和の 80% 程度の変換効率が得られている。すなわち、タンデムにする前の単セルの変換効率を上げることができれば、必然的にタンデム素子の変換効率が上がることを意味する。

我々は SORST 最終年度の終わりの方で、ようやく単セルの世界トップの変換効率であるの 5.5%をはるかにしのぐ 6.3%という、最大瞬間風速的なデータではあるけれども、世界のトップデータを得ることができた。現在特許の手続きなどを行っているので、詳細は後日報告するが、同時に作製した他の素子も 5.4%、5.5%、5.7%であり、世界のトップにつけていることは明らかである。単セルで 6%台を出すことができると、この素子で吸収できない光を吸収できる素子を作製し、重ねてタンデム素子とすることにより、重ねる素子の変換効率が 4%以上あれば、タンデム素子は確実に変換効率が 8%を越える事が期待できる。

本研究では、(2)の応用的有機化学のテーマとして、バンドギャップの小さなモノマーの合成を試み、新規な化合物の合成に成功している。これをポリマーにし、タンデム素子として組み合わせて、SORST 研究は終了するが、今後有機薄膜太陽電池の変換効率を 8%~10%に向上させ、実用化を目指して行きたい。

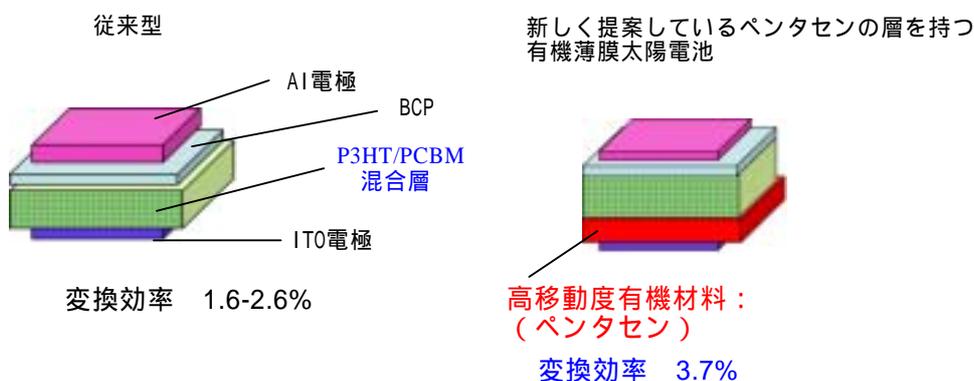
4. 研究実施内容

上述したように、各グループが北大グループを中心として有機的にむすびついているので、ここでは全体をテーマごとに実施内容を記載する。

4.1 有機薄膜太陽電池素子の開発

(1) 実施の内容

SORST 研究の申請段階で、我々は電荷を分離するために高移動度材料を利用することが重要であることを提案し、下記に示すように高移動度有機材料として知られるペンタセンの層をITO電極とP3HT/PCBMの混合層の間に入れたところ、3.7%という当時の高分子系の世界のトップデータを得ることに成功した。



このときのペンタセン層は蒸着によって素子の中に組み込んだが、可溶性置換ペンタセン類を用いて塗

(1)実施の内容

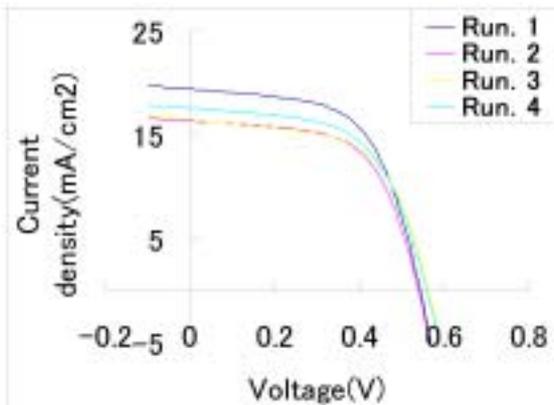
その後、有機薄膜太陽電池の変換効率の向上はなかなか難しかったが、プロジェクトの終了が近づいた本年度末に新しい展開ができた。まだ特許などの手続きが終了しておらず、報告書にも詳細な素子構造などを記載できないけれど、単セルとして6.3%という世界最高値を達成することに成功した。これまでの世界最高の単セルのデータは $\eta = 5.4\%$ (Appl. Phys. Lett., 91, 243501 (2007))および5.5% (Nat. Mater. 6, 497 (2007))であるのでこれを抜いている。ただし、これはまだ最大瞬間風速のようなデータであり、再現性の検討などが必要であるが、同時に作成した他の単セルも5.7%、5.5%、5.4%といずれも世界最高の値を達成していることから、今後の研究次第によって非常に高い変換効率をもった有機薄膜太陽電池を開発する可能性が出てきた。下にその結果をしめす、短絡電流の値が16 - 19 mA/cm² とこれまでに無い高い値が得られたことが高い変換効率を示した理由であると考えられる。

各素子の特性

	J_{sc} mA/cm ²	V_{oc} V	FF	η %
Run.1	19.4	0.54	0.60	6.3
Run.2	17.5	0.56	0.59	5.7
Run.3	16.4	0.56	0.60	5.5
Run.4	16.3	0.54	0.61	5.4

* 高効率化の詳細要因は不明

これらの対応するI-V曲線のグラフを下記に示す。



(2)得られた研究成果の状況及び今後期待される効果

単セルの変換効率が6.3%となると、タンデム素子にしたときにその全体の変換効率が8%をはるかに越えて、実用化の域に達してくると考えられる。この3月で本研究は終了するが、今後研究を継続しておこなうことによって、実用化レベルの変換効率を達成することが視野に入ってきた。

4.3 置換ペンタセンの合成 - ダブルホモロゲーション法の開発

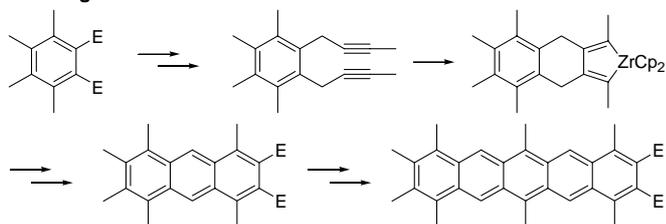
(1) 実施内容

これまでホモロゲーション法を開発し、報告してきた。ホモロゲーション法とは下図に示すように、ベンゼン環の官能基を利用してジインに変換し、ジインの環化反応をつかって2環増環する反応であっ

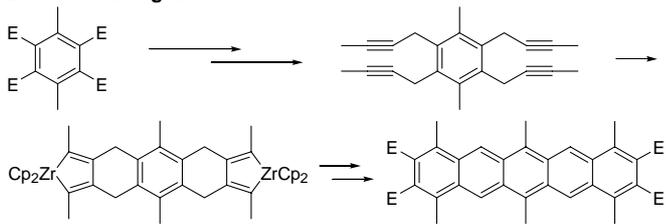
た。

これに対して、この増環反応を下図に示すように両側に行なう方法をダブルホモロゲーション法であり、今回種々の置換基をもつ置換ペンタセンの合成法として開発したものである。

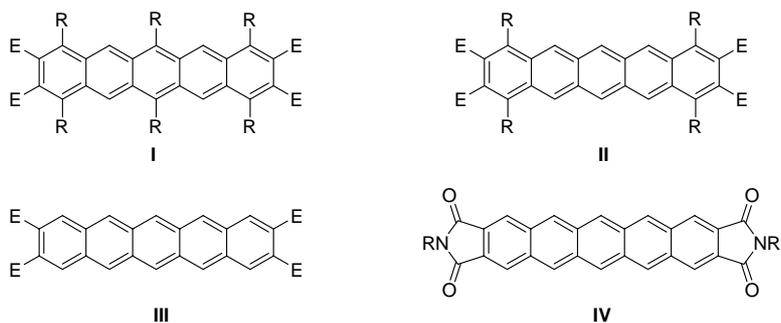
Homologation:



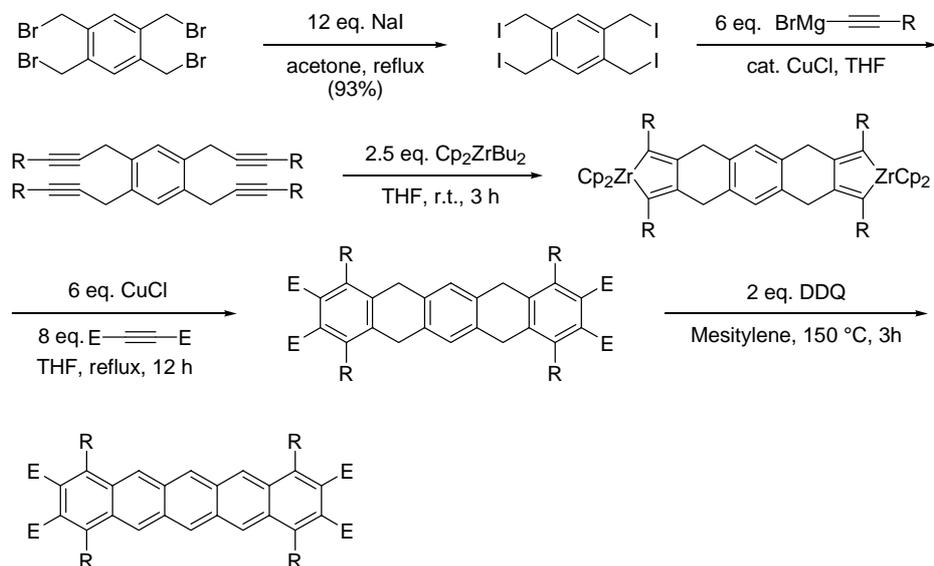
Double Homologation:



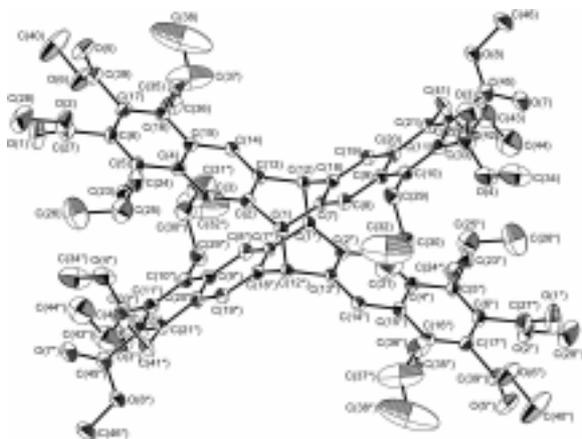
下図に置換基パターンを示すが、左右対称な化合物を簡便に合成する方法として便利である。



実際に実験は次のようにして行なう。まず市販のテトラキスプロモメチルベンゼンの臭素をヨウ素に変換し、これに銅触媒存在下グリニャール試薬と反応させて、テトラインを合成する。このテトラインを遷移金属で環化させるとビスメタラシクロペンタジエンが生成する。これに DMAD などを反応させて環化させると一気に 5 環の置換ペンタセンが合成できる。



この化合物は置換基によっては2量化を起こしやすく、面と面のカップリングした2量体も得られた。いろいろな処理により2量体化を抑えて、置換ペンタセンのみを生成させることもできる。下に2量体の構造を示す。



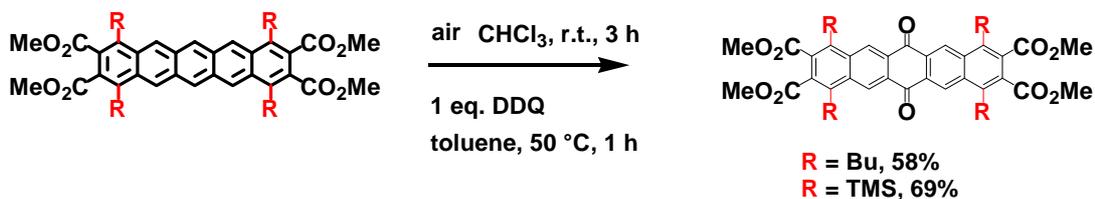
(2) 得られた研究成果の状況及び今後期待される効果

ここで合成されたダブルホモロゲーション法による置換ペンタセンはさらに官能基を導入できる。中央の環に置換基をもたない置換ペンタセンから、次の4.4に示すように置換ペンタセンキノンに変換することができる。

