

令和 4 年 6 月 4 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K05071

研究課題名(和文) アズレンを基盤とする新奇 共役系有機半導体の開発：高性能化と新機能創出

研究課題名(英文) Azulene-based semiconductor materials: development and performance evaluation

研究代表者

片桐 洋史 (Katagiri, Hiroshi)

山形大学・大学院有機材料システム研究科・教授

研究者番号：40447206

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)：アズレンは5員環と7員環が縮環した非ベンゼノイド系芳香族化合物であり、特異的な電子構造から従来その共役系の拡張に興味が持たれてきた。本課題では、アズレンの2,6-位での直線的な構造拡張に基づく新規な有機半導体材料の開発と構造物性相関の解明を目的として、ビアズレン異性体、アルキルオリゴアズレン、エンドキャップ型オリゴマーの合成と物性評価を行った。その結果、アズレン骨格がヘリンボーン構造の形成に有利であること、ならびにアズレンの分子構造と分子軌道の対称性が有機半導体の電荷輸送において高い優位性を持つことを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでのアズレンの化学は主に溶液中での研究対象として扱われ、固体状態での研究例は極めて限られる。本研究では、アズレンを基盤とする新規な共役系化合物が有機半導体材料として多くの優位性を持つことを見出した。双極子モーメントが創出する分子軌道分布の偏りが半導体特性に大きな影響を与えること、ならびに芳香族化合物の観点から比較的非対称であるアズレンを2,6-位で構造拡張することで高い分子対称性が得られ、高い結晶性と層状ヘリンボーン構造を示す結果は、アズレンだけでなく奇数環からなる非交互炭化水素を基盤とした材料設計に重要な指針を与えるものである。

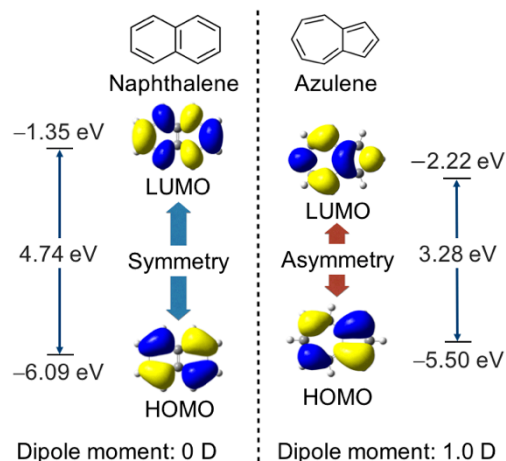
研究成果の概要(英文)：Azulene is a non-benzenoid aromatic compound with fused 5- and 7-membered rings, and the small HOMO-LUMO gap provided by the unique electronic structure of the non-alternating hydrocarbon is attractive for the design of  $\pi$ -conjugated materials, and interest has traditionally been focused on the extension of its  $\pi$ -conjugated system. In this project, we synthesized and characterized biazulene isomers, alkyl oligoazulenes, and end-capped oligomers in order to develop novel organic semiconductor materials based on the linear structural extension of azulene at the 2,6- position and to investigate the structural-property relationships. The results revealed that the azulene skeleton is advantageous for the formation of herringbone structures, and that the molecular structure and orbital symmetry of azulene are highly advantageous for charge transport in organic semiconductors.

研究分野：有機化学

キーワード：アズレン 共役系 有機半導体材料 分子軌道制御 対称性 オリゴアズレン 有機結晶

## 1. 研究開始当初の背景

ナフタレンの異性体であるアズレンは、5員環と7員環が縮環した非ベンゼノイド系芳香族化合物である。非交互炭化水素の特異的な電子構造がもたらす小さな HOMO-LUMO ギャップは  $\pi$  共役系材料の設計に魅力的であり、炭化水素としては珍しく双極子モーメントを持ち青色を呈することから、その  $\pi$  電子の拡張に興味を持たれてきた。しかしながら、アズレンの最大の特徴である双極子モーメントを活用した分子機能は未踏の領域である。さらに、これまでのアズレンの化学は主に溶液中での研究対象として扱われ、固体状態での研究例は極めて限られる。申請者はこれまでに、オリゴアズレンに関する研究からいくつかの重要なアズレンの優位性を見出した。特に、テルアズレン異性体においてアズレンの結合位置の違いによる分子軌道制御によって半導体の p 型と n 型を制御できることを明らかにしている (*J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 11335.). また、非対称型アルキルアセンと芳香環の組み合わせが高い溶解性と分子配向性を実現することを報告している (*ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017, 9902.). 2,6-位での  $\pi$  共役拡張は LUMO のみが効果的に低下するために化合物の安定性が高い。加えてアズレンが全て同方向に位置することで大きな双極子モーメントと高い半導体特性が期待できる。以上の観点から、アズレンの 2,6-位での直線的な構造拡張に基づく新規なアズレン系有機半導体材料の着想に至った。



## 2. 研究の目的

本研究は、アズレン最大の特徴である双極子モーメントを積極的に活用した新奇な  $\pi$  共役系アズレン化合物の創製、ならびに有機電界効果トランジスタ(OFET)への展開を通して有機半導体としての高性能化と新機能創出を目的とする。シンプルな炭化水素から成るアズレンを用いた新奇な分子は、同じくシンプルな炭化水素系骨格のフラレーンやスマネンと同様、グラフェンやカーボンナノチューブと並ぶ機能性炭化水素である。有機合成化学を駆使することで分子をチューニングし、バリエーションに富んだ化合物群を創製することができる。アズレンの 2,6-位での構造拡張によって、分子軌道制御による半導体特性の制御、6,6-位のねじれ構造に起因する結晶構造制御、LUMO のみが低下する特異的な拡張共役系がもたらす化合物の高い安定性といったアズレン固有の優位性を活用した有機半導体材料を創出する。

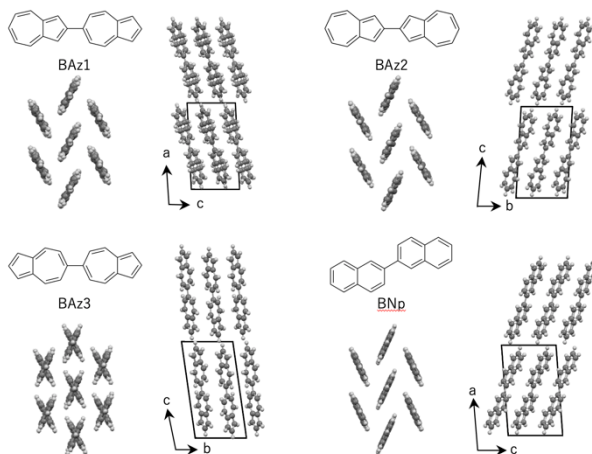
## 3. 研究の方法

アズレンの 2 位あるいは 6 位に置換基を持つ誘導体は、野副-瀬戸法に従ってクロロトロポロンを基質に用いて合成した。アズレン骨格の拡張には鈴木-宮浦クロスカップリング反応を用いた。分子配向は単結晶構造解析ならびに薄膜 X 線構造解析によって評価した。有機トランジスタ特性は、真空蒸着法またはドロップキャスト法によってアズレン系半導体材料を成膜し、ボトムゲート/トップコンタクト型の FET 素子を作成して評価した。

## 4. 研究成果

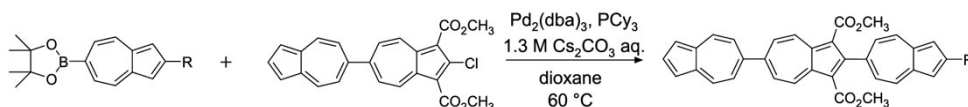
### ①直線状ビアズレン異性体

アズレンの2位あるいは6位で結合した3種のビアズレン異性体、2,6'-ビアズレン(BAz1)、2,2'-ビアズレン(BAz2)、6,6'-ビアズレン(BAz3)を合成した。すべての異性体の単結晶構造は明確な層状ヘリンボーン構造を示した。真空蒸着によって得られた薄膜構造は単結晶構造と良好な一致を示し、OFET デバイスにおいて基板上に Edge-on 配向をもつ層状ヘリンボーン構造であった。すべての異性体は p 型半導体特性を示した。特に、対称で平面構造をもつ BAz2 は移動度  $0.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  を示し、非対称な BAz1 とねじれ構造をもつ BAz3 よりも優れた性能であった。同様のコンセプトで設計された比較対象の2,2'-ビナフタレン(BNp)では半導体特性が得られなかったことから、ビアズレン異性体の電荷輸送材料としての優位性が示唆された。骨格単独ではナフタレンよりも対称性が低いアズレンは、ビアズレンとすることで高い対称性を得る。本特徴は、奇数員環で構成されるアズレンの構造に起因しており、偶数員環のナフタレンでは得られない。本成果は、今後のオリゴアズレンの化学のさらなる発展に寄与するだけでなく、奇数環芳香族を基盤とした新規材料設計に重要な指針を与えるものである。

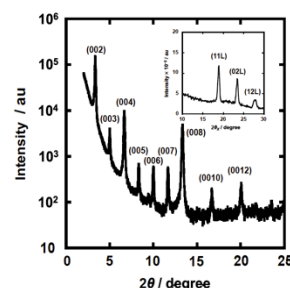


### ②アルキル化テルアズレン

アズレン3ユニットを2,6-位で結合したテルアズレン異性体は n 型半導体特性を示す。しかしながら、溶解性が乏しく溶液法の適用が困難であった。本研究では、アズレンの2,6-位へのアルキル基の導入法を確立し、続くカップリング反応によってテルアズレン骨格の合成に成功した。



