

平成 21 年 5 月 20 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2007～2008

課題番号：19750163

研究課題名 (和文) ラダー状炭化水素系共役分子の開発と有機デバイスへの応用

研究課題名 (英文) Synthesis of ladder type of hydrocarbon-based pi-conjugated molecule and application to organic devices

研究代表者

宮崎 栄吾 (MIYAZAKI EIGO)  
 広島大学・工学研究科・助教  
 研究者番号：00432683

研究成果の概要：

本研究ではナフタレンを基盤とするラダー状炭化水素分子の合成検討を行った。具体的には、ボロン酸を導入したナフタレン誘導体と、ハロゲン原子（臭素、ヨウ素原子）を導入したジメチルナフタレン誘導体を用いたクロスカップリング反応によるオリゴナフタレンの反応について、種々の条件検討を行った結果、中程度の収率ながら目的化合物が得られた。続いてルイス酸と酸化剤を用いた酸化、脱水素化反応について、様々な試薬を用いて検討した結果、ラダー状炭化水素分子としてナフタレン三量体ラダー分子の合成に成功した。さらに、長鎖アルキル基を持つナフタレンについて、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)ナフタレンへの長鎖アセチレンの導入・水素化反応を経ることにより大量に合成するルートを確認できた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,700,000	0	1,700,000
2008年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	480,000	3,780,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料、デバイス

キーワード：炭化水素分子、有機電子材料、有機デバイス

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 近年、エレクトロニクスの分野において光・電子機能を有する分子性機能材料が基礎・応用研究の両面から注目を集めている。中でも有機半導体材料を用いて作製した薄膜を利用する電界発光 (EL)、光電変換、電界効果トランジスタ (FET) に代表される各種有機デバイスにおいては、実用化をも視野に

入れた研究が活発に行われている。これら三種の有機デバイスにおける有機半導体材料が果たす役割は、

- ・有機EL：正孔 (ホール) と電子との電荷再結合による発光および電荷輸送
- ・有機光電変換：光吸収に伴うホールと電子が分離した電荷分離状態の形成、および電荷輸送

### ・有機FET： 電荷輸送

とそれぞれ異なっているが、いずれのデバイスにおいても電荷輸送（電荷移動）は鍵となる特性であり、より高い電荷移動度を持つ有機半導体材料の開発は重要な研究課題である。

(2) 有機薄膜中の電荷移動には一般に構成分子のフロンティア軌道間のホッピング伝導が寄与していると言われており、電荷移動度を上げるには分子間の重なり積分を大きくする必要がある。そのためには、広い $\pi$ 電子系をもつ有機化合物において $\pi \cdots \pi$ 相互作用やCH/ $\pi$ 相互作用が効果的に働くことが求められる。さらに有機デバイスでは大気下で安定に動作することも重要であり、そのためには材料自身が大気中で安定である必要がある。このような条件を満たす材料として芳香族 $\pi$ 電子系化合物が注目されている。そこで有機半導体材料を開発するにあたり、カーボンナノチューブ・グラファイト・フラーレンなどを代表とする炭素材料が優れた電子機能・光物性を示すことに着目した。これらの分子はいずれも $\pi$ 電子が分子全体に非局在化した電子系を有しているにもかかわらず、大気下において安定である。また、分子全体に非局在化した $\pi$ 電子の重なり積分が分子間で大きくなることにより高い電荷移動度が得られると考えられる。その一方で、これらの化合物においては分子サイズが一定ではなく、溶解性が低いためにその取り扱いが困難であるという欠点を持ち併せている。そこで本研究では高い電荷移動度、高い溶解度を有し、有機デバイスに利用できる新しい芳香族 $\pi$ 電子系有機材料の開発を目的として、図1に示すようなラダー状炭化水素系共役分子を考案した。