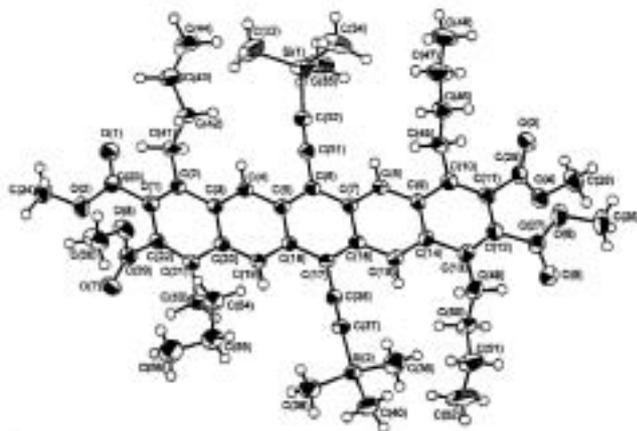
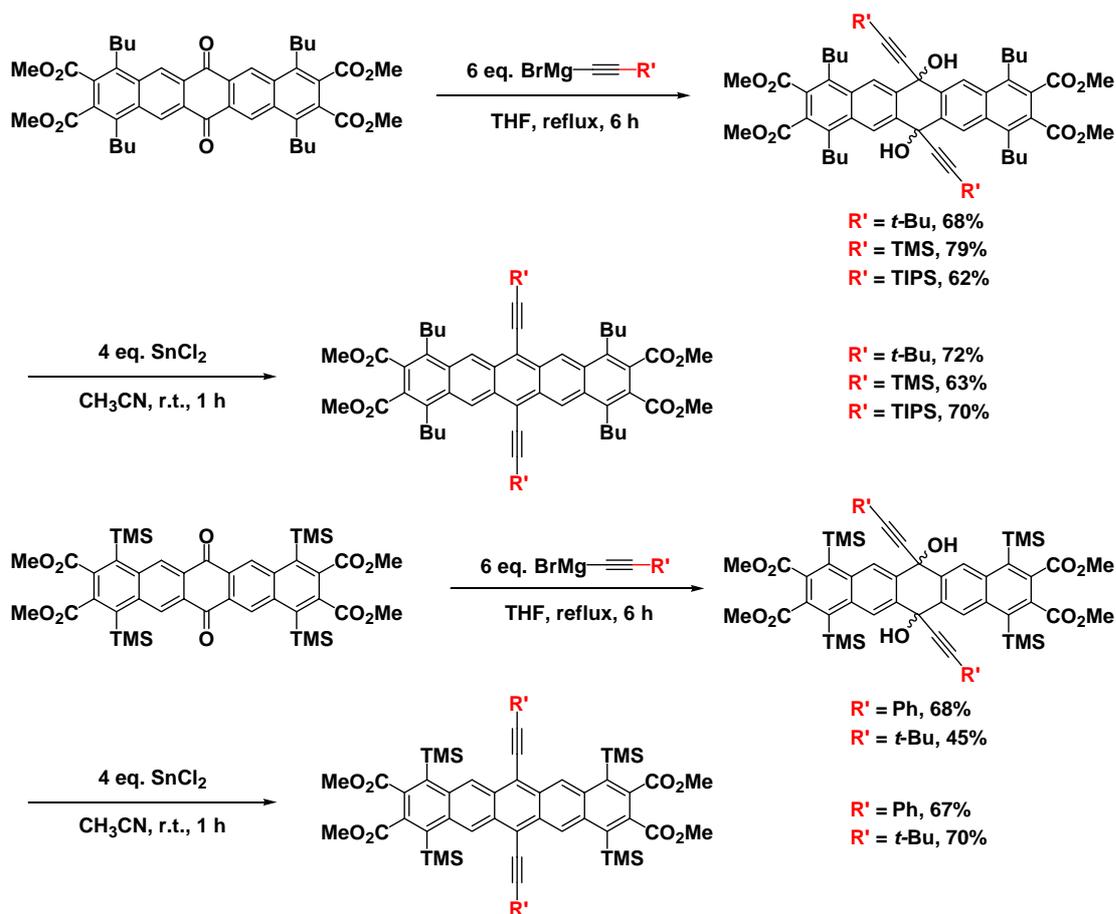
4.4 置換ペンタセンの合成 ペンタセンの官能基化

(1) 実施の内容

4.3でダブルホモロゲーション法で合成した中央に置換基をもたない置換ペンタセンを空気とDDQで酸化すると置換ペンタセンキノンが得られた。この置換ペンタセンキノンを経々のグリニャール試薬と反応させると置換TIPSペンタセンなどに導くことができる。



下のSchemeでは置換ペンタセンキノンから置換TIPSペンタセンを合成する手法を示している。最終的に合成できた置換ペンタセンのうち1つのX線構造を示す。



(2) 得られた研究成果の状況及び今後期待される効果

種々の置換 TIPS ペンタセンが合成できるため、有用な方法になると考える。置換ペンタセンキノンは化合物特許を出願している。

4.5 有機化学の基本的な問題の解決：芳香族化合物から非芳香族化合物への異性化反応の証明

(1) 実施の内容

有機化学では芳香族化とはすなわち安定化であり、非芳香族化合物より芳香族化合物の方が安定であることは常識である。しかしながら、縮合環が5つになるとそれが逆転し、芳香族化合物の方が不安定になると理論的には論じられてきていた。これまでこれが証明されておらず、我々は対象となる置換ペ

ンタセンであるジプロピルペンタセンを合成し、構造を解析し、同定してから、ジプロピルペンタセンがジヒドロペンタセンに異性化するのを示した。

その証明の試みは1949年のNatureに報告されている。ここではメチルペンタセンがそのTautomerであるジヒドロペンタセンに異性化する反応を報告しているが、実際にはメチルペンタセンは単離しておらず、またスペクトル的にも同定するにいたっておらず、きちんとした証明となっていない。この論文ではメチルペンタセンである芳香族化合物が非芳香族化合物であるジヒドロペンタセンに異性化するというを報告しようとしているが、きちんとは証明することはできていなかった。その後60年の間、だれもアルキル基をもつ置換ペンタセン合成できておらず、この問題はそのままになっていた。そこで、我々はジプロピルペンタセンを合成し、単離、同定したあとで、これがジヒドロペンタセン化合物に異性化する反応を検討した。

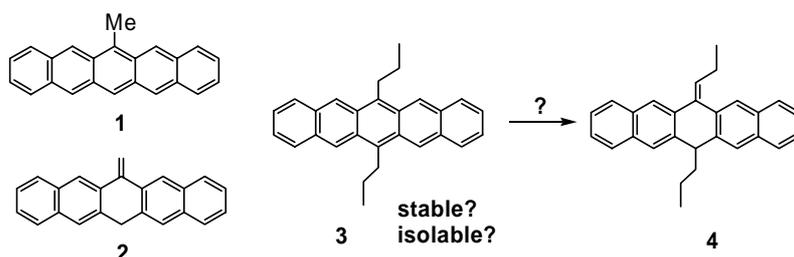
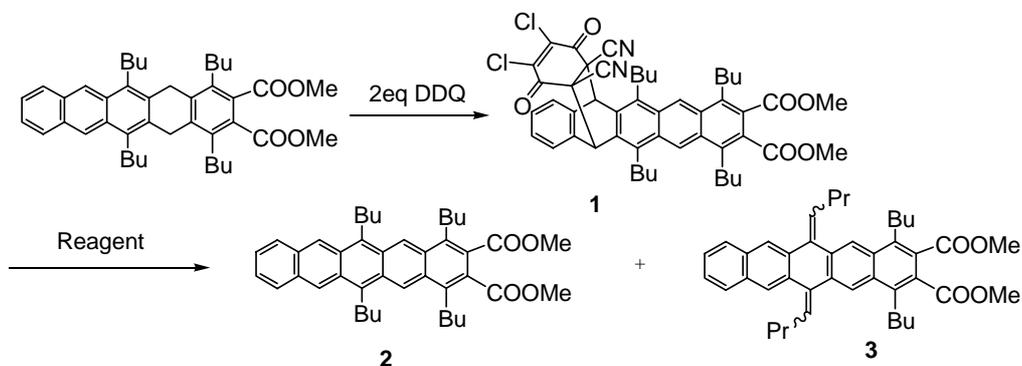


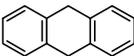
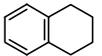
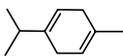
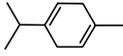
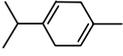
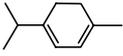
Figure 1. Alkyl-substituted pentacenes **1** and **3** and their tautomers **2** and **4**.

まず合成法としては、カップリング法を行い、下式に示すように三環性のジルコナシクロペンタジエンを合成し、これにジヨードナフタレンをカップリングさせた。ここで生成するジヒドロペンタセンにDDQで芳香族化しても混合物しかえられなかったので、新しい芳香族化反応を検討した。

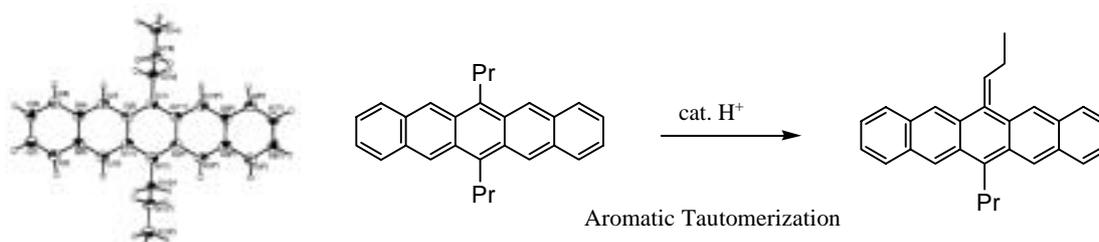
その結果、下に示すようにまず、2倍量のDDQを加えてジヒドロペンタセンを完全に消費し、過剰量のDDQがペンタセンと反応して、ペンタセン-DDQ付加体を得る。これを種々のDDQ受容体と反応させることによりペンタセンをきれいに合成する方法を開発した。下の表に示すように、テルピネンをDDQ受容体として50等量を加えたときは完璧な反応となった。反応はDDQ付加体が出発物質で種々の試薬との反応を試みたものである。

Table 1. DDQ abstraction from pentacene-DDQ adduct for the formation of pentacene derivative.



Entry	Reagent	Equiv	Temp °C	Time /h	remained 1	2	3
1		10	100	3	9	68	32
2		50	100	3	36	0	36
3		1.1	100	1	41	42	13
4		10	100	1	0	95	5
5		50	80	3	0	100	0
6		50	80	3	0	93	0

今回我々は真ん中の環に2つのプロピル基をもつ6,13-ジプロピルタセンを初めて合成し、安定な結晶を得て、X線構造解析できちんと構造を決定した。そして、この化合物に酸触媒を加えると、ジプロピルペンタセンが6-プロピリデン-13-プロピル-6,13-ジヒドロペンタセンに異性化することをきちんと示し、初めて同定した芳香族化合物が非芳香族化合物に異性化することを示したことになる。



Structure of 6,13-dipropylpentacene

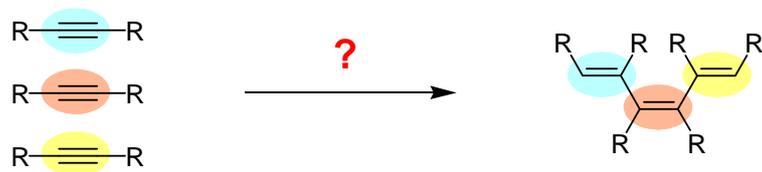
(2) 得られた研究成果の状況及び今後期待される効果

この研究は有機化学の基礎的な問題の解決であり、有機化学へ大きな貢献になったと考えられる。教科書や専門書の中に反応が記載される可能性もあると考えている。

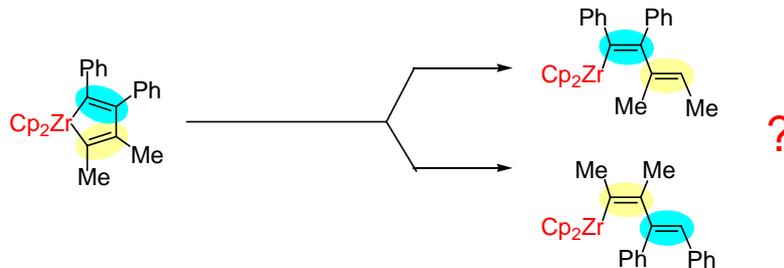
4.6 3つの異なるアセチレン類からの選択的な鎖状のトリエンの合成

(1) 実施の内容

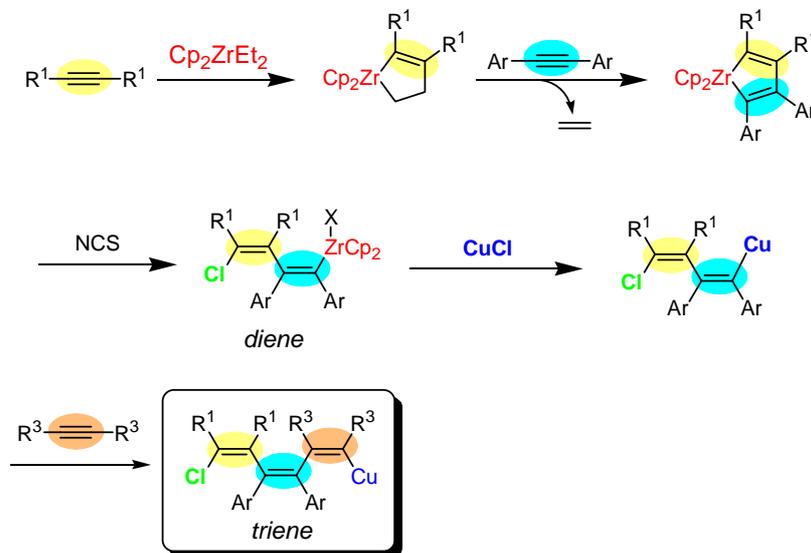
1995年、1998年に3つの異なるアセチレン類から選択的にベンゼン誘導体を合成する反応を開発し報告してきた。通常3つのアセチレン類が遷移金属と反応すると環化反応が進行し、鎖状につながってオリゴエンを選択的に合成する方法はなかった。そこでここでは異なる3つのアセチレン類をジルコセン上で鎖状につなぎ、選択的に鎖状のトリエンを合成することを試みた。



