

令和 6 年 6 月 17 日現在

機関番号：14303

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2023

課題番号：20K15128

研究課題名（和文）ねじれ形ピレノファンを用いた高移動度キャリア輸送層の開発

研究課題名（英文）Development of high-mobility carrier transport layers using a pyrenophane with a staggered conformation

研究代表者

稲田 雄飛 (Inada, Yuhi)

京都工芸繊維大学・材料化学系・助教

研究者番号：90770941

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）：本研究では、有機半導体を発光層に用いた電流注入型レーザーデバイスの発光効率を改善するため、電極から発光層へのキャリアの輸送効率を高めるための材料開発に焦点を当てた。このために、『ねじれ形ピレノファン』という分子の利用を着想し、従来の極めて多工程かつ低収率な合成経路を短工程化することを目指した。提案した経路は5工程からなり、これらのうち、短工程化のネックとなるブロモ化の工程の反応開発に注力した。反応条件と精製方法を種々検討し、目的化合物の生成は示唆されたが、副生成物との分離に課題が残った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電流注入型有機半導体レーザーは、有機分子の設計次第で多様な発光色が得られ、電流注入駆動方式によってデバイスを小型化しやすい。このような特徴を活かそうと、近年、ウェアラブルデバイスなどへの実用化を目指した研究が行われている。本研究は、電流注入型有機半導体レーザーの発光効率の改善に寄与することを大きな目的に据え、電極から発光層へのキャリアの輸送効率を高める材料の開発に焦点を当てた。本研究では、このような材料としての利用が期待できる『ねじれ形ピレノファン』という分子の合成経路の短工程化を試み、これに関する知見を与えた。

研究成果の概要（英文）：This study focused on the material development for enhancing carrier transport efficiency from electrodes to an emitting layer to improve the emission efficiency of current-injected organic laser devices using organic semiconductors as an emitting layer. For this, the principal investigator conceived to use a molecule, a pyrenophane with a staggered conformation, and attempted to shorten the conventional synthetic route with very long steps and low overall yield. The proposed synthetic route consists of five steps. Of these, development of the bromination reaction is a key step for shortening the route, was intensively sought to develop. The various reaction conditions and purification method were studied to imply generation of the desired compound. There is a room for consideration in separating it from by-products.

研究分野：化学

キーワード：ピレノファン ナノカーボン キャリア輸送層 有機半導体 デバイス

## 1. 研究開始当初の背景

電流注入型有機半導体レーザーは、電流で有機半導体分子からレーザー光を得るデバイスであり、発光色が多様で小型化しやすいことから、ウェアラブルデバイス分野への応用が期待されている。有機半導体レーザーを電流で駆動することは容易ではなく、長年の間、チャレンジングな課題とされてきたが、要素技術の進歩によって近年実現に至った。これを皮切りに、最近では実用化に向けた研究・開発が進められており、発光効率、耐久性、コストなど、課題は多岐にわたる。

有機発光デバイスでは、電流の担い手である電荷キャリア（以下、キャリアと述べる）を電極から有機半導体中に注入することで発光を得るが、一般的にはこれらの中にキャリアの輸送を円滑にする層（キャリア輸送層）が設けられる。特にレーザーデバイスでは、キャリアを高密度に注入する必要があるため、キャリア輸送層の働きを高めることは、キャリア注入効率、発光効率、ひいては耐久性の向上につながる。

キャリア輸送層の性能を左右する重要なパラメータの一つにキャリア移動度（以下、移動度と述べる）がある。高移動度材料の開発が求められる中、分子骨格への置換基の導入によって分子軌道の重なりを大きくする、分子形状を工夫して分子間の振動を抑制するといった分子設計により、移動度が高められてきた。しかし、近年は移動度の最高記録が更新されておらず、新たな分子設計の指針が求められている。

