

令和 3 年 5 月 25 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K14298

研究課題名(和文) 非平面 共役骨格を活用した結晶性構造体の精密構造制御

研究課題名(英文) Minimization of Packing Disorder in Crystalline Organic Frameworks via Employing Nonplanar pi-Conjugated Frameworks

研究代表者

鈴木 充朗 (Suzuki, Mitsuharu)

大阪大学・工学研究科・准教授

研究者番号：20724959

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、優れた有機半導体の創出を目的に共有結合性有機構造体(COF)の精密構造制御について検討したものである。特に、非平面型の環状共役系であるデヒドロベンゾ[24]アヌレン([24]DBA)が、その立体構造上の制約によりズレ無くスタッキングする特性を活かしたCOFの構築を中心に検討を進めた。その結果、[24]DBAを構成要素とする結晶性化合物を得ることに成功し、各種スペクトル測定や比表面積測定、構造モデルからのシミュレーションなどから、当初設計したCOFが得られたことを確認した。また、非平面型のピレン誘導体をモノマーとするCOFを、独自の「塗布重合法」で成膜することにも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

非平面環状共役骨格を構成要素とする共有結合性構造体は、これまでに報告例がない。このような構造体の形成は、共役ユニットを精密に集積するために極めて有効なアプローチであり、本研究の成果は優れた有機半導体を創出する上で非常に意義深いと考えられる。また、共有結合性構造体の塗布成膜についても、広く適用可能な一般的手法は報告されていない。本研究で開発した「塗布重合法」による成膜は簡便性・迅速性において画期的であり、構造秩序に優れた共有結合性構造体の応用開発における新たな技術的基盤を提供するものである。

研究成果の概要(英文)：This research aimed at the synthesis of covalent organic frameworks (COFs) with high structural integrity at the atomic scale. Specifically, this work attempted the synthesis of a COF with dehydrobenzo[24]annulene ([24]DBA) as a main building motif. [24]DBA has a nonplanar cyclic π -conjugated framework, and this nonplanarity should effectively restrict lateral slipping in layer-by-layer stacking. Systematic investigation for optimal synthetic conditions resulted in successful formation of crystalline product comprising the [24]DBA motif: spectroscopic analyses, surface area measurements, and simulation data based on a modeled structure all supported the construction of the target COF. In addition, this work tried preparation of COF thin films via a "solution deposition-polymerization method", which led to the formation of smooth COF films comprising a non-planar pyrene derivative.

研究分野：有機材料化学

キーワード：共有結合性有機構造体(COF) 有機半導体 デヒドロアヌレン 共役分子

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

共役分子が集合体として発現する電子物性は、分子配列に強く依存する。そのため、分子の集積挙動の理解と制御は優れた有機電子デバイスを開発する上で非常に重要な課題であり、活発な研究の対象となってきた。しかしながら、分子配列を精密に制御するための一般的で信頼性の高い方法論はいまだ確立されていない。共役ユニットを精密に集積するための有望なアプローチとして、目的とする共役ユニットを共有結合性有機構造体 (Covalent Organic Framework, COF) の骨格に組み込むことが考えられる。COF は、構成要素 (モノマー) が共有結合を介して規則正しく連結された結晶性ポリマーであり、モノマーに応じて生成物の構造が厳密に定義されるため、設計に基づいた計画的な合成が可能である。特に、共有結合ネットワークが二次元に広がった 2D COF は、一般に共役ユニットが密に重なるよう多層化することから、電荷キャリアや励起子の輸送に理想的な材料となり得る。実際に、本研究の開始時までには COF の有機電子材料への応用を志向した研究が国内外の複数のグループから報告され、大きなインパクトを与えていた (参考文献 1 - 3)。

その一方で、高性能な有機電子材料となる COF を実現するためには課題もある。例えば、積層した二次元ネットワークの間には、電子間の反発を低減するため面内の任意方向に数 Å のズレが生じてしまう (参考文献 4)。このような構造の乱れは、電荷キャリアや励起子の輸送を妨げるため好ましくない。このような構造の乱れの解消は、COF のポテンシャルを最大限に活かすために不可欠であり、優れた有機電子材料を実現する上で大きな意義を持つ。