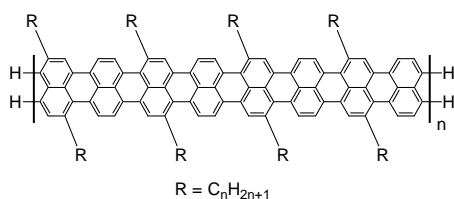


図 1. ラダー状炭化水素系共役分子の化学構造

### 2. 研究の目的

(1) 本課題では、図1に示したラダー状炭化水素系共役分子の合成と有機デバイスへの応用を目的として研究を行った。巨大炭化水素分子の特徴として、炭素材料に特有の高安定性とアルキル側鎖の導入による高い溶解性を併せ持つことが挙げられる。さらに踏みこんでこれらの分子の電子構造を考察すると、安定な多環式炭化水素であるナフタレン・アントラセンがラダー状に縮合している

とみなすことができるため、これら分子の安定性を維持しつつ $\pi$ 電子系の共役拡張が期待できる。そして高度に拡張した $\pi$ 電子系を持つために半導体的な性質と強い $\pi \cdots \pi$ スタックにより分子間の重なりも極めて大きくなることが予想された。

(2) ラダー状炭化水素系共役分子において、骨格となる縮合多環部位では $\pi$ 電子間の重なりによる自己凝集が促され、さらにアルキル側鎖を導入することにより固体状態で自己組織化した二次元電子構造の構築が期待できる。本研究では研究対象とする「ラダー状炭化水素系共役分子」について、ナフタレン、アントラセンを基盤とした巨大分子がどの位の長さまで合成可能であるかを明らかにする。また、合成された分子を用いて作製したデバイスにおける特性評価の結果から、これら「ラダー状炭化水素系共役分子」が薄膜デバイスに適した有機半導体材料であるかどうかを明らかにする。

### 3. 研究の方法

巨大な $\pi$ 電子系分子を合成する際、考慮すべき事項は、①低溶解性、②分離精製、及び③多段階合成のための収量低下、である。これらの点を克服するために、以下の合成戦略を考案し、平成19年度はナフタレン系に重点を置き研究を進める。

(1) 低溶解性：基本的には直鎖アルキル基を多数導入することにより克服できると考えた。また、合成途上での溶解性を考慮し、中間体は共役系の拡張が難しい非平面構造をとるような合成戦略を考えており、最後の段階で平面化、共役拡張することを予定した。

(2) 分離精製：類似の構造を持ちサイズの異なる分子を合成する際、分子サイズが大きくなると一般的なカラムクロマトグラフィーは殆ど役に立たなくなる。本研究では最終生成物で精製を行うのは当然であるが、鍵となる分離は高溶解性を保っている前駆体の段階で、分子ふるい型カラムを装備したりサイクル分取型液体クロマトグラフ装置で行うことを考えていた。

(3) 多段階合成による収量低下：この問題に対しては個々の反応収率を上げるのが基本であるが、できる限り短いステップで化合物を合成するためには、上記②と関連して比較的大きな中間体ユニットを単位としたランダムカップリングと分離精製による手法を考えた。

### 4. 研究成果

研究方法を基にして合成スキームを計画

し、ラダー状炭化水素分子の合成検討を行い、得られた分子について、有機デバイスへの応用を検討した。以下に順に説明する。

#### (1) ラダー状炭化水素分子の合成検討

研究方法を基にしてラダー状炭化水素分子の合成スキームを図2に示した。このスキームに従い、まずはRがメチル基の場合について、その後で長鎖アルキル基について検討した。

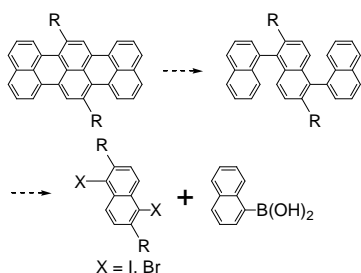


図2. ラダー状炭化水素分子の合成スキーム

①メチル置換ラダー状炭化水素分子の合成：市販のジメチルナフタレンを出発原料として用い、臭素もしくはN-ヨードスクシンイミドと反応させることにより1,5位に選択的にハロゲン原子を導入した(図3)。