隣接した有機半導体二分子の相対位置は分子軌道の重なりに影響を与えるため、高移動度化を目指す上で考慮すべき決定的な要素となる。量子化学計算によれば、二分子を真正面に対向させた場合において、分子軌道の重なりが最大になることが示されている。しかし、実際の固体中の分子はこのような配列を取ることはなく、分子同士が密に充填された配列をとる。もし、密に充填された分子配列において“分子軌道の重なりが大きくなる”ような分子ができれば、従来よりも高い移動度を示す材料の実現が期待できる。しかし、このような観点から有機半導体分子の設計指針が提案されたことはこれまでない。

研究代表者は、それを高移動度材料開発の新たな設計指針としたときに、ピレン分子二つを芳香環平面の法線を軸に60°回転させて重ねて共有結合で架橋した[2,2](1,6)ピレノファン（以下、ねじれ形ピレノファンと述べる。構造式はスキーム1の**6**）という分子に着目した。この分子は既知化合物であるが、その移動度は明らかにされていない。さらに、これまでに報告された合成法は極めて工程が長く、全工程にわたる収率が1.1%と低いため、移動度の検証に必要な量をこの方法で得ることは容易ではない。

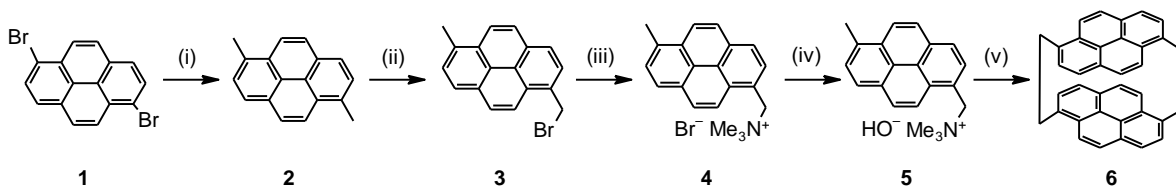
このような背景のもと、本研究では、ねじれ形ピレノファンの合成にかかる工程を従来よりもできる限り短縮することに主眼を置き、新たな合成ルートの開拓を目指した。

## 2. 研究の目的

本研究では、有機半導体を発光層に用いた電流注入型レーザーデバイスの発光効率を改善するため、『ねじれ形ピレノファン』という分子を用いた新たな高移動度キャリア輸送層の開発を目指す。そのために、この分子の移動度の検証に向けて必要な量を得るべく、従来よりもできる限り工程を短縮することに主眼を置いた合成ルートを開拓する。

## 3. 研究の方法

本研究では、市販品**1**を出発物とする、(i) メチル化、(ii) ブロモ化、(iii) 四級アンモニウム化、(iv) アンイオン交換、(v) Hoffman 脱離・環化付加からなる5工程のルート（スキーム1）を考案した。



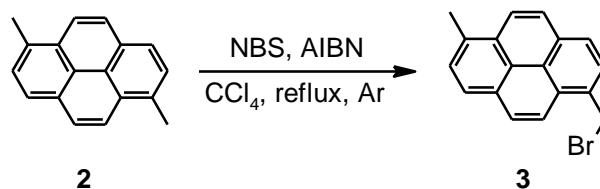
特に、化合物**3**の合成に関して、一般的にはヒドロキシメチル基をもつ中間体を経由する方法が用いられる。しかし、着実なルートである反面、工程数の増大が避けられない。ゆえに、いかにして工程(ii)のブロモ化が進行する反応条件を見出すかが本研究の肝となる。

### (1) ブロモ化反応の条件検討

まず、工程(ii)の出発物である1,6-ジメチルピレン(**2**)を既知法にしたがって合成した。その後、順を追って、芳香環に結合したメチル基をブロモ化するための反応条件を検討した。

#### ① Wohl-Ziegler 反応

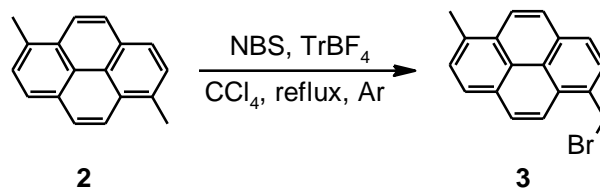
第一選択肢として、ベンジル位やアリル位のブロモ化に多用される Wohl-Ziegler 反応を適用し、出発物**2**のメチル基がブロモ化されるかどうかを調べた。臭素化剤として *N*-ブロモスクシンイミド (NBS) を、反応開始剤 (ラジカル発生剤) としてアゾイソブチロニトリル (AIBN) 用いた (スキーム2)。



スキーム 2. Wohl-Ziegler 反応を用いた **2** のプロモ化条件.