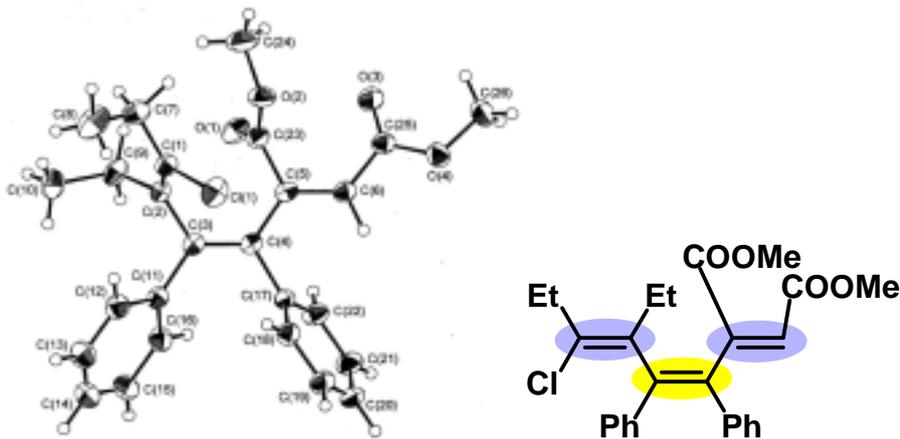
2つの異なるアセチレンをジルコノセン上でカップリングさせ、非対称ナジルコナシクロペンタジエンが得られる。問題はこのZr - 炭素結合を選択的に切ることができるかである。通常2つの異なるZr - 炭素結合は反応性にあまり差がなく、開環させると2種類の混合物となる。



我々は以前このようなケースでNCSを用いてクロル化すると選択的にアルキル基が結合する炭素Zr結合のみが反応することを見出した。そこでこの完璧なNCSの反応を利用して環を開き、残りのZr - 炭素結合を銅にトランスメタル化して3分子目のアルキン類と反応させた。有機銅の反応であるので、3番目のアルキンには電子吸引基が結合したDMA Dを選んだ。



その結果、反応式に示すように末端に塩素と銅をもつ鎖状のトリエンを得ることに成功した。得られたトリエンのひとつをX線構造解析にてその構造を決定した。



(2) 得られた研究成果の状況及び今後期待される効果

この反応はトリエンにとどまらずテトラエンに展開できたので、オリゴエンの選択的な合成方法として利用されることを期待できる。

4.7 アセチレン類からの選択的な鎖状のテトラエンの合成

(1) 実施の内容

これまで、アルキン類から鎖状のテトラエンは選択的に合成された例はなかった。偶然にも Zr と Cr とのトランスメタル化反応をおこなっていたところ、選択的にしかも立体化学も完全に制御されたテトラエンが収率良く得られた。下記にその反応式と得られた化合物の構造解析の図を示す。これはアルキン類から鎖状のテトラエンを選択的に合成した最初の例となった。

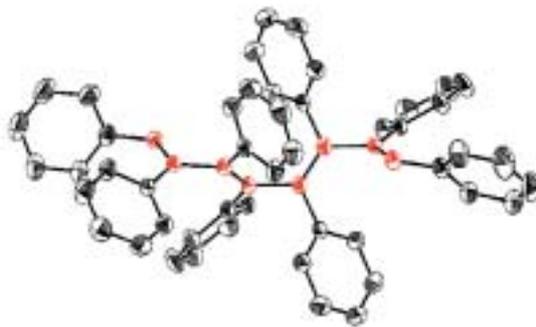
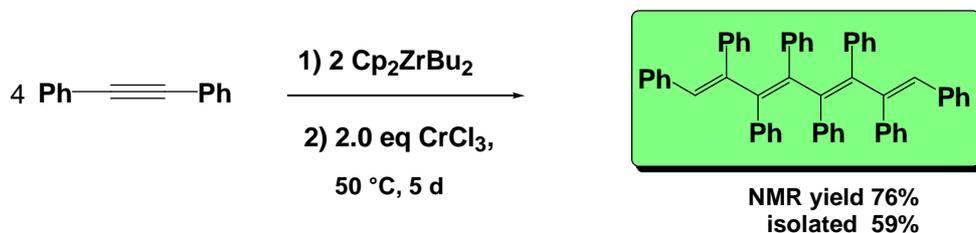


Figure. Molecular Structure of Octaphenyloctatetraene

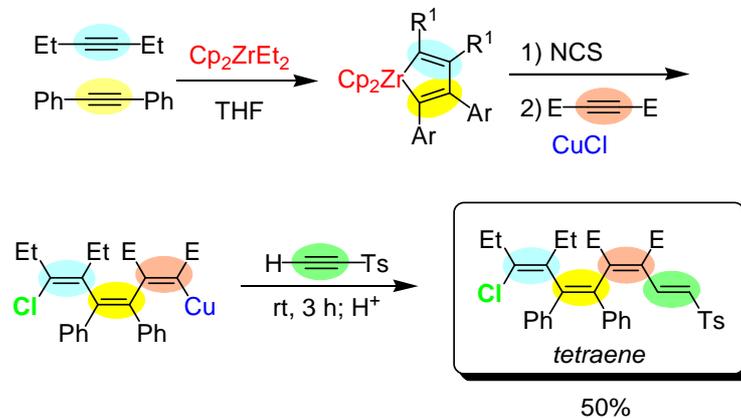
(2) 得られた研究成果の状況及び今後期待される効果

アセチレン類からテトラエンをワンポットで合成する唯一の方法である。立体化学も制御できていることから、さらに長いオリゴエン合成に展開することが期待される。

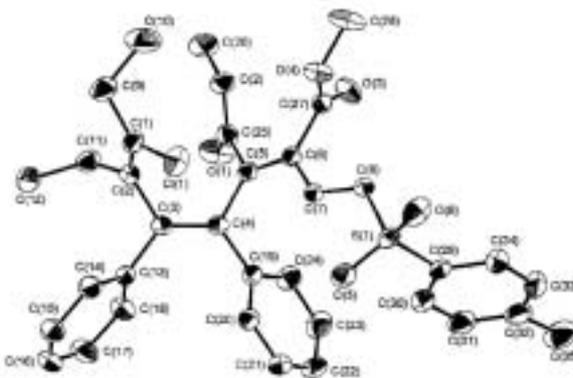
4.8 4つの異なるアセチレン類からの選択的な鎖状のテトラエンの合成

(1)実施の内容

3つの異なるアセチレン類からの選択的なトリエンの合成については上述したとおりである。また鎖状のテトラエン合成の最初の例を我々が見出したので、今度は4つの異なるアセチレン類から鎖状のテトラエンの合成をおこなった。手法はトリエンの時と同じである。最後の生成する銅トリエンに4番目のアセチレン類を反応させることにより、目的とするテトラエンの合成を行なった。2置換のアセチレン類は反応せず、1置換のアセチレンでトシル基をもったものをもっとも反応性が高く、反応が進行した。使用できるアセチレン類にかなりの制限があるものの、4つの異なるアセチレン類からの鎖状のテトラエンの選択的合成に初めて成功した例である。



上記反応式に実際に合成したテトラエンの1例をしめす。収率は最初の段階から通して50%であった。最終生成物である鎖状のテトラエンの構造を下記に示す。



(2)得られた研究成果の状況及び今後期待される効果

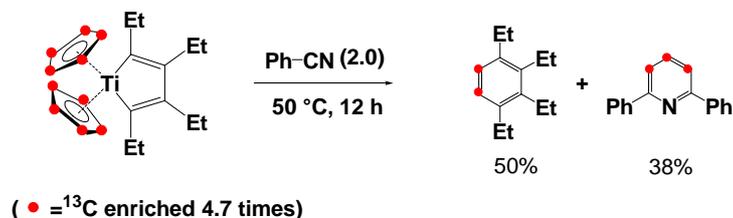
4番目のアセチレン類がなかなか反応しにくいことがわかったので、このままの方法で伸ばしていくことは難しい。そこでクロスカップリング反応と組み合わせてオリゴエンなどの有機材料への展開が期待される。

4.9 新しい炭素 炭素結合切断反応の開発：置換基の5員環への転移反応

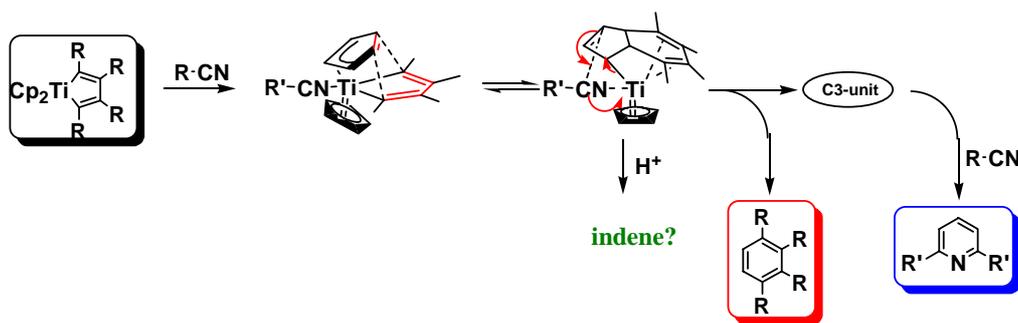
(1)実施の内容

はじめに

小員環の炭素 炭素結合切断反応は古くから知られていたが、5員環以上の歪の無い分子の炭素 炭素結合を遷移金属を用いて切断する反応は有機化学のひとつのチャレンジングなテーマとなっている。この分野の研究は1980年代の後半から現れてきており、日本では1990年の我々の反応、2,5-ジプロモヘキサンを1,4-ジプロモ-2,3-ジメチルブタンに変換する反応がほぼ最初であろうと思われる。その後1994年に、東工大、阪大、京大らのグループでいっせいに遷移金属を用いた炭素 炭素結合切断反応を報告し、この分野に参画してきた。我々はこの炭素-炭素結合切断反応の分野のパイオニアとして、CRESTでこれまでにない新しいタイプのチタナシクロペンタジエンの反応を報告した。すなわち下記の式に示すようにチタナシクロペンタジエンの配位子であるシクロペンタジエニル基の5つの炭素を、2つの炭素部分と3つの炭素部分に切断し、それぞれ2つの炭素部分をベンゼンに、3つの炭素部分をピリジンに変換する反応を見出し報告してきた。



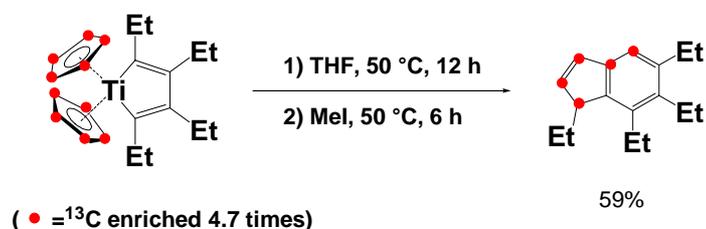
この反応はまず、ベンゼンとピリジンが同時には生成して来ないということである。はじめにベンゼンの生成は見られるが、ピリジンはしばらく置いてから生成し始めることがわかった。得られたいくつかの知見から次のScheme 1のような作業仮説を立てた。



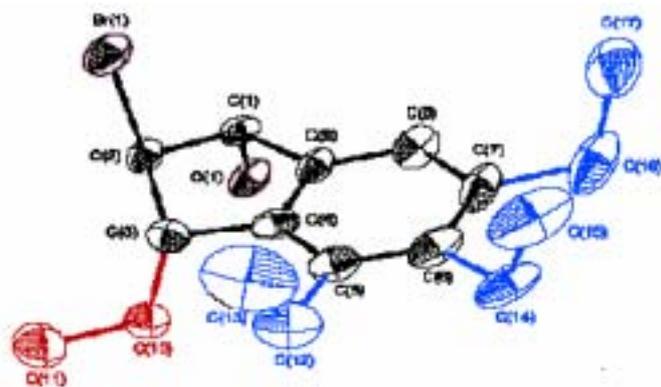
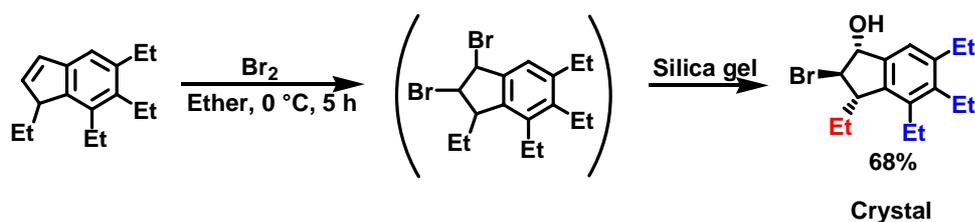
Scheme 1 予想した反応機構

SORST 研究の成果

SORST 研究に入ってからこのチタナシクロペンタジエンの反応をさらに検討しところ、下記に示すように置換基が5員環側に転移する反応を見出した。またこの反応で、最初シクロペンタジエニル基を形成していた環状の5つの炭素が切断され、鎖状の5つの炭素となって、分子の中に組み込まれているのを見出した。

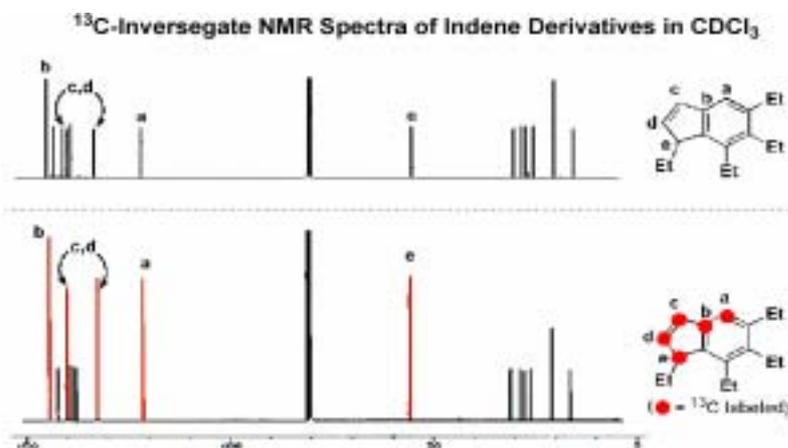


チタナシクロペンタジエン誘導体をTHF中で12時間加熱したあと、MeIで酸化するとインデン誘導体を得た。しかしながら、このインデン誘導体は ^{13}C でのラベル実験によりシクロペンタジエニル基相当部分の炭素 - 炭素結合が切断されていることが、わかったこと、さらにジエン部分に結合していたEt基がひとつ5員環部分に移動していることがわかった。