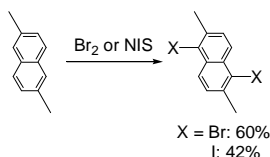


図3. ジメチルナフタレンのハロゲン化反応

次にナフタレンボロン酸と Suzuki-Miyaura カップリングを行い、ナフタレン三量体を34-51%の収率で合成した(図4)。精製にはリサイクル分取型液体クロマトグラフ装置を用いた。

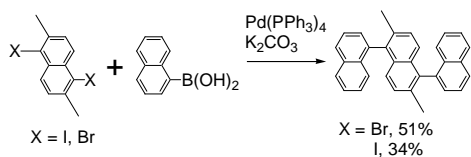


図4. ナフタレン三量体の合成

最後に各種酸化剤を試薬として用いて、ナフタレンラダー分子の合成を検討した。酸化剤として、塩化鉄、塩化銅、ジクロロジシアノキノン、また、ルイス酸として、トリフルオロボランエーテル錯体、塩化アルミニウム、四塩化スズ、四塩化チタン、スカンジウムトリフレート等、種々検討した結果、塩化銅、塩化アルミニウムを組み合わせた条件で50-70%の収率で、目的分子を赤色固体として得た。

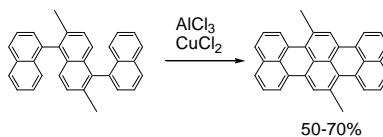


図4. ナフタレン三量体の合成

#### ②長鎖アルキル置換ラダー状炭化水素分子の合成検討：

続いて長鎖アルキル置換ラダー状炭化水素分子の合成検討した。ナフタレンの2,6位に長鎖アルキル基を導入する方法として、アセチレン誘導体を経た水素化反応を行った。2,6-ナフタレン誘導体と長鎖アルキンを経た Sonogashira カップリングさせた後、Pd/C 存在下水素ガスと反応させて還元することにより、2,6-ジオクチルナフタレンを合成した(図5)。

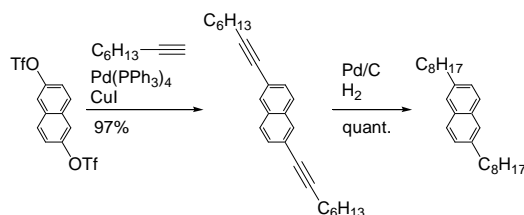


図5. 2,6-ジオクチルナフタレンの合成

続いて、2,6-ジオクチルナフタレンの臭素化反応を行った後に、ナフタレンボロン酸との Suzuki-Miyaura カップリング反応を検討した。長鎖オクチル基による立体障害のために目的とするナフタレン三量体は13-17%と低収率ながら得られた。しかしながら、少量しか目的物が得られなかったため、これ以上合成を進めることを断念した(図6)。

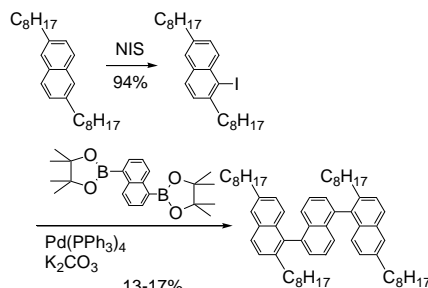


図6. ナフタレン三量体の合成

#### (2) ラダー状炭化水素分子の結晶構造

結晶中での構造を明らかにするために、単結晶 X線構造解析を行った。トルエン溶液から自然濃縮を行うことにより得られたナフタレンラダー分子単結晶を用いて測定を行った。結晶構造を図7に示した。結晶中ではナフタレンラダー分子のメチル基は分子平面上に存在せず、分子の上下に張りだしていた。また、分子骨格はメチル基と水素原子間の立体反発の影響を受けて平面構造を取れず、ねじれた構造を取っていた。そのため、分子同

士がサンドイッチ状には重なり合えずに、90度回転して十字型に積層していた。この構造はメチル基が無いナフタレンラダー分子のヘリングボーン構造と比べて大きく変化しており、その物性に興味を持たれた。