2. 研究の目的

申請時の研究目的は、以下の 2 項目である。

- (1) 非平面型の共役骨格をもつ構成ユニットを用い、共役系の重なりが精密に制御された COF を得る (図 1)。
- (2) 得られた COF の成膜と電気物性評価。



図 1. 非平面ユニットを積層する際の立体的制限を活用した、2D COF の精密構造制御。

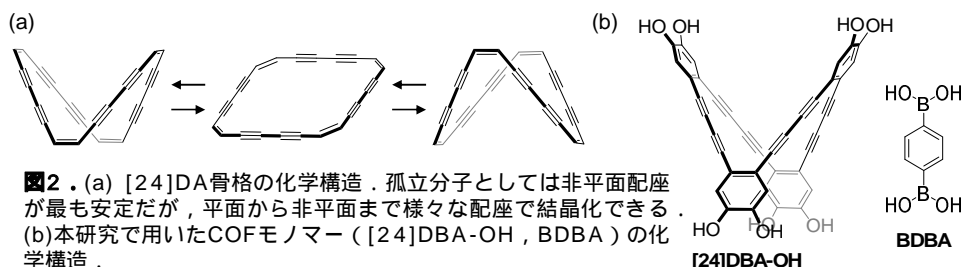
3. 研究の方法

- (1) 非平面型 共役系を構成ユニットとする COF の合成。

非平面型の共役系として、dehydrobenzo[24]annulene ([24]DA) 骨格を採用する。[24]DA は 24 個の炭素からなる環状共役系であり、孤立分子として熱力学的に最も安定な配座は非平面である。ただし、その環状骨格は比較的柔軟であり、平面から非平面まで様々な配座で結晶化できることが知られている。従って、[24]DA 骨格がどのような配座で COF を形成するかは自明ではない (図 2a)。本研究では、[24]DA に catechol を 4 つ縮環した誘導体 [24]DBA-OH を、benzene-1,4-diboronic acid (BDBA) と組み合わせて COF を構築する (図 2b)。

- (2) COF の物性評価

当初検討対象に設定した COF が合成再現性や安定性の面で成膜検討に適さないことが判明したため、別途、COF 薄膜を簡便かつ迅速に作製するための探索的検討を実施した。具体的には、モノマーを成膜すると同時に重合させる「塗布重合法」による COF 薄膜の形成に取り組んだ。



4. 研究成果

- (1) Dehydrobenzo[24]annulene を骨格要素とする構造体の合成と評価

COF モノマーとなる [24]DBA-OH を 1,2-dimethoxybenzene から 10 ステップで合成し、これを BDBA とソルボサーマル条件で反応させると不溶性微粉末が得られた。生成物を粉末 X 線構造回折測定 (PXRD) で分析したところ $2\theta = 4.85^\circ$ に一次回折ピークが観測され、また、窒素等温吸着線測定では $1340 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ の BET 比表面積が観測された (図 3)。これらの測定結果は、[24]DBA 骨格が非平面配座で COF を形成しているモデルにもとづくシミュレーションと矛盾しない。さらに、赤外分光測定および固体 NMR 測定では、[24]DBA 骨格が分解せずに構造体に取り込まれていることが示唆された。従って、目的の構造体 [24]DBA-COF が設計通りに形成されたものと考えられる。

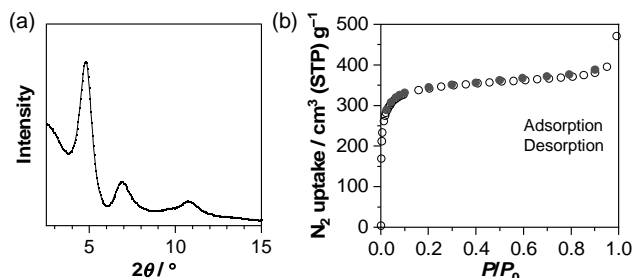


図 3. [24]DBA-OH と BDBA から得られた COF の分析データ。(a) 粉末 X 線回折; (b) N_2 吸脱着等温線。

この成果は、「共役系を極めて精密に積層し優れた有機半導体を創出する」ことを実現するうえで重要な一歩である。また、高い配座柔軟性をもつ環状骨格を構成要素として COF が構築できることを示した点で、COF の構造多様性を拡大するうえでも興味深い成果といえる。一方、この COF は合成再現性が低く、これまでの検討で最適化された条件でも、たびたび結晶性と多孔質性が極めて低い生成物を得られた。今後さらなる物性評価を行うためには、この合成再現性の低さの解消が課題である。