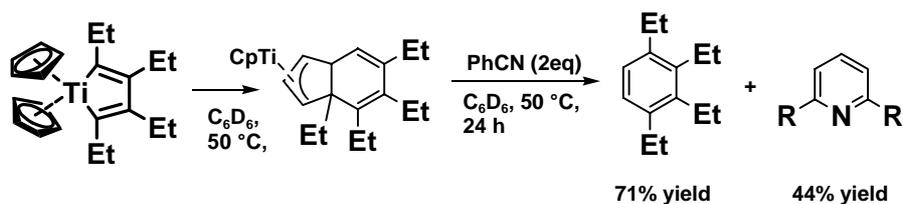
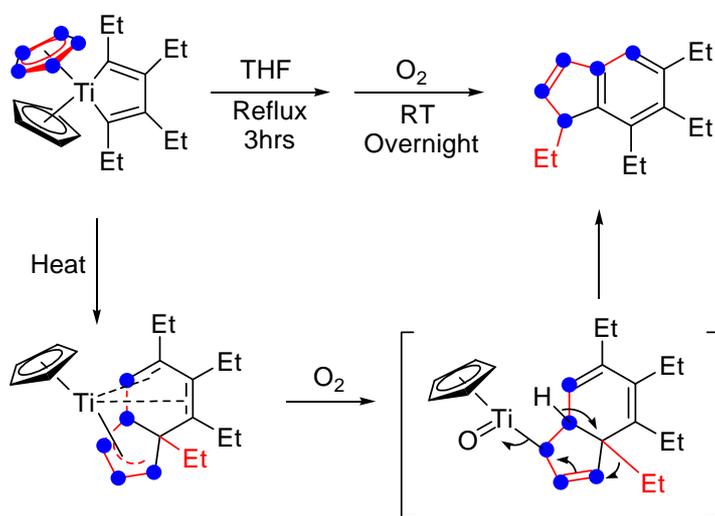
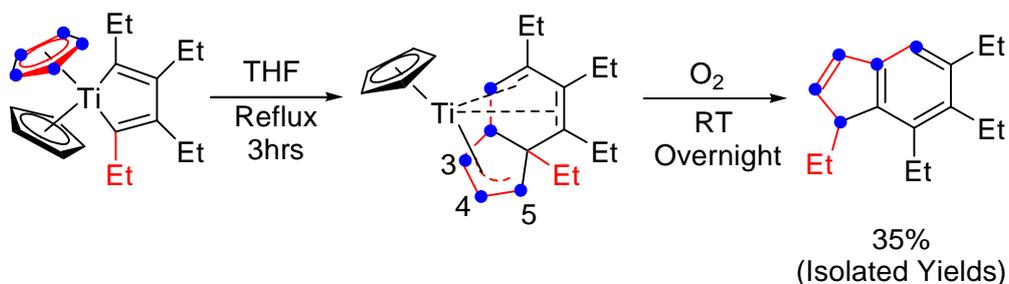


まず、実際にEt基が5員環側に転移していることを確認するために生成物を結晶化し、X線構造解析により、Etの移動を確認した。またシクロペンタジエニル基の5つの炭素を ^{13}C でラベルしてNMRより、環状であった5つの炭素の炭素 - 炭素結合が切断され、鎖状となり、生成物の中に組み込まれていることを明らかにした。

下記にそのNMRスペクトルを示す。



反応機構としては、チタナシクロペンタジエンがチタン上でC p環とジエン部分のカップリング反応を起こし、その後分子内骨格変換により下記に示すジヒドロインデニル錯体となったと考えられる。このとき注目しているE t基は橋頭の位置にあるが、ここで中心金属であるチタンを酸化することで、6員環部分が芳香化し、アリルチタン部分がE tを受け入れることによって、E t基の5員環側への転移が進行したものと考えている。



さらにこのE t基が橋頭の位置にある錯体から、ベンズニトリルとの反応によってベンゼンとピリジンが生成した。このことから、途中のジヒドロインデニル錯体はベンゼン、ピリジン生成反応の中間体でもあることがわかった。

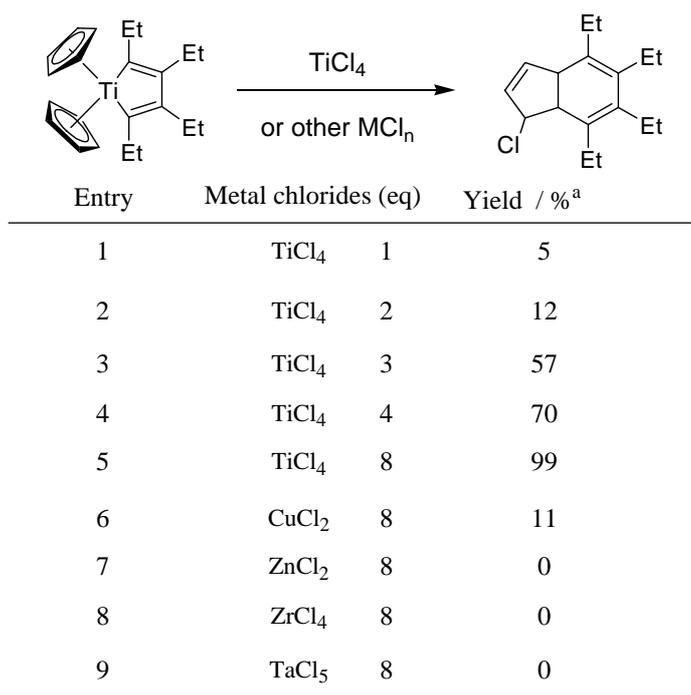
(2) 得られた研究成果の状況及び今後期待される効果

本反応は基礎的な有機化学の展開であり、新しい炭素 - 炭素結合切断反応が見出されており、新しい分野を構築するのに貢献できると期待される。

4.10 Cp環の炭素 - 炭素結合切断を伴わないジエンとのカップリング反応

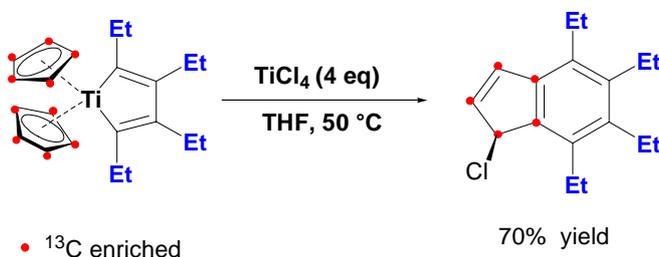
(1) 実施の内容

上述したように、C p環がチタナシクロペンタジエンのジエン部分とカップリングする際、5員環部分の炭素 - 炭素結合切断が進行している。そこでC p環の開環反応が進行しないでカップリングする反応を検討したところ、TiCl₄ と反応させることによりクロロジヒドロインデンが生成物として得られた。チタナシクロペンタジエンとチタン塩化物とを反応させるとクロロジヒドロインデンが収率良く生成することがわかった。特に塩化チタンを8等量加えると収率は99%にまで上がり、ほぼ完璧な反応となった。



^a NMR yield. Isolated yields were given in parentheses.
Conditions: room temperature, 1h.

興味深いのはこの反応生成物におけるC p炭素の位置である。そこで¹³Cでラベルしたチタナシクロペンタジエンを用いて生成物の中のどこにC p炭素が入っているか調べたところ、下式に示すように、



5つの炭素は環状のまま生成物の中に取り込まれており、5つの炭素の切断反応の前の段階であると推測される。

(2) 得られた研究成果の状況及び今後期待される効果

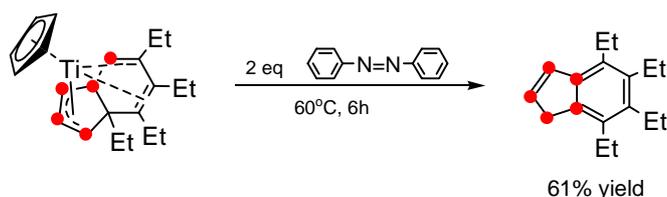
最初のチタン上での炭素 - 炭素結合切断反応はいくつかの素反応が組み合わさっていたため、なかなかその説明が難しかったが、今回、C p環の炭素 - 炭素結合を切断せずにクロロジヒドロインデンが得られたことから、反応機構の解明に大きく前進したといえる。

4.1.1 一度切断した炭素 - 炭素結合が再結合する反応

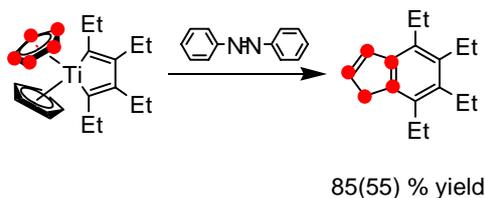
(1) 実施の内容

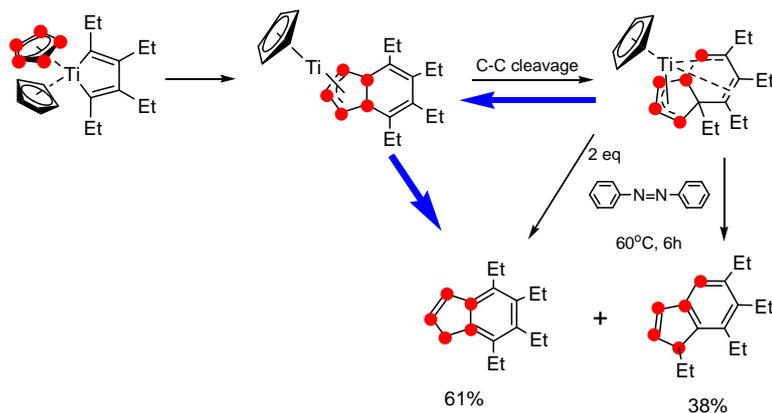
最初5員環を構成していた5つの炭素の炭素 - 炭素結合が切断し、環が開き、鎖状になって分子の中に組み込まれた5つの炭素が、反応により、再び環を再形成するというこれまでに無い新しいパターンの反応を見出すことに成功した。種々のデータからこれらの反応機能を提案することもできた。

^{13}C でラベルし、最初環状であった5つの炭素が分子内に鎖状で組み込まれていることがわかっていてジヒドロインデニル錯体を出発物質として、これにアゾベンゼンを加え反応させたところインデンを61%の収率で得た。このインデンは6員環に4つEtが結合しているインデンであり、これまでのチタンの反応で得られたインデンとは異なるため、 ^{13}C NMRを用いて5つの炭素の位置を確認したところ驚くことに5つの炭素が環を形成していることがわかった。



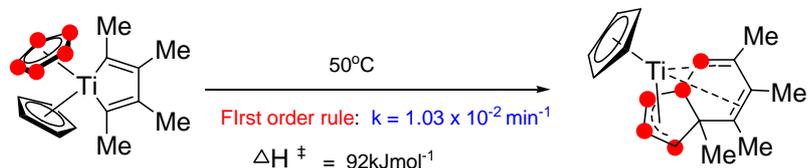
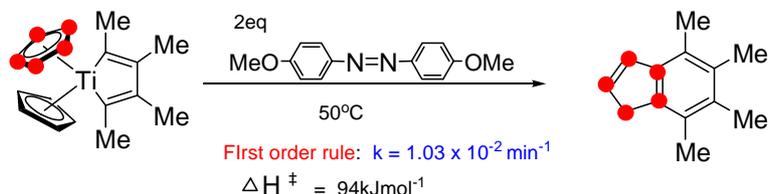
そこでこの反応をC p環が切断される前の原料であるチタナシクロペンタジエンとアゾベンゼンとの反応を試みたところ、副生成物も生成せず、85%という高い収率で同じインデン誘導体を得ることができた。このことは、最初に用いたジヒドロインデニル錯体は主たる中間体ではないことを示唆している。



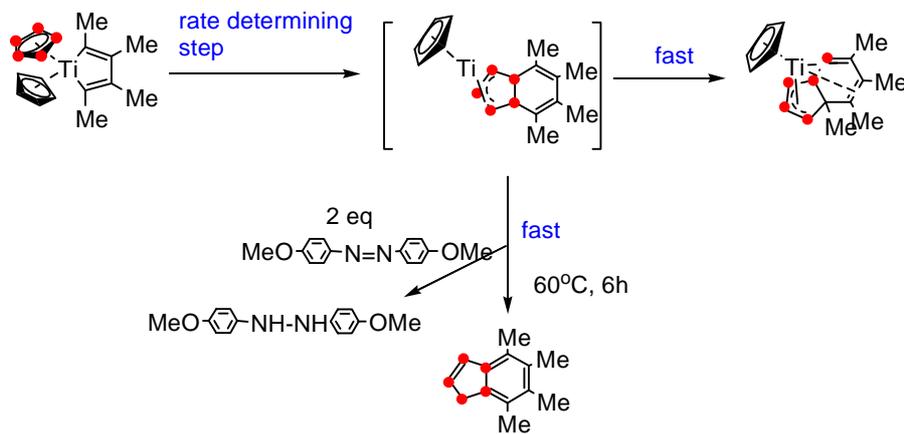


そこで反応機構として考えたのが上式である。チタナシクロペンタジエンはまず、環の開環をせずにジエン部分とカップリングし、そののち骨格変換をして炭素 - 炭素結合が切断し、ジヒドロインデンル錯体が生成する。この錯体は骨格変換する錯体と平衡にあるため、ある条件が整うともとに戻る。アゾベンゼンはこの中間体から水素を引き抜くので5つ炭素が環を形成した形でインデンが生成する。