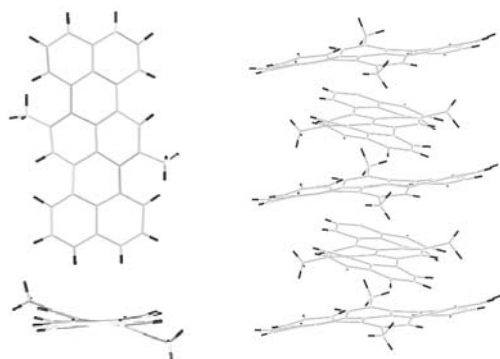


図 7. ナフタレン三量体ラダー分子の結晶構造. 1 分子の構造 (左) および分子全体のパッキング構造 (右)

### (3) 有機デバイスへの応用検討

このメチル基が結合したナフタレンラダー分子を有機電界効果トランジスタへと応用した。シリコン基板上にスピコート法によりナフタレンラダー分子薄膜を作製した。この薄膜にソース・ドレイン電極として金を蒸着し、トップコンタクト型 FET 素子を作製した。FET 素子の特性を評価したところ、電界効果がまったく観測されなかった。そこで、その原因が薄膜構造にあると考え、薄膜に関する知見を得るために X 線回折測定を行ったところ、回折ピークは観測されず、アモルファスであることが分かった。

以上、ナフタレンを基盤とする新規ラダー状炭化水素分子の合成を確立することが出来た。さらに、メチル誘導体については、分子の結晶構造を明らかにすると同時に、有機デバイスへの応用も検討したが、溶液法により作製した有機 FET 素子では電界効果特性を示さなかった。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① Izawa Takafumi、Miyazaki Eigo、Takimiya Kazuo、Solution-Processible Organic Semiconductors Based on Selenophene-Containing Heteroarenes, 2,7-Dialkyl[1]benzoselenopheno[3,2-*b*][1]benzoselenophenes ( $C_n$ -BSBSs): Syntheses, Properties, Molecular Arrangements, and Field-Effect Transistor Characteristics、CHEMISTRY OF MATERIALS、21・5、903-912、2009、査読有

- ② 宮崎栄吾、瀧宮和男、有機トランジスタ材料の合成、月刊ファインケミカル、38・3、15-26、2009、査読無。
- ③ 宮崎栄吾、瀧宮和男、構造修飾によるアセン系有機半導体の改良—薄膜構造の精密解析と分子配向制御、化学、63・4、66-67、2008、査読無。
- ④ Izawa Takafumi、Miyazaki Eigo、Takimiya Kazuo、Molecular ordering of high-performance soluble molecular semiconductors and re-evaluation of their field-effect transistor characteristics、ADVANCED MATERIALS、20・18、3388-3392、2008、査読有
- ⑤ Doi Iori、Miyazaki Eigo、Takimiya Kazuo、Synthesis and Characterization of *N*-Acyl-substituted PyrroloTTF Derivatives and Improved Air-stability of PyrroloTTF-based OFETs、CHEMISTRY LETTERS、37・10、1088-1089、2008、査読有
- ⑥ Kashiki Tomoya、Miyazaki Eigo、Takimiya Kazuo、2,6-Dialkylbenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophenes ( $C_n$ -BDTs) as soluble organic semiconductors for solution-processed organic field-effect transistors、CHEMISTRY LETTERS、37・3、284-285、2008、査読有

[学会発表] (計 2 件)

- ① 森裕樹、宮崎栄吾、瀧宮和男、チオフェン縮環ポルフィラジンの有機薄膜太陽電池への応用、日本化学会第 89 春季年会、2009/3/28、千葉県
- ② 宮崎栄吾、加来綾香、岩谷雅仁、森裕樹、鈴木雄喜、瀧宮和男、アルキルチオフェン縮環ポルフィラジンの構造と物性、第 19 回基礎有機化学連合討論会、2008/10/3、大阪府

[図書] (計 1 件)

- ① 宮崎栄吾(分担)、瀧宮和男、プリンタブル有機エレクトロニクスの最新技術、シーエムシー出版、総 255 ページ、2008。

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

宮崎 栄吾 (MIYAZAKI EIGO)  
広島大学・工学研究科・助教  
研究者番号：00432683

### (2) 研究分担者

### (3) 連携研究者