

機関番号：24506

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20550128

研究課題名 (和文) アルキル側鎖の自己集合能を利用する固体中のアセン分子の集合状態および色調の制御

研究課題名 (英文) Control of aggregates and their colors of acene molecules in the solid state utilizing self-assembly of alkyl side chains

研究代表者

北村 千寿 (KITMURA CHITOSHI)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：60295748

研究成果の概要 (和文) : アルキル基の自己集合構造を形成する能力に着目し、多環式芳香族骨格のテトラセン環へアルキル側鎖を導入した新しい分子の合成を行い、アルキル側鎖による固体中の分子配列と固体の光物性の制御を目指した。アルキル側鎖の形状と置換位置、さらに、異性体の混合により、固体の色調や蛍光量子収率を調整できる知見を得て、アルキル側鎖が光物性を制御する重要な因子であることを明らかにした。

研究成果の概要 (英文) : Alkyl side chains have abilities to form self-aggregations. We have prepared a series of new tetracene molecules having alkyl side chains so as to control molecular arrangements and photophysical properties in the solid state by alkyl side chains. We observed that the shape and position of alkyl side chains, further mixing isomers could tune color tones and fluorescence quantum yields. We concluded that the alkyl side chain is one of critical factors to control the solid-state optical properties.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学

キーワード：光物性

1. 研究開始当初の背景

テトラセンに代表されるアセン分子は有機薄膜トランジスタ、発光ダイオード、太陽電池などの応用を含む低分子系有機半導体材料の有力な候補として近年注目を浴びている。材料レベルでそれらの物性を決める要因は共役系分子骨格の分子レベルの性質と分子配列に基づく集合状態レベルの性質であると認識されてきた。しかし、現代の学問レベルでは分子配列を思い描いた通りに制御することは難しいため、分子配列よりも機

能の基本単位である共役系分子骨格を合成化学的に様々に変化させる研究スタイルがこれまでの主流であった。それに対して、共役系部位は同一のもので周囲の環境を変えることにより自発的に生じる固体中の分子配列を積極的に改変して、そのはっきりした構造や物性を調べる研究は低分子系有機半導体材料の分野ではほとんど行われてこなかった。

本研究代表者は固体中の共役系部位の分子配列の制御を目指し、アルキル側鎖を導入

したアセン分子に関する研究を行ってきた。これまでに、直鎖アルキル基を側鎖に導入した新しいアセン分子として 1, 4, 7, 10-テトラ(アルキル)テトラセンの合成を行い、1 から 6 個まで系統的に変えた炭素数を含むアルキル基を導入することにより分子配列と固体状態の色調がどのように変化するかを調査した。その結果、①クロモフォア部位は同じであるにもかかわらず固体状態の色調は黄、橙、赤の 3 種類存在すること、②固体の色調は炭素数に基づいたアルキル基のコンホメーション変化とそのコンホメーションを持つ分子の特有の分子配列から由来すること、③クロモフォア部位間の分子間相互作用の計算による結果は実際の固体の色調と良い対応を示すことの知見を得た。以上の成果は、アルキル側鎖の長さを変えるという簡単な手法で固体中の分子配列と固体状態の光物性の両方の制御が可能になったことを示唆している。しかし、なぜアルキル基の炭素数がアルキル基のコンホメーション変化と結びついているかや、なぜコンホメーション変化を生じた分子が特徴ある分子配列をもたらすかなど、異なった分子間相互作用を引き起こし固体状態の光物性の差異を生じる直接の原因となっているアルキル基の本質的な機能の理解はほとんど進んでいない。

2. 研究の目的

今までの研究成果をより発展し、「アルキル側鎖の自己集合能力を利用してテトラセン分子の配列や固体状態の光物性制御に関する知見を得る」ために、アルキル側鎖の長さ・分岐などの構造様式や側鎖の位置・置換数を異なって持つ一連の新しいテトラセン分子を合成し、アルキル側鎖が自発的に生じる分子集合状態の構造や光物性にもたらす役割を解明し、アルキル側鎖による固体中の分子配列と固体の光物性の制御を目指すことを本研究の目的としている。

より具体的には以下の 2 点について検討を行う。

(1)アルキル鎖間の自己集合能力の変化が分子配列へどのように影響を与えるかを調べるために、立体的にかさ高くなるような分岐を含むアルキル側鎖を持つ 1, 4, 7, 10-テトラ(アルキル)テトラセン分子を合成し、アルキル側鎖のコンホメーション変化およびテトラセン分子配列の解析、と固体光物性との相関関係の解明を行う。