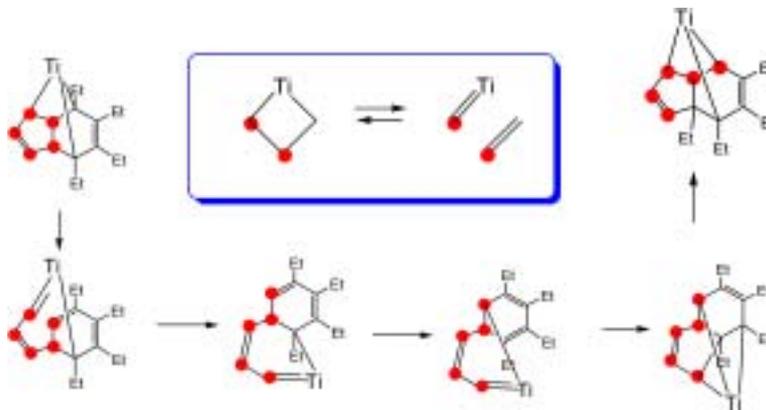
そうするとジヒドロインデン錯体の生成反応と、インデン生成反応が、同じ中間体をもつこととなる。またこの中間体までの反応が律速であることが予想できたので、反応速度を調べた。下記に示すように二つの異なる反応はどちらも1次反応であり、しかも速度常数は全く同じであった。活性化エンタルピーも同じであり、同じ中間体を経由することが確認できた。



そこでこの反応は下記のようなスキームで表わされる。

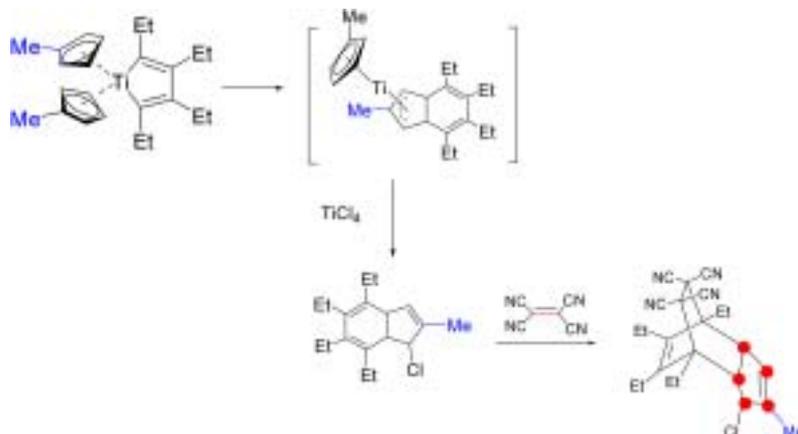


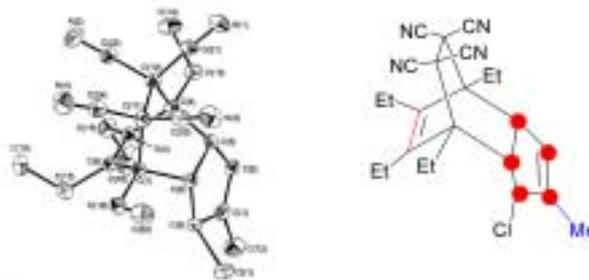
いくつかの反応機構が考えられるが、最も妥当だと考えている機構を下記の式に示す。これはチタンを含む4員環部分をチタナシクロブタンと考えるとメタセシスが進行することが理解できる。真ん中の炭素-炭素結合が切断して9員環ができてから骨格変換することも考えられたが、Cp環にMe基を導入して、そのメチル基の中間体での位置、反応生成物でのメチル基の位置を特定することにより、最も妥当である反応機構を検証することができる。



ここに挙げた反応機構は先ほど述べたように、メタセシスの機構により、最初に5員環部分の炭素-炭素結合が切断される。チタンを含む部位が反対側に回って6員環の別の部分と再びメタセシスにより結合して、Et基が橋頭にくることが説明できる。

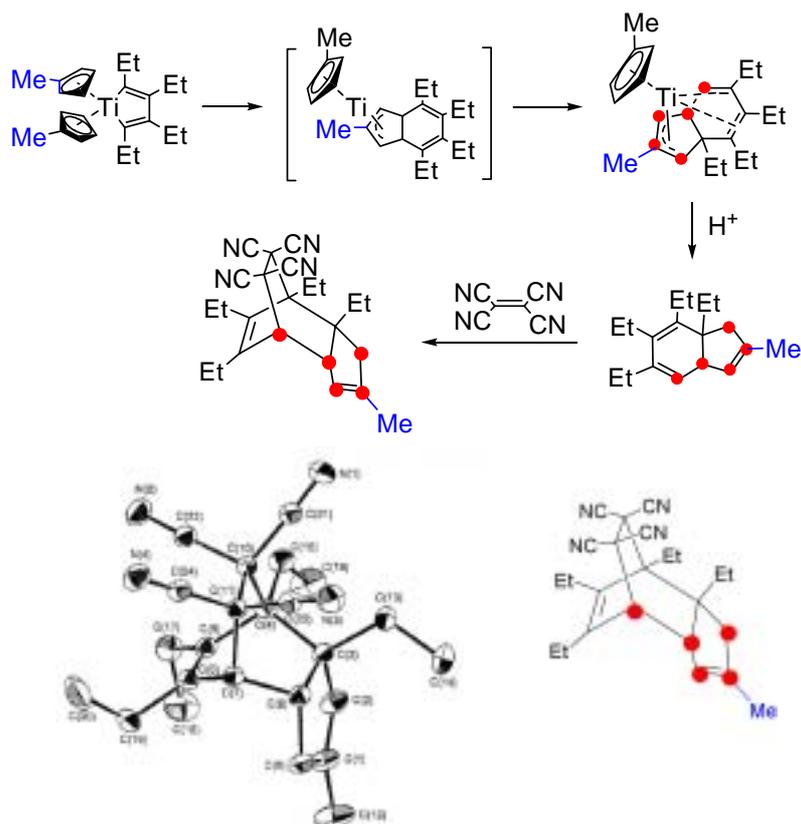
そこでまずCp環にメチル基をいれて、中間体でどこにメチル基がいるかと特定した。下記にその反応式を示す。クロロジヒドロインデン誘導体が生成し、それを結晶化してメチル基の位置を確定した。C2の位置にメチル基が着ている。





そこでこのジヒドロインデン中間体を、Et基が橋頭に来るように変換させて、メチル基がどこに来るかを調べた。その結果を下記に示す。5員環を形成していた5つの炭素は確かに開環し、鎖状に分子内に組み込まれていたが、メチル基はC2の位置を占めていたこれは開環した5つの炭素のうちメチル基は2番目の炭素に乗っていることを意味する。

この結果を満足する反応機構を考えたとき、さきほどの9員環を経由する機構では説明できず、上述したメタセシスを経由する反応機構が説明できるため、現在最も妥当な反応機構としてメタセシスを経由する反応機構を考えている。



(2) 得られた研究成果の状況及び今後期待される効果

一度炭素-炭素結合が切断すると、もう元には戻らないというのが一般的な炭素-炭素結合切断反応である。今回、一度切断して鎖状になった5つの炭素が、反応によってまた5員環に戻るというこれまでに無い新しい反応を見出しており、有機化学の新しい分野を形成する反応として期待できる。

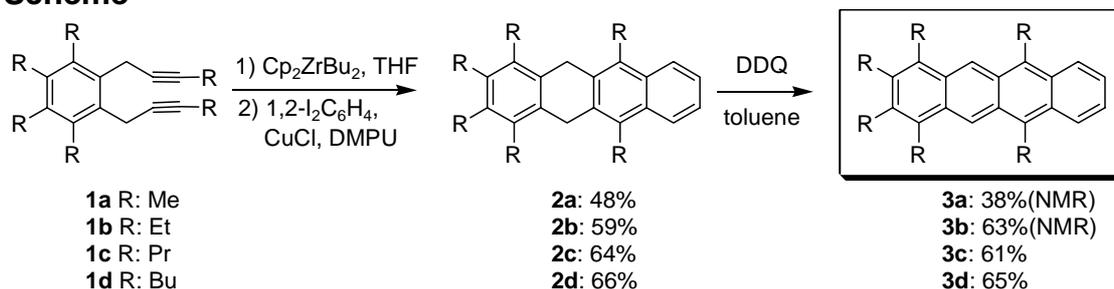
4.12 ヘキサ置換ナフタセンの合成

(1)実施の内容

ヘキサ置換ナフタセンはアモルファス状態で高い移動度を示すことがわかっているが、この化合物を合成する手法としてカップリング法を検討していたところ、3環性のジルコナシクロペンタジエンとジヨードベンゼンとカップリングさせることにより、各種のアルキル置換基をもったヘキサアルキルナフタセンを合成することができた。また、ジルコナシクロペンタジエンにアリール基を持つ場合、反応が高収率で進行することを見出した。

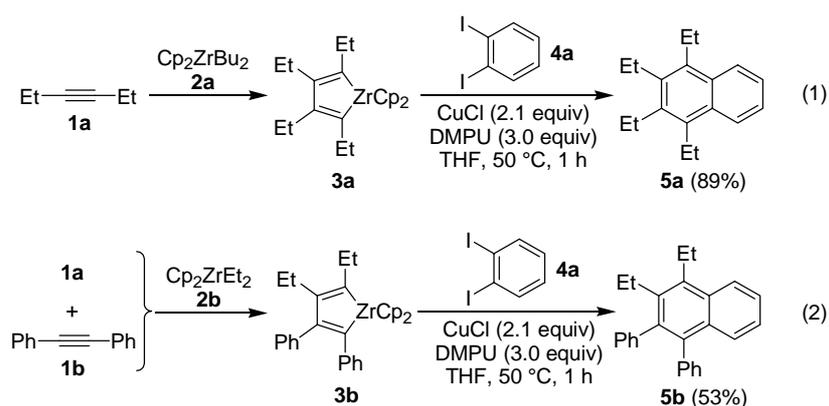
その反応式および収率を下式に示す。

Scheme

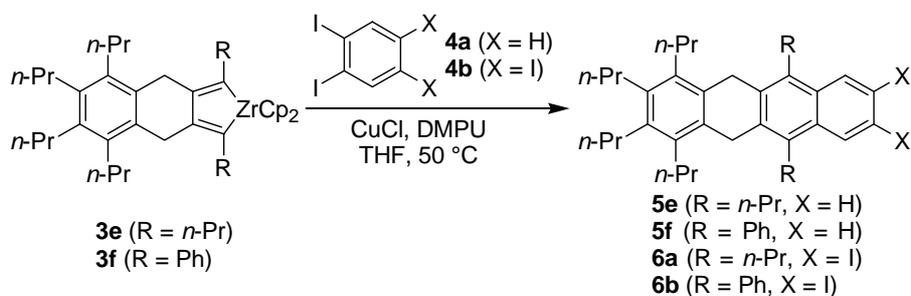


ジインから誘導されるジルコナシクロペンタジエンにジヨードベンゼンを反応させる場合と、テトラヨードベンゼンとの反応で、ジルコナシクロペンタジエンの置換基 R^2 により大きく異なることを見出した。置換基 R^2 がフェニル基などのアリール基ではカップリング反応の収率が非常によくあることを見出した。

下式に示すように単環式のジルコナシクロペンタジエンはカップリング反応で、フェニル基であってもアルキル基であっても収率にほとんど違いが無いが、



下式に示すような三環式のジルコナシクロペンタジエンのテトラヨードベンゼンとの反応生成物の収率は表に示すように、大きな差がある。



entry	R	X	product	yield (%) ^a
1	<i>n</i> -Pr	H	5e	64
2	Ph	H	5f	65
3	<i>n</i> -Pr	I	6a	38
4	Ph	I	6b	88

これはアルキル基のジルコナシクロペンタジエンは反応性が高く、テトラヨードベンゼンの両側から攻撃してしまうためであることがわかった。またテトラヨードベンゼンのヨウ素はジヨードベンゼン部分の反応性を高めていることもわかった。

(2) 得られた研究成果の状況及び今後期待される効果

有機半導体として利用できるヘキサ置換ナフタセンをテトラヨードベンゼンを用いることにより収率良く得ることができるのは化合物の合成上都合が良いと考えられる。

4. 1. 3 有機薄膜内での分子の配列

(1) 実施の内容

下記に示す2つの分子を合成し、その有機薄膜内での挙動について検討した。特に置換基が少ない場合と多い場合、加熱（アニーリング）に対してどのような違いが生じるのかを検討した。