② 複数のメチル基のうち一つだけをプロモ化可能な反応

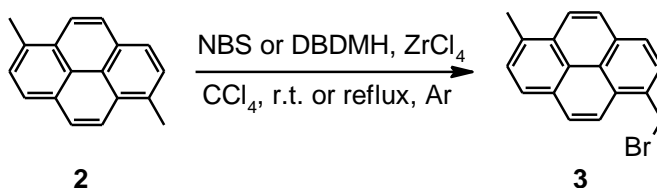
出発物 **2** には二つのメチル基があり、これらのうち一つだけをプロモ化することに焦点を当てた。*m*-キシレンの二つのメチル基のうち片方だけが高収率でプロモ化される反応が報告されており、これを参考にした。無極性溶媒中、室温、ドラフトチャンバーの蛍光灯下で、NBS から  $\text{Br}_2$  を生成させるための触媒としてテトラフルオロボウ酸トリフェニルメチリウム ( $\text{TrBF}_4$ ) を用いた (スキーム 3)。



スキーム 3.  $\text{TrBF}_4$  を用いた **2** のプロモ化条件.

③ プロモ化の位置選択性を考慮に入れた反応

出発物 **2** は芳香族求電子置換反応が起こりやすい基質であり、室温あるいは  $40\text{ }^\circ\text{C}$  という穏和な条件下、溶媒の極性に関わらず、ペレン環の 3 位または、3 位と 8 位がプロモ化されるという報告がある。ゆえに、ここでは、ペレン環に結合したメチル基を選択的にプロモ化することに焦点を当てた。トルエンのベンジル位のプロモ化が選択的に起こる反応が報告されており、これを参考にした。臭素化剤として NBS あるいは 1,3-ジブロモ-5,5-ジメチルヒダントイン (DBDMH) を、ラジカル種の生成を促進するためのルイス酸として  $\text{ZrCl}_4$  を添加した (スキーム 4)。



スキーム 4.  $\text{ZrCl}_4$  を用いた **2** のプロモ化条件.

④ プロモ化反応混合物からの目的化合物の分離

上記のうち、目的化合物 **3** が得られたと考えられる反応混合物から、目的化合物の分離を試みた。分離法として再結晶とシリカゲルクロマトグラフィーを検討した。

(2) 高いキャリア移動度をもつ分子の設計指針の探究

本研究の根底にあるのは、高いキャリア移動度をもつ分子の設計指針の探究である。この一環として実施した他の研究についても述べる。

① ピレンのハロゲン置換体の量子化学計算

複数の有機半導体で、ハロゲン置換によって移動度が向上することが実験的に示されている。一方、ピレンのハロゲン多置換体はピレン誘導体の合成中間体として多用されるが、ハロゲン多置換体自体の移動度は実験的にも計算的にも報告されていない。そこで、ピレンのハロゲン多置換体について、密度汎関数 (DFT) 法を用いた量子化学計算を行った。(1) のねじれピレノファンは、分子の配列と、隣接した分子の分子軌道間の相互作用の強さの両方に着目した研究であったが、移動度を左右する他の代表的な因子として再配向エネルギーがある。これは、中性状態の分子と電荷を帯びた状態の分子のエネルギー差に相当し、一般にはこの値が小さい方が隣接分子間での電荷の移動速度が大きくなるとされている。ここでは、ハロゲン原子の種類や置換様式を変えながら、主に再配向エネルギーを計算した。