(2)アルキル側鎖の置換位置の一般性があるかを調べるために、直鎖アルキル基の置換位置・長さ・置換数を変化させた新しいテトラセン分子を合成し、アルキル側鎖のコンホメーション変化およびテトラセン分子配列の解析、と固体光物性との相関関係の解明を行

う。

3. 研究の方法

(1)分岐アルキル側鎖をもつ 1, 4, 7, 10-テトラ(アルキル)テトラセン分子の調査

側鎖に分岐をとり入れればかさ高くなり立体的反発を生じるので分子噛み合い構造を形成できなくなり、別の新しい分子配列を構築することが期待される。そこで、分岐アルキル側鎖を持つ 1, 4, 7, 10-テトラ(アルキル)テトラセンの合成を行った。X 線結晶構造解析よりアルキル側鎖のコンホメーション、分子配列を、溶液および固体状態の光物性の調査を行った。

(2)テトラセンの 1, 7 位と 1, 10 位にアルキル側鎖をもつ異性体混合物分子の調査

新しい置換位置の様式をもち、しかも合法的に二種類の混合物として得られる 1, 7-および 1, 10-ジヘキシルテトラセンの構造と物性の調査を行った。

(3)2, 3 位および 2, 3, 8, 9 位にアルキル側鎖を持つテトラセン分子の調査

置換基の位置効果を検証するために、全く新しい位置となる 2, 3 位および 2, 3, 8, 9 位にアルキル側鎖をもつテトラセンの構造と物性の調査を行った。

4. 研究成果

(1)枝分かれ構造を有するイソプロピル、イソブチル、イソペンチルを 1, 4, 7, 10 位に持つテトラセン分子の合成を行った。固体の色調はイソプロピル体で黄、イソブチル体で赤、イソペンチル体で橙であった。今までの直鎖アルキル体とは異なった色の傾向が観察されることがわかった。X 線結晶構造解析から、イソプロピル体はテトラセン部位がヘリンボン型のスタックをしていること、イソブチル体はシート構造のスタックから成り立っていること、およびイソブチル体は非常にゆるやかなヘリンボン型のスタックをしていることを見出し、アルキル側鎖が直鎖の場合とは全く異なる分子配列様式となる事実を明らかにした。また、固体の蛍光量子収率はイソプロピル体がこれまで合成したテトラセン誘導体の中で最も高く、イソブチル体、イソペンチル体の順に下がる特徴があることを見つけた。

(2)テトラセンの 1, 7 位と 1, 10 位にヘキシル基をもつ異性体混合物を合成し、分離のしやすさや、固体中の分子配列ならびに光物性について調べた。合成直後の段階では混合物中の二種類の異性体の割合がほぼ 1 : 1 と考えた。この混合物はオレンジ色の粉末状であり分子配列の決定を行うことができなかったが、クロモフォアのテトラセン部位がアモルファス状態になっていると予想された。この混合物をジエチルエーテルから再結晶を行

うことにより、黄色の析出物と黄色のろ液に分離することができた。黄色のろ液の溶媒除去を行うと黄色粘性固体が得られた。析出物は黄色結晶性固体であった。混合物状態のオレンジ色から黄色へのブルーシフトが観察され、明らかに分子配列に変化が起きたことがわかった。析出物の方の X 線結晶構造解析を行った結果、1,7 位に置換基をもつテトラセンであることが判明し、1,7 位異性体の方が結晶性がよいことがわかった。

(3) 2,3-ジアルキル体は 3,4-ジアルキルチオフェンジオキサイドと 1,4-アントラキノンの Diels-Alder 反応を経由する方法によって、また 2,3,8,9-テトラアルキル体は 3,4-ジアルキルチオフェンジオキサイドと 5,8-ジヒドロキシナフトキノンとの Diels-Alder 反応を経由してジアルキル-1,4-アントラキノンに導き、もう一度 3,4-ジアルキルチオフェンジオキサイドと Diels-Alder 反応を行う新しい方法によって合成された。アルキル鎖長がそれぞれプロピルからヘキシル基のものまで調製を行った。溶液中の吸収および蛍光スペクトルはどれもほぼ同じであり、アルキル置換位置と鎖長の効果は溶液中では現れないことを確認した。一方、固体状態ではその色調はアルキル鎖長では変化が小さかったものの、アルキル置換位置の数によって大きく変わった。すなわち、2,3-ジアルキル体はプロピル基で黄オレンジ色、ブチルからヘキシル基でオレンジ色であった。また、2,3,8,9-テトラアルキル体はプロピル体でオレンジ色、ブチル体からヘキシル体で黄色であった。固体の吸収スペクトルを調査するとその吸収端の波長は固体の色調と良い対応を示すことを明らかにした。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 13 件)

① Chitoshi Kitamura, 他 (6 人中 1 番目), Synthesis and Solid-state Optical Properties of 2,3-Dialkyl- and 2,3,8,9-Tetraalkyltetracenes, Chem. Lett., 査読有, Vol. 40, 2011, pp. 58-59.