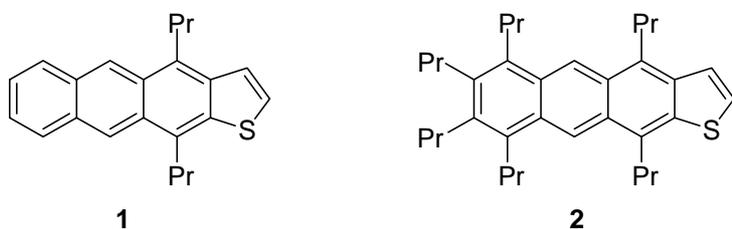


図1. NEXAFS 測定に用いたアントラチオフェン誘導体の構造

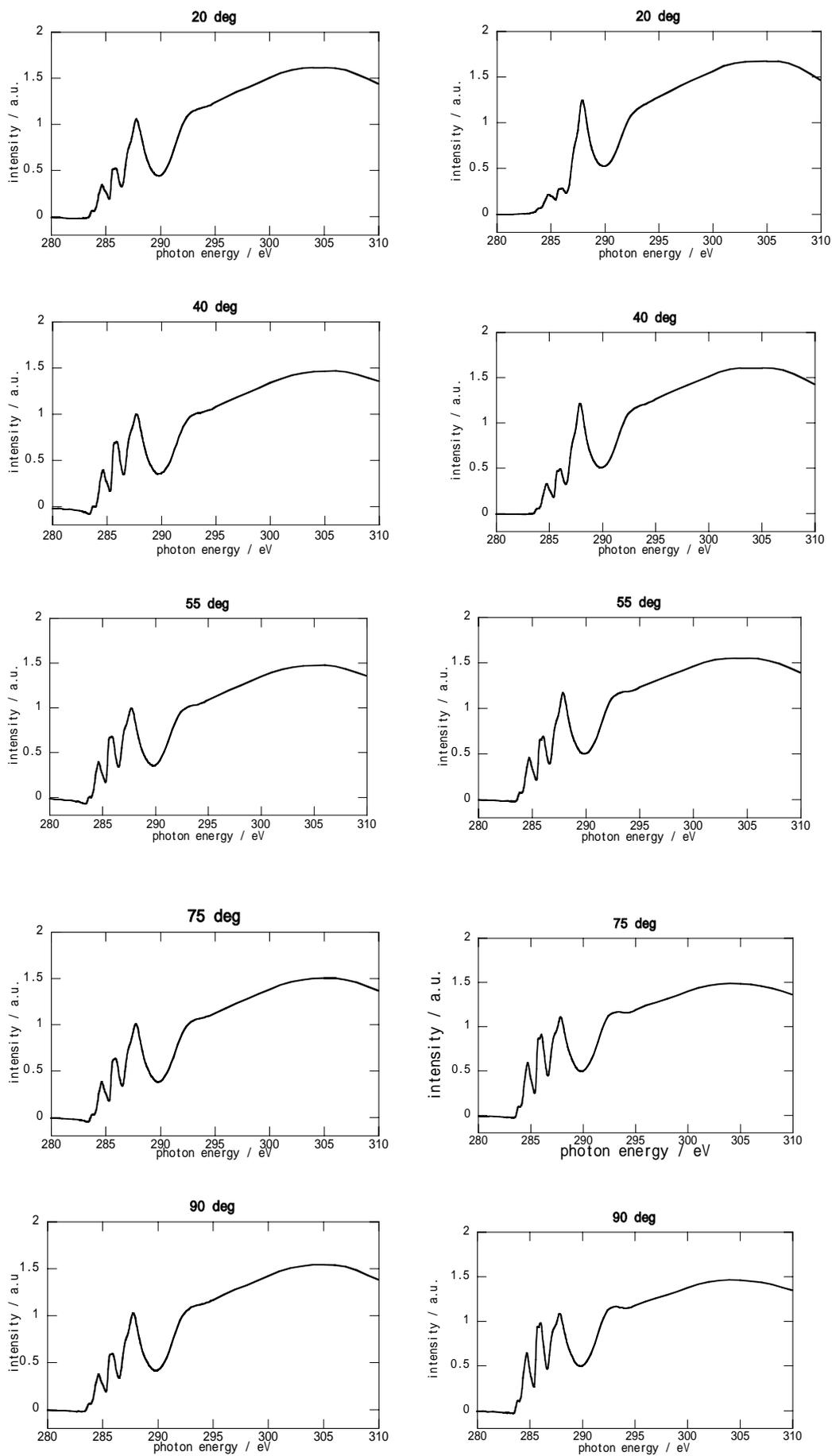


図 2 . 左側：アントラチオフェン誘導体薄膜の NEXAFS スペクトル (アニールなし)

右側：アントラチオフェン誘導体薄膜の NEXAFS スペクトル（アニールあり）
X 線の入射角は 20 ~ 90 ° でそれぞれ測定した。

図 2 に照射角度を 20 ° ごとに変化させて、NEXAFS のスペクトルを測定したところ、加熱していない場合は、照射角度を変化させても、スペクトルに大きな変化は見られないが、加熱した右側では、スペクトルは照射角度に応じて大きく変化する様子が見られた。このスペクトルから、分子は基板上で約 80 ° の角度で並んでいることがわかった。

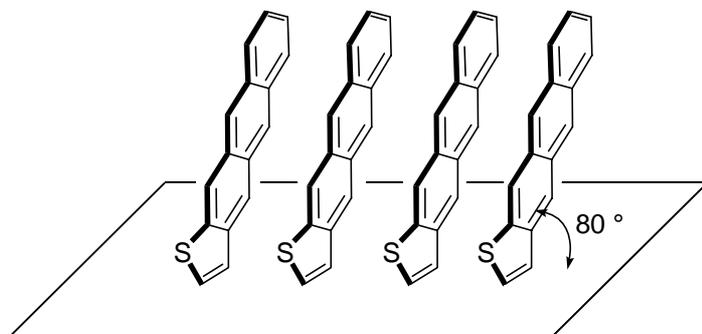


図 3 . シリコン基板上に配列したアントラチオフェンの模式図（アルキル基は省略）。 *吸収帯強度の入射角依存性から、分子面と基板とのなす角は 80 ° と見積もられた。

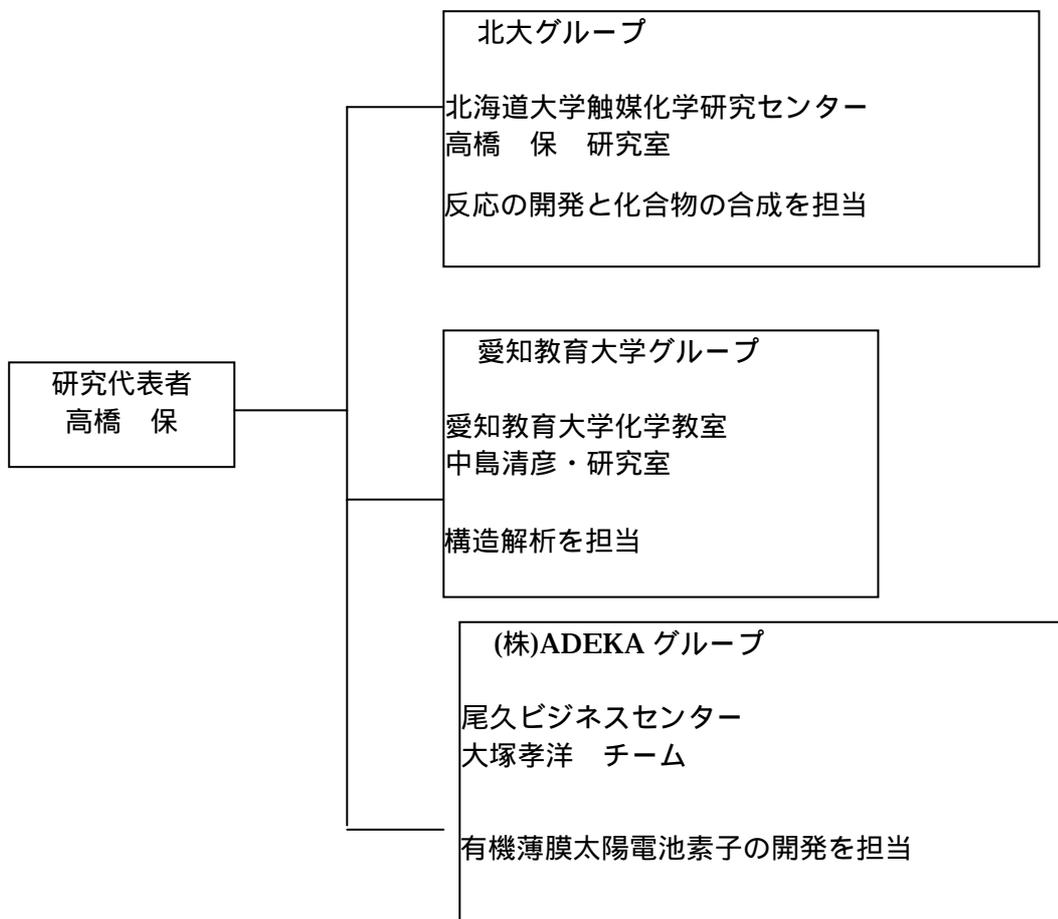
その並んでいる様子を図 3 に示すが実際にどのように並んでいるかは明らかではないが、おそらく図 3 のように並んでいるものと推測している。

(2) 得られた研究成果の状況及び今後期待される効果

今回、特に蒸着でも塗布でも同じ結果が得られたことから、必ずしも蒸着が分子の配列に効果があるのではないことがわかった。これらの知見はさらに深く掘り下げることにより、より機能を発現できる条件を見出すことに役に立つと判断される。

6. 研究実施体制

(1) 体制



体制（2）研究参加者（各研究グループ[研究内容別]ごとに記載）研究グループ名：高橋グループ

氏名	所属	役職 (身分)	担当する研究項目	研究参加期間			
				開始		終了	
				年	月	年	月
高橋 保	北海道大学触媒化学研究センター	教授	研究の総括	15	12	21	3
小笠原正道	北海道大学触媒化学研究センター	准教授	触媒的合成	15	12	21	3
菅野研一郎	北海道大学触媒化学研	助教	芳香族化学	15	12	21	3

周立山	北海道大学触媒化学研究センター	JST 研究員	芳香族化学	15	12	20	7
宋志毅	北海道大学触媒化学研究センター	JST 研究員	ジルコニウム化学	18	9	20	9
李石	北海道大学触媒化学研究センター	JST 研究員	チタン化学	16	4	21	3
任申勇	北海道大学触媒化学研究センター	外国人研究員	多環芳香族化学	17	4	21	3
李艶忠	北海道大学触媒化学研究センター	JST 研究員	ジルコニウム化学	15	12	16	5
范麗岩	北海道大学触媒化学研究センター	JST 研究員	錯体科学	15	12	16	9
周欣	北海道大学触媒化学研究センター	JST 研究員	環状化合物の合成	15	12	17	4
黄文迎	北海道大学触媒化学研究センター	JST 研究員	ジルコニウム化学	15	12	17	10
孔凡志	北海道大学触媒化学研究センター	JST 研究員	多置換アセン類の開発	15	12	18	10
曲紅梅	北海道大学触媒化学研究センター	触媒化学研究センター外国人研究員	錯体化学	17	10	19	11
郭海卿	北海道大学触媒化学研究センター	JST 研究員	錯体化学	17	4	17	8
鮑峰玉	北海道大学触媒化学研究センター	触媒化学研究センター外国人研究員	ジルコニウム化学	15	12	17	3
瀬理智弓	北海道大学大学院薬学研究所	博士課程	後周期遷移金属化学	17	10	20	9
鹿島健	北海道大学大学院生命科学	博士課程	ジルコニウム化学	16	4	21	3
倪阳	北海道大学大学院生命科学	博士課程	多環芳香族化学	18	11	21	3
渡邊進	北海道大学大学院生命科学	博士課程	多環芳香族化学	17	4	21	3
謝宜芳	北海道大学大学院生命科学	博士課程	後周期遷移金属化学	19	4	21	3
五十嵐絵里	北海道大学大学院生命科学	博士課程	トランスメタル化	18	4	21	3
Debabrata Payra	北海道大学大学院生命科学	博士課程	多環芳香族化学	20	10	21	3
王韻華	北海道大学大学院生命科学	博士課程	ジルコニウム化学	20	10	21	3
坂本猛	北海道大学大学院薬学研究所	博士課程	錯体化学	15	12	20	9
鹿島桂一	北海道大学大学院薬学研究所	博士課程	ジルコニウム化学	15	12	18	11
郭崇申	北海道大学触媒化学研究センター	JST研究補助員	錯体化学	16	6	18	5

野田 佳邦	北海道大学大学院生命科学院	修士課程	錯体化学	20	4	21	3
新谷 穰	北海道大学大学院生命科学院	修士課程	錯体化学	20	4	21	3
村上 栄敏	北海道大学大学院生命科学院	修士課程	錯体化学	20	4	21	3
賈 志英	北海道大学大学院生命科学院	修士課程	ジルコニウム化学	18	12	21	3
賀 建軍	北海道大学大学院薬学研究科	修士課程	多環芳香族化学	16	4	19	11
木澤 航	北海道大学大学院薬学研究科	博士課程	錯体化学	16	4	18	11
葛葉 悠一	北海道大学大学院薬学研究科	博士課程	チタン化学	14	4	19	11
葛 永輝	北海道大学大学院薬学研究科	博士課程	後周期遷移金属化学	15	4	19	11
岡田 敦	北海道大学大学院薬学研究科	博士課程	トランスメタル化	17	4	20	3
志茂 仁洋	北海道大学大学院生命科学院	博士課程	後周期遷移金属化学	18	4	20	11
円角幸子	北海道大学大学院触媒化学研究センター	JST研究補助	錯体合成	15	5	21	3
阿部祐希	北海道大学大学院触媒化学研究センター	JST研究補助	錯体合成	15	10	21	3
栗原睦美	北海道大学大学院触媒化学研究センター	JST研究補助	錯体合成	16	10	21	3
今西通子	北海道大学大学院触媒化学研究センター	JST研究補助	錯体合成	18	7	21	3