② ピレン誘導体単結晶の作製とキャリア移動度の測定

ピレン誘導体の構造と移動度の関係について理解を深めるには、実例を増やすことが望ましい。しかし、ピレン誘導体の移動度の報告はそれほど多くない。そこで、ピレン誘導体の移動度を実験的に調べるため、①で検討したハロゲン多置換体の一つである 1,6-ジブロモピレンに着目した。さらに、電気伝導性のある

金属有機構造体 (MOF) のリンカーとして使用実績のある 1,3,6,8-テトラキス (4'-メトキシカルボニルフェニル) ピレンにも着目した。これら二つのピレン誘導体について、単結晶の作製と移動度の測定を試みた。

#### 4. 研究の成果

##### (1) ブロモ化反応の条件検討

###### ① Wohl-Ziegler 反応

Wohl-Ziegler 反応によって出発物 **2** のメチル基がブロモ化されるかどうかを調べた。この反応の進行度を把握するのに一般的な手法である薄層クロマトグラフィー (TLC) を用いたところ、出発物 **2** のスポット付近に複数の生成物のスポットが密集しており、判別が難しかった。そこで、有機化合物の構造決定に多用される核磁気共鳴分光法 (NMR) によって反応の進行をモニタリングしたところ、ブロモ化の進行が示唆された。しかし、この反応の再現性が乏しく、原因の究明に長期間かかった。最終的には、溶媒の脱水処理が反応進行度を低下させており、購入した溶媒を脱水処理せずそのまま用いた方がよいことが明らかとなった。この反応では、未反応の出発物 **2** が確認された他、目的化合物 **3** (出発物 **2** のモノブロモ化体) 以外にも、副生成物として、出発物 **2** のメチル基が二つとも臭素化されると見られる化合物 (ジブロモ化体) の生成が示唆された。

###### ② 複数のメチル基のうち一つだけをブロモ化可能な反応

①の反応条件ではジブロモ化体の生成が示唆された。そのため、選択的にモノブロモ化が起こることを期待し、 $\text{TrBF}_4$  を用いる反応条件を検討した。しかし、目的の反応はほとんど進行せず、芳香環がブロモ化を受けた化合物が主生成物となった。

###### ③ ブロモ化の位置選択性を考慮に入れた反応

②の結果を受け、ピレン環に結合したメチル基を選択的にブロモ化するべく、 $\text{ZrCl}_4$  を用いる反応条件を検討した。臭素化剤として NBS を使用した場合、加熱還流しても反応の進行が遅く、出発物の大部分が残った。一方、DBDMH を使用した場合、室温、加熱還流いずれの条件下でも、②のような芳香族求電子置換反応は認められず、期待通りピレン環に結合したメチル基がブロモ化された。ただし、反応混合物の NMR スペクトルは①と類似しており、目的化合物と副生成物を分離する必要があることには変わりはない。

###### ④ ブロモ化反応混合物からの目的化合物の分離

上記①～③のいずれの反応条件においても、目的化合物が主生成物となる条件を見出すことはできず、未反応の出発物や副生成物との分離を余儀なくされた。再結晶では目的化合物を単離できなかった。シリカゲルクロマトグラフィーでも目的化合物を単離できず、この検討の中で、目的化合物が通常 (やや酸性) のシリカゲルに不安定であることが分かった。そのため、アルミナシリカゲル (中性または塩基性) やオクタデシル基修飾シリカゲルを固定相とした場合も検討したが、目的化合物の単離には至らなかった。