(2) Dehydrobenzo[12]annulene を骨格要素とする構造体の合成と評価

上述の結果を受け、DBA を骨格要素とする COF を効率よく合成するためのより一般的な知見を獲得するため、dehydrobenzo[12]annulene 誘導体 [12]DBA-OH (図 4a) をモノマーとする COF の合成を検討した。[12]DBA-OH は、その歪んだ diacetylene ユニットの由来して比較的安定性が低い。このようなモノマーから COF を構築する手法が確立できれば、DBA 類に限らず多様なモノマーにも適用できる可能性があり、COF の多様性を拡大する上で大きな意義をもつと考えられる。

本研究では [12]DBA-OH をそのまま用いるのではなく、安定で溶解性に優れる tetrahydropyryl 保護体 ([12]DBA-OTHP) として反応に供し、系中で酸により脱保護する手法を検討した。この「系中脱保護法」は、取扱いが容易な保護体の状態で高純度に精製した化合物をそのまま反応原料に用いることができるとともに、安定性が低い [12]DBA-OH をソルボサーマル条件下で必要以上に長時間加熱することを回避できる利点がある。脱保護に用いる酸の種類、温度、時間、溶媒などの条件を系統的に検討した結果、benzen-1,3,5-triboronic acid (BTBA) との脱水縮合で結晶性および多孔質性を示す不溶性粉末が得られた (図 4b, c)。粉末 X 線回折データの一次ピークは $2\theta = 2.95^\circ$ に観測され、これは予想される COF のモデルからシミュレーションした値と良く一致している。保護基に THP 基を用いた系中脱保護法は既知の類似法に比べて穏和な条件で実施できるため、本研究の成果を活用することでこれまで不可能と考えられていたような不安定・不溶モノマーからの COF 合成に道が開けると期待される。

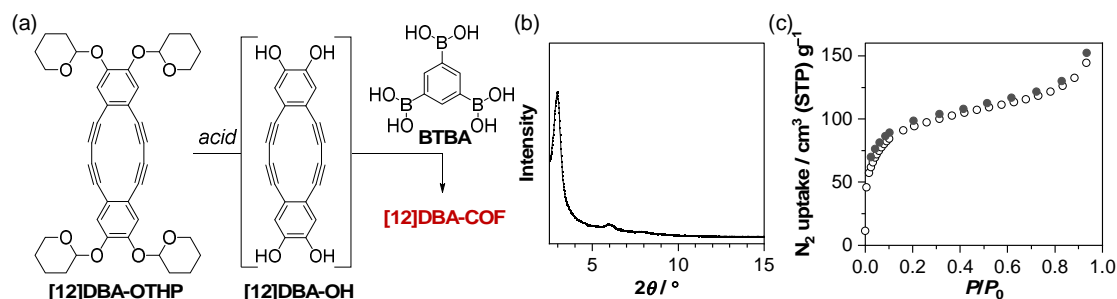


図 4. 系中脱保護法による [12]DBA-COF の合成。(a) モノマーの化学構造; (b) 生成物の粉末 X 線回折データ; (c) 生成物の N_2 吸脱着等温線。

(3) 2次元共有結合性有機構造体の成膜

COF を電子デバイスの活性層として応用する上で、効率的で信頼性の高い成膜法の開発は必須である。しかし、COF は一般に不溶性微粉末として得られることから成膜性がきわめて低く、その応用開発の大きな妨げとなっている。そこで本研究では、モノマーを基板に塗布すると同時に重合させる「塗布重合法」により、平滑性に優れた COF 薄膜を簡便に得るための検討を実施した。モノマーには、置換基の立体障害のため非平面型の配座を持ちかつ強いスタッキングを形成する 1,3,6,8-tetrakis(4-aminophenyl)pyrene を用い、これと terephthalaldehyde との縮合重合で連結したイミン連結型 2D COF の薄膜形成を狙った (図 5a)。検討の結果、塗布溶液の組成や基板温度などを最適化することで、別途合成した粉末サンプルと同じ 2θ 値に X 線回折ピークを示す、比較的平滑な薄膜を得ることに成功した (図 5b, c)。なお、このとき溶液の塗布から薄膜を