中山 彩子	北海道大学大学院 触媒化学研究センター	JST事務員	事務処理	19	12	20	11
名越 悠佳	北海道大学大学院 触媒化学研究センター	JST事務員	事務処理	20	11	21	3
山崎明子	北海道大学触媒化学 研究センター	JST技術補佐員	機器管理・整備	15	12	20	3
戸田あかね	北海道大学大学院 触媒化学研究センター	JST事務員	事務処理	15	12	20	11
鈴木教之	理化学研究所	専任研究員	合成反応	15	12	21	3
和田達夫	理化学研究所	主任研究員	物性の測定	15	12	21	3
青山哲也	理化学研究所	研究員	物性の測定	15	12	21	3

研究グループ名：愛知教育大学グループ

氏名	所属	役職 (身分)	担当する研究 項目	研究参加期間			
				開始		終了	
				年	月	年	月
中島清彦	愛知教育大学化学教室	教授	構造解析	15	12	21	3

研究グループ名：ADEKA グループ

氏名	所属	役職 (身分)	担当する研究 項目	研究参加期間			
				開始		終了	
				年	月	年	月
東海林 義和	株式会社 ADEKA 尾久ビジネスセンター	理事・所長	素子の作成	15	12	20	11
武捨 清	〃	次長	素子の作成	15	12	20	7
坪井 哲夫	〃	室長	素子の作成	20	7	21	3
大塚 孝洋	〃	主任	素子の作成	20	7	21	3
佐藤俊彦	〃	JST 技術員	素子の作成	15	12	20	7
坂田勝利	〃	JST 技術員	素子の作成	15	12	21	3
加藤秀雄	〃	JST 技術員	素子の作成	17	9	21	3
佐藤 潤哉	〃	JST 技術員	素子の作成	16	4	20	3

7. 研究期間中の主な活動

(1) ワークショップ・シンポジウム等

年月日	名称	場所	参加人数	概要
2004/8/14	チームミーティング	ADEKA	6名	
2005/3/6	チームミーティング	北大	7名	
2005/10/28-10/29	ワークショップ 講演会	中国・西安	25名	JST SORST 中国人研究協力者 企業研究者 SORST チームメンバー
2006/1/11	チームミーティング	ADEKA	7名	
2006/9/22-9/23	ワークショップ 講演会	中国・九賚溝	35名	JST SORST 中国人研究協力者 企業研究者 SORST チームメンバー
2006/12/19	チームミーティング	ADEKA	6名	
2007/4/23	チームミーティング	ADEKA	8名	
2007/11/30-12/1	ワークショップ 講演会	中国・海南島	30名	SORST 中国人研究協力者 企業研究者 SORST チームメンバー
2008/6/17	チームミーティング	北大	10名	JST 技術参事
2008/7/23	チームミーティング	ADEKA	7名	
2008/12/12	チームミーティング	ADEKA	7名	
2009/3/24	チームミーティング	北大	10名	

(2) 招聘した研究者等

氏名(所属、役職)	招聘の目的	滞在先	滞在期間
Meixiang Wang (中国化学研究所・教授)	講演	北大	2004/11/15
Xin-Shan Ye (北京大学・教授)	講演	北大	2004/11/15
Xuelong Hou (上海有機化学研究所・教授)	講演	北大	2004/11/15
Gerhard Erker (ドイツ・ミュンスター大学・教授)	講演	北大	2005/5/25
Zhenfeng Xi (北京大学・教授)	講演	北大	2005/11/12

Guohua Gao (華東師範大学・教授)	講演	北大	2006/11/18
蔡 福裕 (台北科技大学・准教授)	講演	北大	2007/2/1
謝 宜芳 (台湾、中央科学院科学研究所・研究員)	講演	北大	2007/2/1
Zhenfeng Xi (北京大学・教授)	講演	北大	2007/2/15
Chanjuan Xi (清華大学・教授)	講演	北大	2007/11/10
Yuanhong Liu (上海有機化学研究所・教授)	講演	北大	2007/11/10
Chao-Jun Li (カナダ McGill 大学教授)	講演	北大	2008/2/6
Zhiping Li (人民大学・教授)	講演	北大	2008/11/22
Liyan Fan (中国 Tongji 大学・講師)	講演	北大	2008/11/22
Hui Wang (復旦大学・教授)	講演	北大	2008/11/22

8 . 発展研究による主な研究成果

(1)論文発表 (英文論文 60 件 邦文論文 6 件)

(1)

Zhou, L.; Nakajima, K.; Kanno, K.; Takahashi, T. "Synthesis of acenes via coupling of 1,4-dithiobutadienes with diiodoarenes in the presence of CuCl" *Tetrahedron Lett.*, **2009**, *in press*.

(2)

S. Li, Z. Li, K. Nakajima, K. Kanno, T. Takahashi, "Double Homologation Method for Substituted Soluble Pentacenes and Dimerization Behaviours of Pentacenes" *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 294-301.

(3)

N. Suzuki, D. Hashizume, H. Yoshida, W. Tezuka, K. Ida, S. Nagashima, T. Chihara, "Reversible Haptotropic Shift in Zirconocene-Hexapentaene Complexes" *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2050-2051. (cover picture)

(4)

K. Ogata, H. Murayama, J. Sugawara, N. Suzuki, and S. Fukuzawa, "Nickel-Catalyzed Highly Regio- and Stereoselective Cross-Trimerization between Triisopropylsilylacetylene and Internal Alkyne Leading to 1,3-Diene-5-yne." *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3176-3177.

(5)

K. Ogata, O. Oka, A. Toyoda, N. Suzuki, S. Fukuzawa "Phosphine-dependent selective cross-dimerization between terminal alkylacetylene and silylacetylene by Iridium(I) guanidinate complex/phosphine system" *SYNLETT* **2008**, 2663-2666.

(6)

S. Matsumura, K. Shikano, T. Oi, N. Suzuki, H. Nagao, "Reactions of Ruthenium Complexes Having Pyridyl-containing Ligands, 2-pyridinecarboxylato and 2,2'-bipyridine, with Azide Ion: Formation of Nitrido-bridged Diruthenium Complexes" *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9125-9127.

(7)

T. Nakamura, S. Takeuchi, N. Suzuki, T. Tahara, "Revised steady-state fluorescence spectrum and nature of the reactive S₁ state of *cis*-stilbene in solution" *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *465*, 212-215.

(8)

T. Takahashi, Z. Song, Y. Hsieh, K. Nakajima, K. Kanno, "Once Cleaved C-C Bond Was Reformed: Reversible C-C Bond Cleavage of Dihydroindenyltitanium Complexes" *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15236-15237.

(9)

K. Kanno, E. Igarashi, L. Zhou, K. Nakajima, T. Takahashi, "Selective Linear Triene Formation from Different Alkynes Using Zr/Cu System" *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5624-5625.

(1 0)

高橋 保、菅野研一郎、「ジルコノセン錯体を用いたアルキン、イソシアン酸エステル、酸塩化物からのヒドロキシピロロン誘導体の合成」 *ファインケミカル*, **2008**, *37*, 519-536.

(1 1)

高橋 保、「炭素 - 炭素結合切断反応へのチャレンジと応用」 *化学と工業*, **2008**, *61* (2), 122-124.

(1 2)

T. Seri, H. Qu, L. Zhou, K. Kanno, T. Takahashi, "Substituent Effects in the Preparation of Naphthalenes by the Coupling Reaction of Diyne-Derived Zirconacyclopentadienes with Tetraiodobenzene" *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 388-392.

(1 3)

L. Zhou, M. Yamanaka, K. Kanno, T. Takahashi, "Heterocycle Formation from Zirconacycles" *Heterocycles* **2008**, 76, 923-947.

(1 4)

T. Takahashi, K. Kashima, S. Li, K. Nakajima, K. Kanno, "Isolation of 6,13-Dipropylpentacene and Its Tautomerization" *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 15752-15753.

(1 5)

T. Takahashi, Z. Song, K. Sato, Y. Kuzuba, K. Nakajima, K. Kanno, "1-Chloro-4,5,6,7-tetraalkyldihydroindene Formation by Reaction of Bis(cyclopentadienyl)titanacyclopentadienes with Titanium Chloride" *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 11678-11679.

(1 6)

M. Ogasawara, T. Sakamoto, A. Ito, Y. Ge, K. Nakajima, T. Takahashi, T. Hayashi, "Unprecedented Formation of μ -Vinylidene Complexes from Phospharuthenocene and Acyl Chloride via Activation of the C=O Double Bond" *Organometallics* **2007**, 26, 6698-6700.

(1 7)

T. Miyaji, Z. Xi, M. Ogasawara, K. Nakajima, T. Takahashi, "Alkenylzirconocene-Mediated Preparation of Alkenylphosphines" *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 8737-8740.

(1 8)

M. Ogasawara, A. Okada, S. Watanabe, L. Fan, K. Uetake, K. Nakajima, T. Takahashi, "Synthesis, Structure, and Reactivity of (1,2,3- η^3 -Butadien-3-yl)palladium Complexes" *Organometallics* **2007**, 26, 5025-5029.

(1 9)

T. Takahashi, K. Kanno, "Zr(IV) and Hf(IV) Lewis Acids", In "Acid Catalysis in Modern Organic Synthesis", Yamamoto, H.; Ishihara, K. Eds., Wiley, Weinheim, **2007**, Chapter 15, p. 825-858.

(2 0)

T. Takahashi, Y. Li, J. Hu, F. Kong, K. Nakajima, L. Zhou, K. Kanno, "Cu(I)-mediated cycloaddition reaction of zirconacyclopentadienes with fumaronitrile and application for synthesis of monocyano-substituted pentacenes" *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 6726-30.

(2 1)

K. Kanno, S. Ren, Y. Li, K. Nakajima, T. Takahashi, "Intermolecular coupling of alkynes, isocyanates and acyl chlorides: an efficient method for the synthesis of 5-hydroxypyrrol-2(5H)-ones" *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 9199-9202.

(2 2)

K. Kashima, H. Sato, K. Musha, K. Kanno, T. Takahashi, "Carrier Mobility for Organic Semiconductor: Reduction of Noise of the Short Part Drift Time in the Time of Flight Mobility Method" *Anal. Sci.* **2007**, *23*, 1249-1251.

(2 3)

S. Li, L. Zhou, Z. Song, F. Bao, K. Kanno, T. Takahashi, "Effect of Substituents at 1,4-Positions of Polycyclic Aromatic Compounds and Preparation of 2,3-Difunctionalized Pentacenes and Naphthalenes" *Heterocycles* **2007**, *73*, 519-536.

(2 4)

N. Suzuki, D. Hashizume T. Chihara, "1,1,6,6-Tetra(4-ethylphenyl)-1,2,3,4,5-hexapentaene" *Acta Crystallogr. E.* **2007**, *E63*, o3436-o3436.

(2 5)

N. Suzuki, T. Watanabe, T. Hirose, T. Chihara, "Nucleophilic Reactivity of 1-Zirconacyclopent-3-yne; Carbon-carbon bond formation with aldehydes" *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 5317-5321.

(2 6)

瀬理智弓、菅野研一郎、高橋 保：「有機薄膜光電変換素子」、未来材料 **7(2)**, (2007)

(2 7)

鈴木教之、「安定に単離できる5員環アルキン化合物」*有機合成化学協会誌*, **2007**, *65*, 347-357.