② Chitoshi Kitamura, 他 (5 人中 1 番目), Crystal Structure of 1,4,5,8-Tetrapentylanthracene, X-ray Struct. Anal. Online, 査読有, Vol. 26, 2010, pp. 65-66.

③ Chitoshi Kitamura, 他 (5 人中 1 番目), 1,4,5,8-Tetra-n-butylanthracene, Acta Cryst., 査読有, Vol. E66, 2010, pp. o2565.

④ Chitoshi Kitamura, 他 (5 人中 1 番目), 1,4,5,8-Tetraisopropylanthracene, Acta Cryst., 査読有, Vol. E66, 2010, pp. o2222.

⑤ Chitoshi Kitamura, 他 (5 人中 1 番目), Synthesis and Crystal Structures of 1,4,8,11-Tetraalkyl-6,13-diphenylpentacenes, Chem. Lett., 査読有, Vol. 39, 2010, pp. 771-773.

⑥ Chitoshi Kitamura, 他 (6 人中 1 番目), 1,4,7,10-Tetraisoalkyltetracenes: Tuning of Solid-State Optical Properties and Fluorescence Quantum Yields by Peripheral Modulation, Eur. J. Org. Chem., 査読有, 2010, pp. 3033-3040.

⑦ Chitoshi Kitamura, 他 (6 人中 1 番目), Synthesis, Optical Properties, and Crystal Structure of 1,4-dipropyltetracene, Eur. J. Org. Chem., 査読有, 2010, pp. 2571-2575.

⑧ Chitoshi Kitamura, 他 (8 人中 1 番目), Synthesis and Crystallochromy of 1,4,7,10-Tetraalkyltetracenes: Tuning of Solid-State Optical Properties of Tetracenes by Alkyl Side-Chain Length, Chem. Eur. J., 査読有, Vol. 16, 2010, pp. 890-898.

⑨ Chitoshi Kitamura, 他 (3 人中 1 番目), Crystal Structure of anti-1,4,5,8-Tetra-t-butyl-2,3,6,7-tetrahydro-1,4:5,8-diepoxyanthracene, X-ray Struct. Anal. Online, 査読有, Vol. 25, 2009, pp. 105-106.

⑩ Chitoshi Kitamura, 他 (6 人中 1 番目), Preparation, Crystal Structure, and Solid-state Fluorescence of a CH_2Cl_2 -solvated Crystal of 6,13-Bis(t-butylphenyl)-2,3,9,10-tetrapropoxy-pentacene, Chem. Lett., 査読有, Vol. 38, 2009, pp. 600-601.

⑪ Chitoshi Kitamura, 他 (4 人中 1 番目), 2,3-Dimethoxy-5,12-tetracenequinone, Acta Cryst., 査読有, Vol. E65, 2009, pp. o324.

⑫ Chitoshi Kitamura, 他 (4 人中 1 番目), 6,7-Dimethoxy-1,4-anthraquinone, Acta Cryst., 査読有, Vol. E64, 2008, pp. o1802.

⑬ Chitoshi Kitamura, 他 (2 人中 1 番目), 3-(5,6,7,8-Tetrahydro-2-naphthyl)isobenzofuran-1(3H)-one, Acta Cryst., 査読有, Vol. E64, 2008, pp. o1696.

[学会発表] (計 25 件)

(1) 北村千寿, 他, テトラセンオクタエステル体の結晶構造と固体の光物性, 日本化学会第 91 春季年会, 2011 年 3 月 28 日, 神奈川大学, 横浜市

(2) 北村千寿, 他, Synthesis, crystal structures, and solid-state optical properties of alkyl-substituted tetracenes, Pacificchem2010, 2010 年 12 月 18 日, ホノルル

コンベンションセンター, ハワイ, 米国

(3) 北村千寿, 他, テトラセンオクタエステル体の合成と性質, 第4回有機 π 電子系シンポジウム, 2010年11月19日, シーパル須磨, 神戸市

(4) 北村千寿, Alkyl-substituted Oligoacenes: Effects of Alkyl Side Chains on Molecular Arrangements and Optical Properties in the Solid State, 6th IUPAC International Symposium on Novel Materials and Synthesis (NMS-VI) (招待講演), 2010年10月12日, 中南民族大学, 武漢, 中国