得るまでに要した時間は 10 分程度であり，これは一般的な塗布成膜と同程度のタイムスケールである．Pyrene のような拡張 共役系を構成要素とする COF の迅速成膜に成功した例はこれまで報告されておらず，今回の成果は COF の応用開発において非常に意義のあるものと言える．

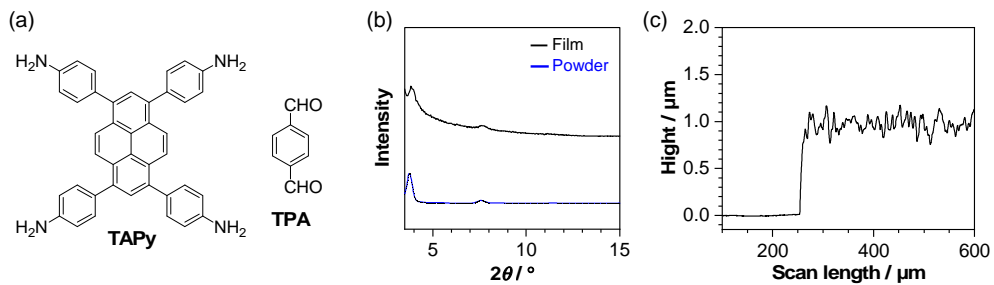


図5．塗布重合法の検討．(a) 使用したモノマーの化学構造；(b) 得られた薄膜のX線回折データ；(c) 得られた薄膜の断面プロファイル．

< 参考文献 >

1. Dichtel W. R. et al. *Science* **332**, 228 (2011).
2. Jiang, D. et al. *Nat. Commun.* **4**, 2736 (2013).
3. Bein, T. et al. *ACS Nano* **11**, 2706 (2017).
4. Dichtel W. R. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 19416 (2011).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Suzuki Mitsuharu, Terai Kengo, Quinton Cassandre, Hayashi Hironobu, Aratani Naoki, Yamada Hiroko	4. 巻 11
2. 論文標題 Open-circuit-voltage shift of over 0.5 V in organic photovoltaic cells induced by a minor structural difference in alkyl substituents	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 1825 ~ 1831
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9SC04956H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Jeong Eunjeong, Takahashi Kohtaro, Rajagopal Shinaj K., Koganezawa Tomoyuki, Hayashi Hironobu, Aratani Naoki, Suzuki Mitsuharu, Nguyen Thuc-Quyen, Yamada Hiroko	4. 巻 85
2. 論文標題 Orbital-Energy Modulation of Tetrabenzoporphyrin-Derived Non-Fullerene Acceptors for Improved Open-Circuit Voltage in Organic Solar Cells	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 168 ~ 178
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.9b02386	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 Yamada Keitaro, Suzuki Mitsuharu, Suenobu Tomoyoshi, Nakayama Ken-ichi	4. 巻 12
2. 論文標題 High Vertical Carrier Mobilities of Organic Semiconductors Due to a Deposited Laid-Down Herringbone Structure Induced by a Reduced Graphene Oxide Template	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 9489 ~ 9497
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.9b18993	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 Shao Ming-Yue, Yu Miao, Yang Zhi-Yong, Suzuki Mitsuharu, Yamada Hiroko	4. 巻 124
2. 論文標題 Retro-Diels-Alder Reaction on Surface: Generating Energy-Prohibited Structures in Bulk Film Condition through Surface-Adsorbing Neutralization Effect	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 5723 ~ 5733
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b11889	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 Shao Ming-Yue, Yu Miao, Suzuki Mitsuharu, Yamada Hiroko, Wang Yan-Ping, Chen Yu, Lu Cheng, Wang Dong, Yang Zhi-Yong	4. 巻 2
2. 論文標題 Facilitated Interfacial Electronic Processes by the - Stacked Edge-on Tetrabenzoporphyrin/Graphene Layer Enables Broadband Ultrasensitive Photodetecting with Prompt Response	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 3459 ~ 3467
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.0c00772	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 Maeda Akihiro, Nakauchi Aki, Shimizu Yusuke, Terai Kengo, Sugii Shuhei, Hayashi Hironobu, Aratani Naoki, Suzuki Mitsuharu, Yamada Hiroko	4. 巻 13