(2 8)

M. Ogasawara, A. Ito, K. Yoshida, T. Hayashi, "Synthesis of 2,5-Bis(binaphthyl)phospholes and Phosphameta- llocene Derivatives and Their Application in Palladium-Catalyzed Asymmetric Hydrosilylation", *Organometallics*, **25(11)**, 2715-2718 (2006)

(2 9)

T. Yamaguchi, K. Harada, Y. Sunatsuki, M. Kojima, K. Nakajima, N. Matsumoto, "A Ruthenium(II) Complex with a Tripodal Ligand Containing Three Imidazole Groups", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3236-3243 (2006)

(3 0)

N. Suzuki, T. Watanabe, H. Yoshida, M. Iwasaki, M. Saburi, M. Tezuka, T. Hirose, D. Hashizume, T. Chihara, "Synthesis and Structure of 1-Metallacyclopent-3-yne Complexes of Group 4 Metals" *J. Organomet. Chem.* **691**, 1175-1182 (2006)

(3 1)

D. Hashizume, N. Suzuki, T. Chihara, "Experimental electron density study on "1-zirconacyclopent-3-yne" *Chem. Commun.*, 1233-1235 (2006)

(3 2)

H. Nagao, T. Kikuchi, M. Inukai, A. Ueda, T. Oi, N. Suzuki, M. Yamasaki, "Formation of a Methyleneimine Moiety by a Reaction of an Azide ion, Coordinated to a Ruthenium(II) Complex, with Methyl Iodide" *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 3131-3133 (2006)

(3 3)

T. Takahashi, S. Li, W. Huang, F. Kong, K. Nakajima, B. Shen, T. Ohe, K. Kanno, "Homologation Method for Preparation of Substituted Pentacenes and Naphthacenes", *J. Org. Chem.*, **71(21)**, 7967-7977 (2006)

(3 4)

L. Zhou, C. Xi, H. Wang, F. Kong, T. Takahashi, "One-pot Coupling of Two Alkynes and one Alkene for Formation of Cyclohexene Derivatives via Zirconacyclopentadienes", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **79(6)**, 950-952 (2006)

(3 5)

Z. Xi, Z. Song, G. Liu, X. Liu, T. Takahashi, "Preparation of Partially Substituted 1-Halo- and 1,4-Dihalo-1,3-dienes via Reagent-Controlled Desilylation of Halogenated 1,3-Dienes", *J. Org. Chem.*, **71(8)**, 3154-3158 (2006)

(3 6)

H. Guo, F. Kong, K. Kanno, J. He, K. Nakajima, T. Takahashi, "Early Transition Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Aryl Fluorides with a Phenethyl Grignard Reagent Accompanied by Rearrangement of the Phenethyl Group", *Organometallics*, **25(8)**, 2045-2048 (2006)

(3 7)

A. Hu, M. Ogasawara, T. Sakamoto, A. Okada, K. Nakajima, T. Takahashi, W. Lin, "Palladium-catalyzed Intermolecular Asymmetric Hydroamination with 4,4'-disubstituted BINAP

and SEGPHOS”, *Advanced Synthesis & Catalysis*, **348(15)**, 2051-2056 (2006)

(3 8)

M. Ogasawara, S. Watanabe, L. Fan, K. Nakajima, T. Takahashi, T.; “Kinetic Resolution of Planar-Chiral Ferrocenes by Molybdenum-Catalyzed Enantioselective Metathesis” *Organometallics*, **25(22)** 5201-5203 (2006)

(3 9)

S.Mito, L. Zhou, C. Xi, T. Takahashi, “Reaction of Zirconocene-alkyne Complexes with $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ”, *Chem. Lett.*, **35(1)**, 122-123 (2006)

(4 0)

M. Ogasawara, L. Fan, Y. Ge, T. Takahashi “Palladium-catalyzed Preparation of Vinylallenes from 2-bromo-1,3,5- trienes via an Alkylidene-pi-allylpalladium-mediated Formal $\text{SN}2$ ” Pathway”, *Org. Lett.*, **8(23)**, 5409-5412 (2006)

(4 1)

L. Zhou, C. Xi, H. Wang, F. Kong, T. Takahashi “One-Pot Coupling of Two Alkynes and One Alkene for Formation of Cyclohexene Derivatives via Zirconacyclopentadienes” *Bull. Chem. Soc., Jpn.* 2006, 79, 950-952.

(4 2)

S. Mito, L. Zhou, C. Xi, T. Takahashi, “Reaction of Zirconocene-Alkyne Complexes with $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ” *Chem. Lett.*, 2006, 35, 122-123.

(4 3)

T. Takahashi, Y. Liu, A. Iesato, S. Chaki, K. Nakajima, K. Kanno, Formation of Linear Tetramers of Diarylalkynes by the Zr/Cr System. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 11928-11929.

(4 4)

高橋 保：「有機半導体を担うペンタセンその誘導体」, *化学*, **61(4)**, 40-41(2006)

(4 5)

菅野研一郎、高橋 保：「多環芳香族化合物の触媒プロセスへの展開」, *ケミカル・エ*

(4 6)

T. Takahashi, Y. Kuzuba, F. Kong, K. Nakajima, Z. Xi,
Formation of Indene Derivatives from Bis(cyclopentadienyl)titanacyclopentadienes with Alkyl
Group Migration via Carbon-Carbon Bond Cleavage
J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 17188-17189.

(4 7)

M. Ogasawara, Y. Ge, K. Uetake, T. Takahashi
Preparation of 1,3-Diene-2-yl Triflates and Their Application in Pd-Catalyzed Reactions with
Soft Nucleophiles.
Org. Lett., 2005, 7, 5697-5700.

(4 8)

K. Kanno, Y. Liu, A. Iesato, K. Nakajima, T. Takahashi,
Chromium-Mediated Synthesis of Polycyclic Aromatic Compounds from Halobiaryls
Org. Lett., 2005, 7, 5453-5456.

(4 9)

Z. Xi, W. Zhang, Z. Song, W. Zheng, F. Kong, T. Takahashi
Preparation of Vinyl Allenes from 1-Lithio-1,3-dienyl Phosphine Oxides and Aldehydes by the
Wittig-Horner Reaction,
J. Org. Chem., 2005, 70, 8785-8789.

(5 0)

D. Zheng; T. Nishimoto, M. Ogasawara, T. Takahashi,
Diallene formation by copper(I)-mediated reactions of zirconacyclopentanes with propargyl
halides.
Synthesis 2005, 2055-2060.

(5 1)

M. Ogasawara, H. Ngo, T. Sakamoto, T. Takahashi, W. Lin,
Applications of 4,4'-(Me₃Si)₂-BINAP in Transition-Metal-Catalyzed Asymmetric
Carbon-Carbon Bond-Forming Reactions.
Org. Lett. 2005, 7, 2881-2884.

(5 2)

S. Mito, T. Takahashi

Double carbonylation of zirconocene-alkyne complexes.

Chem. Commun., 2005, 2495-2496.

(5 3)

M. Ogasawara, Y. Ge, K. Uetake, L. Fan, T. Takahashi,

Preparation of Multisubstituted Allenes from Allylsilanes.

J. Org. Chem., 2005, 70, 3871-3876.

(5 4)

Q. Guo, B. Shen, H. Guo, T. Takahashi,

Aromatic H/D exchange reaction catalyzed by groups 5 and 6 metal chlorides.

Chinese J. Chem. 2005, 23, 341-344.

(5 5)

T. Seki, Y. Noguchi, Z. Duan; W. H. Sun, T. Takahashi, "Reaction of zirconacyclopentadienes with electrophiles such as benzaldehyde, methyl methacrylate and 1-bromo-2-butyne after treatment with RLi" *Tetrahedron Lett.*, 2004, 45(49), 9041-9043.

(5 6)

Z. Xi, Y. Liu, J. Lu, F. Bao, H. Fan, Z. Li, T. Takahashi, "Synthesis of 1,1,4,4-tetrabromo-2-butenes and related compounds via desilylation-bromination of silylated 1,3-butadiene derivatives"

J. Org. Chem., 2004, 69, 8547-8549.

(5 7)

M. Ogasawara; Y. Ge.; K. Nakajima; T. Takahashi, "Coordination behavior of phosphino-phosphaferrocenes: monodentate versus bidentate coordination to divalent palladium."

Inorg. Chim. Acta, 2004, 357(13), 3943-3949.

(5 8)

H. Guo.; K. Kanno.; T. Takahashi, ."Iron-catalyzed dechlorination of aryl chlorides."

Chem. Lett., 2004, 33(10), 1356-1357.

(5 9)

Z. Xi.;R. Guo.;W. Zheng.; H. Zheng.; Z. Zhong.; T. Takahashi, ."β-Hydride elimination from α-positioned methyl group of bicyclic zirconacyclopentanes assisted by aldehyde."

Chem. Lett., 2004, 33(9), 1110-1111.

(6 0)

Y. Ura; G. Gao.; F. Bao.; M. Ogasawara.; T. Takahashi, “Controlling the Regiochemistry of Zirconocene-Catalyzed Hydrosilation of Styrenes. Selective Preparation of Markovnikov and Anti-Markovnikov Addition Products Using the Same Combination of Procatalysts.” *Organometallics*, 2004, 23(21), 4804-4806.

(6 1)

W. Huang.; X. Zhou.; K. Kanno.; T. Takahashi, . “Pd-Catalyzed reactions of o-diiodoarenes with alkynes for aromatic ring extension.” *Organic Lett.* 2004, 6(14), 2429-2431.

(6 2)

X. Zhou.; Z. Li.; H. Wang.; M. Kitamura.; K. Kanno.; K. Nakajima.; T. Takahashi, “.Novel Synthetic Route to Octasubstituted Naphthalenes from Four Alkynes and One Olefin Unit via Zirconacyclopentadienes and 1,2-Diiodo-3,4,5,6-tetraalkylbenzene.” *J. Org. Chem.* 2004, 69(13), 4559-4562.

(6 3)

X. Zhou.; M. Kitamura.; B. Shen.; K. Nakajima.; T. Takahashi, ”Substituent effect on regioselectivity in oxygenation of multisubstituted acenes.” *Chem. Lett.*, 2004, 33(4), 410-411.

(6 4)

10. Y. Li.; H. Matsumura.; M. Yamanaka.; T. Takahashi, “Haloamidation of alkynes and related reactions using zirconacycles and isocyanates.” *Tetrahedron* , 2004, 60(6), 1393-1400.

(6 5)

Z.. Xi.; W. Zhang.; T. Takahashi, “Selective preparation of 1,3-butadienyl phosphines, 1-iodo- and 1,4-diiodo-butadienyl phosphine oxides via zirconocene-mediated cross-coupling of alkynylphosphines”. *Tetrahedron Lett.*, 2004, 45(11), 2427-2429.

(6 6)

Z. Xi; X. Liu; J. Lu; F. Bao; H. Fan; Z. Li; T. Takahashi “Synthesis of 1,1,4,4-tetrabromo-2-butenes and related compounds via desilylation-bromination of silylated 1,3-butadiene derivatives.” *J. Org. Chem.* 2004, 69(24), 8547.

(2) 口頭発表

学会

国内 143 件, 海外 25 件

その他

国内 件, 海外 件

(3)特許出願 (SORST 研究の成果に関わる特許 (出願人が JST 以外のものを含む))

	件数
国内出願	12
海外出願	PCT 希望 3 件内数
計	12

(4)その他特記事項

1. 小笠原正道 准教授

平成 18 年 3 月 有機合成化学協会奨励賞受賞 (有機合成化学協会)

9. 結び

我々は 1997 年にペンタセンがアモルファスシリコンに同等あるいはそれを越える FET 移動度を示してすぐに置換ペンタセンが重要であることを CREST プロジェクトで述べ、採択された。置換ペンタセンの物質特許を PCT 出願することができたが、これが本研究のひとつの大きなトピックスとなっている。ペンタセンは 1997 年以降、有機薄膜トランジスターとして最も高い FET 移動度を 12 年にも渡って維持しており、実用化もこのペンタセンを軸として進んでいる。一時期、ペンタセンが不安定であるという話があったが、実際には安定性では問題が無いことが示されている。すでにソニーが 0.2mm の薄さのプラスチックテレビをシリコンではなくペンタセンを用いて作製したのは周知のことである。しかしながらペンタセンは有機溶媒に普通の条件では溶けないので、印刷によるプロセスを考えると置換ペンタセンの存在は大きい。

SORST 研究を申請する際、新しく有機薄膜太陽電池の分野に入ることを決めたが、実際に有機薄膜太陽電池を始めるかどうか、1ヶ月くらい悩んだ。ちょうどその頃ルーセントテクノロジー社のシェーンらの Nature や Science の論文の捏造が騒がれていたときであり、彼らの論文の中にはペンタセンに関するものもあったからである。有機半導体としてペンタセンが伸びていくかどうか未知の部分が大きかったからである。いろいろ文献を調べてから、有機半導体としてのペンタセンの地位は大丈夫であると判断できたので、SORST に応用として有機薄膜太陽電池を記載した。申請書は一気に書き上げた。ADEKA にも有機薄膜太陽電池と一緒にやらないか声を掛けた。ADEKA はもともと有機薄膜太陽電池の研究はやっていなかったが、了解の返事をもらうことができた。経験者はだれもいなかったので、研究は太陽電池の文献の追試から入った。しかし文献値どおりに素子を作製しても文献どおりに変換効率を得ることができず、最初の 2 年はほとんど良い結果は得られなかった。その後高分子系の P3HT/PCBM の系を検討したところ、文献値と近い変換効率を得られることがわかって、それにペンタセン、置換ペンタセンを加えていった。おかげで目標としていた 3% が達成でき、JST のシンポジウムで報告した。その後はなかなか新しい展開はできなかったが、ようやく最終年度の終わりのほうになって、この報告書にも記載したように単セルで 6.3% という世界トップのデータが出てきた。まだ最大瞬間風速的なデータであり、今後の検討が必要であるが、タンデムにして 8% を越える素子ができる可能性がかなりできてきた

ことは一緒に研究をおこなっているメンバーにも感じられているようである。

タンデムの変換効率は組み合わせる素子の変換効率の和の80%程度が相場である。したがって2つのセルの波長領域が重ならないとして、タンデムにする2つの単セルの変換効率が4%と4%であればタンデム素子では6.4%程度の変換効率が得られるということである。したがって、現在我々が6.3%の単セルの素子を持っているとすると、長波長用の素子の変換効率が4%~5%程度であれば、タンデム素子にしたときの変換効率は8%~9%となる。8%を越える驚異的な数字であるが、これがかなり現実的に達成できそうな数字になっているのはうれしい話である。長波長側をうまく吸収する素子を開発しなければならないが、最近我々はちょうどバンドギャップの小さな化合物を合成することに成功した。現在北大の知的財産本部と通して特許出願手続きをしているところであるが、この化合物からポリマーを合成してタンデム素子へ応用することに着手したい。残念なことにSORSTプロジェクトが終わってしまったが、新しいプロジェクトが出てきて採択されたら、有機薄膜太陽電池の実用化がかなり近くなると感じている。

今回のSORST研究では基礎研究の方も非常にうまくいったと思っている。チタン上での炭素-炭素結合切断反応については、さらにおもしろい結果も出てきた。スタート時の期待と不安の時期から考えると我々の自己評価は120点以上である。基礎研究も応用研究も大いなる発展の予感がする。楽しみである。