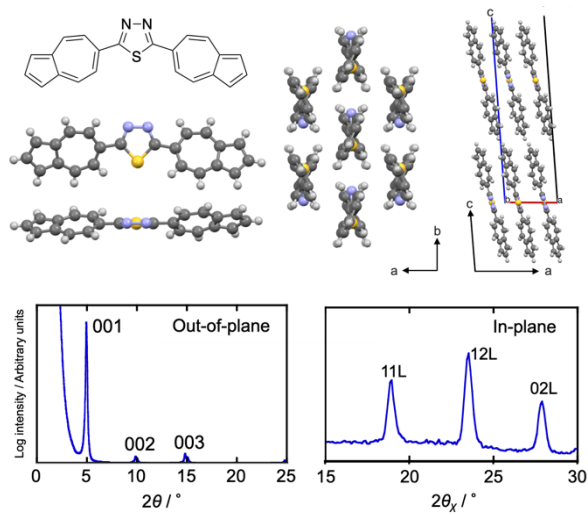
特に、分岐アルキル基をもつビルディングブロックが高溶解性を示し、可溶性オリゴアズレン類の構築に有効であることを見出した。化合物はドロップキャスト法によって成膜することができ、得られた薄膜は基板に対する End-on 配向と層状ヘリンボーン構造を示した。本結果は、分岐アルキル基の導入によって分子配向が大きく阻害されないことを示しており、分子配向性が低下する従来の共役系骨格とは異なるアズレン独自の特徴を示唆している。



### ③アズレンエンドキャップ型オリゴマー

電子欠損性のチアジアゾールを中心骨格に持つ新規なアズレンエンドキャップ型分子を合成した。本手法は任意のカップリング基質を用いることで多くの材料を合成可能なことから従来の逐次合成による材料開発と比較して大きな優位性を持つ。サイクリックボルタンメトリーの結果から、チアジアゾールの導入が低い LUMO エネルギーレベルに寄与していることが確認さ

れた。単結晶構造解析からヘリンボーン構造を示すことが明らかになり、結晶構造を用いて算出したトランスファー積分と再配列エネルギーから高い電子輸送特性を持つことが理論的に支持された。アルキル基を持たない化合物群においては室温での溶液プロセス適用に十分な溶解度は得られなかったが、加熱条件下ではドロップキャスト膜の作製が可能であった。得られた薄膜構造は単結晶構造と一致しており、窒素下の測定においてn型半導体特性を示した。



以上、本研究では、新規なアズレン系半導体材料群を合成し、その構造と物性を明らかにした。2,6-位で拡張された直線構造がもたらすヘリンボーン構造はアズレン固有の特徴である。本成果は、有機半導体材料の基盤となる分子設計に新たな指針を与えるものである。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3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 Katagiri Hiroshi	4. 巻 2020
2. 論文標題 Azulene-Based Materials for Organic Field-Effect Transistors	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Advances in Organic Crystal Chemistry	6. 最初と最後の頁 341 ~ 358
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/978-981-15-5085-0_17	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 Shibuya Yusuke, Aonuma Kazuhiro, Kimura Tomohiro, Kaneko Takuro, Fujiwara Wataru, Yamaguchi Yuji, Kumaki Daisuke, Tokito Shizuo, Katagiri Hiroshi	4. 巻 124
2. 論文標題 Linear Biazulene Isomers: Effects of Molecular and Packing Structure on Optoelectronic and Charge-Transport Properties	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 4738 ~ 4746
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b11214	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 山口 裕二, 片桐 洋史	4. 巻 76
2. 論文標題 アズレンを基盤とする有機半導体材料の創出	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 有機合成化学協会誌	6. 最初と最後の頁 820-827
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5059/yukigoseikyokaisi.76.820	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4件（うち招待講演 2件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 片桐洋史
2. 発表標題 分子構造制御に基づく新奇な 電子系化合物の創製と機能創発
3. 学会等名 第15回 有機デバイス・物性院生研究会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 渋谷勇助, 青沼和宏, 熊木大介, 時任静士, 片桐洋史
2. 発表標題 直線状ビアズレン異性体の構造物性相関とFET特性
3. 学会等名 第10回 CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 渋谷勇助, 青沼和宏, 熊木大介, 時任静士, 片桐洋史
2. 発表標題 直線状ビアズレン異性体の構造物性相関およびFET特性
3. 学会等名 第28回有機結晶シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroshi Katagiri
2. 発表標題 Azulene-based semiconductor materials
3. 学会等名 The First International Conference of Polymeric and Organic Materials in Yamagata University (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

山形大学大学院有機材料システム研究科 片桐研究室 <a href="http://katagiri.yz.yamagata-u.ac.jp/">http://katagiri.yz.yamagata-u.ac.jp/</a>
---

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