2. 論文標題 A Windmill-Shaped Molecule with Anthryl Blades to Form Smooth Hole-Transport Layers via a Photoprecursor Approach	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 2316 ~ 2316
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ma13102316	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Ford Michael J., Suzuki Mitsuharu, Bridges Colin R., Bustillo Karen C., Seifrid Martin, Wang Ming, Yamada Hiroko, Nguyen Thuc-Quyen, Bazan Guillermo C.	4. 巻 32
2. 論文標題 Robust Unipolar Electron Conduction Using an Ambipolar Polymer Semiconductor with Solution-Processable Blends	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 6831 ~ 6837
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.0c00234	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 Ohta Kaoru, Hiramatsu Yuichi, Takahashi Kohtaro, Suzuki Mitsuharu, Yamada Hiroko, Tominaga Keisuke	4. 巻 400
2. 論文標題 Dynamic behavior of photogenerated charge carriers in diketopyrrolopyrrole-linked tetrabenzoporphyrin-based bulk heterojunction thin films probed with time-resolved terahertz spectroscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry	6. 最初と最後の頁 112693 ~ 112693
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jphotochem.2020.112693	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10件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 伊藤 達哉、鈴木 充朗、Jeong Eunjeong、小金澤 智之、荒谷 直樹、山田 容子
2. 発表標題 5,15-置換テトラベンゾポルフィリン誘導体の薄膜においてアルキル鎖長が分子配列および電荷キャリア輸送特性に与える影響
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岡本 直也、鈴木 充朗、小金澤 智之、塩谷 暢貴、長谷川 健、山田 容子
2. 発表標題 塗布熱変換法で作製した有機薄膜における分子構造 - 配向相関：テトラベンゾポルフィリン誘導体についての検討
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Eunjeong Jeong, Mitsuharu Suzuki, Naoki Aratani, Hiroko Yamada
2. 発表標題 Development of Tetrabenzoporphyrin-Based Non-Fullerene Acceptor Molecules That Can Be Processed via a Thermal-Precursor Approach
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 有泉 恒亮、村上 敬祐、末延 知義、鈴木 充朗、中山 健一
2. 発表標題 熱活性化遅延蛍光分子における光電荷分離過程と単一成分薄膜太陽電池への応用
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 伊藤 達也, Jeong Eunjeong, 鈴木 充朗, 山田 容子
2. 発表標題 効率的な電荷キャリア輸送に向けたテトラベンゾボルフィリンの分子エンジニアリング
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡本 直也, 鈴木 充朗, 山田 容子
2. 発表標題 熱前駆体法で作製した有機半導体薄膜における分子の構造 - 配向相関
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三浦 雅司, 鈴木 充朗, 末延 知義, 中山 健一
2. 発表標題 二次元共有結合性有機構造体の形成速度にモノマー構造が及ぼす影響
3. 学会等名 第10回CSJフェスタ
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 城田 誉士輝, 鈴木 充朗, 中山 健一
2. 発表標題 塗布重合法によるイミン連結型共有結合性有機構造体の成膜
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大久保 円造, 三浦 雅司, 鈴木 充朗, 中山 健一
2. 発表標題 デヒドロベンゾ[24]アヌレンを構成要素とする共有結合性有機構造体の構築
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木 貫太, 鈴木 充朗, 中山 健一
2. 発表標題 ジケトピロロピロール多量体を母骨格とする非フラレン系アクセプターの開発
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

大阪大学研究者総覧 http://www.dma.jim.osaka-u.ac.jp/view?l=ja&u=10010521&a2=0000009&a3=0000190&o=affiliation&sm=affiliation&sl=ja&sp=1
--

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