##### (2) 高いキャリア移動度をもつ分子の設計指針の探究

###### ① ピレンのハロゲン置換体の量子化学計算

まず、1,6 位の二置換体、1,8 位の二置換体、1,3,6,8 位の四置換体においてハロゲン原子としてフッ素、塩素、臭素を検討した。その結果、ハロゲン置換ピレンの再配向エネルギーは、正孔・電子いずれを輸送する場合においても、臭素置換体において特に小さくなる傾向が見られた。さらに、計算対象を臭素置換体に絞り、置換位置や置換数を様々に変化させた。二置換体において、正孔輸送に伴う再配向エネルギー ( $\lambda_h$ ) は、置換位置が 1,6 位、1,8 位、1,7 位、2,7 位の順に減少した。しかし、無置換体の  $\lambda_h$  を下回るには至らず、正孔移動度の改善は期待できない結果となった。一方、電子輸送に伴う再配向エネルギー ( $\lambda_e$ ) は、同じ順で増大した。1,6 位、1,8 位での置換体の  $\lambda_e$  は無置換体よりも小さく、これらの置換位置では電子移動度の改善が期待できる。四置換体において、 $\lambda_e$  は 4,5,9,10 位よりも 1,3,6,8 位での置換体の方が小さかった。最後に、八置換体として 1,3,4,5,6,8,9,10 位での置換体を検討した。 $\lambda_h$  および  $\lambda_e$  は無置換体と比べて著しく増大し、置換数を増やし過ぎると逆効果になることが分かった。これらの結果から、1,3,6,8 位での臭素置換がピレンの電子移動度の向上に有効である可能性が示唆された。以上の結果は、国際会議 (2020 International Conference on Solid State Devices and Materials) で発表され、学術論文として Japanese Journal of Applied Physics 誌に掲載された。

###### ② ピレン誘導体単結晶の作製とキャリア移動度の測定

1,6-ジブロモピレンでは、溶液からの再結晶によって単結晶が作製できた。これらの単結晶を櫛型の金電極が付いた酸化膜付きシリコン基板上で成長させて電界効果トランジスタ (FET) を形成し、正孔の電界効果移動度を測定した。最大移動度は、線形領域で  $6.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、飽和領域で  $2.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  であった。この方法では細長い形状の結晶が得られたため、移動度にも異方性があると考え、これについても調べた。結晶の長手方向を FET のチャネルと平行あるいは垂直に向けた場合の移動度を測定したところ、長手方向の平均移動度は、短手方向の 2.2 倍であった。一方、X 線回折測定により、分子は結晶の長手方向にスタックしていることが分かった。これらの結果から、分子軌道の重なりが大きな方向で移動度が大きくなっていることが示され、妥当な結果が得られた。以上の結果は、学術論文として Journal of Electronic Materials 誌に掲載された。

一方、1,3,6,8-テトラキス (4'-メトキシカルボニルフェニル) ピレンでは単結晶を得ることが難しく、多結晶膜の評価にとどまった。正孔の最大移動度は、線形領域で  $2.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、飽和領域で  $5.1 \times 10^{-6}$

$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  であり、無置換ピレンと比べて 3 桁低い値を示した。以上の結果は、学术论文として *Synthetic Metals* 誌に掲載された。

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 Kojiro Naito, Yuhi Inada, Tsuneaki Sakurai, Masaki Shimizu, Takeshi Yamao	4. 巻 51
2. 論文標題 Charge Carrier Mobility of 1,6-Dibromopyrene Single Crystal Grown by Solution Method on Substrate	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 813-821
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s11664-021-09345-1	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 Kojiro Naito, Yuhi Inada, Takeshi Yamao	4. 巻 287
2. 論文標題 Optical and charge transport properties of 1,3,6,8-tetrakis (4'-methoxycarbonylphenyl)pyrene crystal	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Synthetic Metals	6. 最初と最後の頁 117086
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.synthmet.2022.117086	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 Kojiro Naito, Yuhi Inada, and Takeshi Yamao	4. 巻 60
2. 論文標題 Property prediction of charge transport for multi-halogen-substituted pyrene by density functional theory calculation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SBBG02
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/abdad4	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1件（うち招待講演 0件／うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Kojiro Naito, Yuhi Inada, Takeshi Yamao
2. 発表標題 Property Prediction of Charge Transport for Di- or Tetra-halogen-substituted Pyrene by DFT Calculation
3. 学会等名 2020 International Conference on Solid State Devices and Materials (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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