(5) 北村千寿, 有機半導体の開発: 置換基による有機分子の三次元配列と光物性制御, 2010年9月27日, イーグレ姫路, 姫路市

(6) 北村千寿, 他, テトラセンオクタエステル体の合成と性質, 第21回基礎有機化学討論会, 2010年9月10日, 名古屋大, 名古屋市

(7) 北村千寿, 他, エステル基を有するテトラセンの合成, 日本化学会第90春季年会, 2010年3月27日, 近畿大学, 東大阪市

(8) 北村千寿, 他, 2,3位にハロゲン基を有するアントラセン誘導体の合成と性質, 日本化学会第90春季年会, 2010年3月27日, 近畿大学, 東大阪市

(9) 北村千寿, 他, 置換基を有する2-アミノアントラセンの合成, 日本化学会第90春季年会, 2010年3月27日, 近畿大学, 東大阪市

(10) 北村千寿, 他, 1,4,7,10位に直鎖および分岐アルキル鎖を有するテトラセンの合成と性質, 日本化学会第90春季年会, 2010年3月27日, 近畿大学, 東大阪市

(11) 北村千寿, 他, アルキル基を有するプロモテトラセンの合成, 日本化学会第90春季年会, 2010年3月27日, 近畿大学, 東大阪市

(12) 北村千寿, 他, 2,3,6,7-テトラフェニルナフタレン誘導体の合成, 日本化学会第90春季年会, 2010年3月27日, 近畿大学, 東大阪市

(13) 北村千寿, 他, アルキル基を有するプロモテトラセンの合成, 第3回有機 π 電子系シンポジウム, 2009年12月4日, 杉乃井ホテル, 別府市

(14) 北村千寿, 他, 2,3,6,7-テトラフェニルナフタレン誘導体の合成, 第3回有機 π 電子系シンポジウム, 2009年12月4日, 杉乃井ホテル, 別府市

(15) 北村千寿, 他, 1,4,7,10-位に置換基を有するクリセン誘導体の合成, 第3回有機 π 電子系シンポジウム, 2009年12月4日, 杉乃井ホテル, 別府市

(16) 北村千寿, 他, アルキル置換アセン結晶構造におけるアルキル基の立体配座と分子配列, 第18回有機結晶シンポジウム, 2009

年11月10日, 東大生産研, 目黒区

(17) 北村千寿, 他, Synthesis and Crystallochromy of 1,4,7,10-Tetraalkyltetracenes, 4th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials, 2009年6月4日, 大阪国際会議場, 大阪市

(18) 北村千寿, 他, 2位に置換基を有するテトラセンの合成と性質, 日本化学会第89春季年会, 2009年3月29日, 日本大学, 船橋市

(19) 北村千寿, 他, 1,7位および1,10位にアルキル鎖をもつテトラセンの合成と性質, 日本化学会第89春季年会, 2009年3月29日, 日本大学, 船橋市

(20) 北村千寿, 他, 1,5位に置換基を有するアントラセンの合成, 日本化学会第89春季年会, 2009年3月29日, 日本大学, 船橋市

(21) 北村千寿, 他, 1,4,5,8位に様々なアルキル基を持つアントラセンの合成と固体の光物性, 日本化学会第89春季年会, 2009年3月29日, 日本大学, 船橋市

(22) 北村千寿, 他, 置換基を有するアセン分子の合成と性質, 第2回有機 π 電子系シンポジウム, 2008年12月5日, 宮島グランドホテル有もと, 広島県廿日市市

(23) 北村千寿, 他, 置換アセン類の固体状態の光物性, 第19回基礎有機化学討論会, 2008年10月4日, 大阪大, 吹田市

(24) 北村千寿, 他, 1,4,7,10位に様々なアルキル基を有するテトラセンの合成と光物性, 第19回基礎有機化学討論会, 2008年10月4日, 大阪大, 吹田市

(25) 北村千寿, 他, 分子長軸方向に分極を有するオリゴアセンの合成と性質, 第19回基礎有機化学討論会, 2008年10月4日, 大阪大, 吹田市

[その他]

ホームページ等

<http://www.eng.u-hyogo.ac.jp/msc/msc4/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

北村 千寿 (KITAMURA CHITOSHI)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 60295748

(2) 研究分担者

なし

研究者番号:

(3) 連携研究者

なし

研究者番号: