

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 23 日現在

機関番号：82670

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：21K20548

研究課題名（和文）結合交替を最適化したモノマーユニットを起点とする共役系高分子の開発

研究課題名（英文）Development of Conjugated Polymers Based on a Monomer Unit with Optimized Bond-Length Alternation

研究代表者

山本 恵太郎（Yamamoto, Keitaro）

地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター・研究開発本部機能化学材料技術部マテリアル技術グループ・研究員

研究者番号：20910516

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,400,000円

研究成果の概要（和文）：鎖長の調節によって結合交替やジラジカル性を最適化したキノイドオリゴチオフエンの開発を行った。目的分子は対応するオリゴチオフエニ素体と1,3-インダンジオンのカップリング反応によって得ることができた。合成した分子は紫外可視近赤外吸収スペクトル測定において、HOMO-LUMO遷移に起因する鋭い光吸収を示した。オリゴチオフエン4量体骨格を有するキノイド分子は吸収極大波長が900 nm以上の近赤外領域に選択的に光吸収を有することが示され、電子の非局在性が明らかにされた。また、これらの分子は可視光領域にはほとんど光吸収をもたず、透明でありながら近赤外光に応答するセンサとしての応用が期待できる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機エレクトロニクスは次世代の電子デバイスとして注目されており、その活性層材料として有機半導体が活発に研究されている。しかし有機半導体は、電子の局在性により、電子材料として重要なキャリア移動度の向上が妨げられている。本研究では、共役系分子の結合交替に着目した有機半導体材料の開発を行い、得られた分子の高い電子の非局在性を明らかにした。この電子の非局在化は光吸収の長波長化を引き起こし、合成された分子は900 nmを超える近赤外領域に吸収極大を示した。近年のIoT技術の発展により近赤外光に応答するセンサの開発は重要課題であり、本研究により開発された分子はその応用が期待できるものである。

研究成果の概要（英文）：Quinoidal oligothiophenes having optimized bond length alternation and diradical character were developed by adjusting the chain length of the oligothiophene backbones. The target molecules were obtained by the palladium-catalyzed coupling reaction of oligothiophene dibromide and 1,3-indandione. In UV-vis-NIR absorption spectrum measurement, the synthesized molecules exhibited intense photo absorption derived from the highest occupied molecular orbital (HOMO)-lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) transition which was confirmed by TD-DFT calculation. Quinoidal oligothiophenes composed of thiophene 4-mer scaffolds were shown to have selective photo-absorption in the NIR region with absorption maxima above 900nm, indicating the well-delocalized p electrons in the molecules. In addition, these molecules have almost no photo absorption in the visible light region. Therefore, they are expected to be applied as sensing materials that are transparent yet responsive to NIR light.

研究分野：有機エレクトロニクス

キーワード：有機半導体 キノイド 結合交替 近赤外光吸収

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機エレクトロニクスは従来の無機材料を用いた電子デバイスとは異なる特徴を有することから、次世代の電子デバイスとして注目されている。そのデバイス中で電荷の輸送を担う活性層には有機半導体材料として共役系分子が用いられ、これまでに様々な構造を有する分子合成開発が行われてきた。そのような共役系分子としては通常、6電子系からなる芳香族環によって構成される。しかし、そのような芳香族環からなる共役系低分子や高分子は、芳香族安定化の効果によって共役系に結合交替が生じ、結果として電子の非局在化を妨げてしまう。このことが、電荷移動度の向上が有機半導体において課題となっている一つの原因だと考えられる。一方で、有機半導体は光吸収能を有することから、センサ材料としても期待されている。一般的に有機半導体は可視光領域に光吸収を有するが、それを電子の非局在化によって長波長化することができれば、近赤外光に対するセンサとしての応用が期待できる。

2. 研究の目的

本研究では上記の課題に対して、共役系分子における結合交替をできるだけ小さくし、電子を良く非局在化した新規共役系分子の開発を目的とする。結合交替の増大は電子の局在化を引き起こし、有効共役長を減少させる。結合交替を0に近づけることができると、電子が理想的に非局在化した状態を実現できると考えられる。共役系分子の結合交替を減少させる方法としては、共役系主鎖に対して交差共役となる位置に芳香族縮環を施す方法や、共役系にキノイド構造を取り入れる方法がある。本研究ではキノイドオリゴチオフエンの鎖長を調節することによって、目的の物性を示す分子の開発を行う。

3. 研究の方法

キノイドオリゴチオフエンは図1に示しているように、閉殻電子配置によるキノイド構造と開殻電子配置によるジラジカル構造の共鳴によって電子が非局在化される。構造を調節することによってこの共鳴における極限構造の寄与は調節することができ、それぞれが半分の寄与を有する状態が最も電子が非局在化した状態になると考えられる。そこで量子化学計算により今回の研究目的のための分子構造の最適化を行った。キノイドオリゴチオフエンは従来、分子末端に電子求引性のジシアノメチレン置換基を導入したものが一般的である。一方で最近、1,3-インダンジオンを分子末端とするキノイドオリゴチオフエンの合成が報告されている。この類縁体であるヤヌスジオンを用いることで、ポリマー化への展開も考えることができることから、本研究では、1,3-インダンジオンを分子末端とするキノイドオリゴチオフエンの開発を行うこととした。実際の研究の方法としては、結合交替の評価指標である Harmonic Oscillator Model of Aromaticity (HOMA) 及びジラジカル性 (y) を量子化学計算で算出することにより、キノイドオリゴチオフエンの鎖長の最適化を行った。そして、最適化された構造を有する分子の合成を行った。得られた分子について光吸収スペクトル測定を行い、電子の非局在性について評価した。

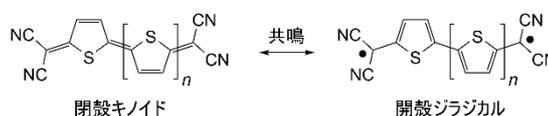


図 1

4. 研究成果

(1) 量子化学計算

量子化学計算の結果を下記(図2)に示す。1,3-インダンジオンを分子末端とするキノイドオリゴチオフエン 2-5 量体 (TQ-ID)の構造最適化を行い、それぞれについて HOMA、ジラジカル性 (y) の算出を行った。HOMA は計算式 $HOMA = 1 - (257.7/n) \times (d_{opt} - d_{opt})^2$ (n : 鎖長の数, d_{opt} : 1.388, d_i : 実際の結合長) で得られ、値が1に近づくほど結合交替が小さいと評価される。計算の結果、HOMA は鎖長が伸長するほど1に近づく結果となった。一方で、ジラジカル性 (y) は非制限ハートリーフォック法による最高占有自然軌道 (HONO) 及び最低非占有自然軌道 (LUNO) の占有数 (n_h 及び n_l) から算出でき ($y = 1 - 2T / (1 + T^2)$, $T = (n_h - n_l) / 2$)、 y が1の場合は完全な開殻ジラジカルであると考えられ、0の場合は閉殻キノイド構造であると考えられる。その点からは y の値が0.5の時が開殻ジラジカルと閉殻キノイドの中間状態であり、最も電子が非局在化した状態であると考えられる。分子末端に1,3-インダンジオンを有するキノイドオリゴチオフエン ($n=2-5$) におけるジラジカル性 (y) は下記に示している通り、 $n=3$ の時 $y=0.54$ と最も0.5に近い値となることが計算された。以上の HOMA、ジラジカル性の計算結果および実際に分子を合成した際の溶解性や安定性を考慮してオリゴチオフエン 4 量体 (1 及び 2) を目的分子として定めた。

一方で、シロール環を含む骨格は有機半導体として広く用いられている。そこで、シクロペンタン架橋部の C 原子を Si 原子に置き換えたキノイド分子 3 についても開発を検討した。3 はその参照分子となる 4 と比較して HOMA、ジラジカル性が僅かに増大することが予測され、分子骨格にシロール環を取り入れることで、微妙な結合交替の調節を行うことが可能になると考えられる。

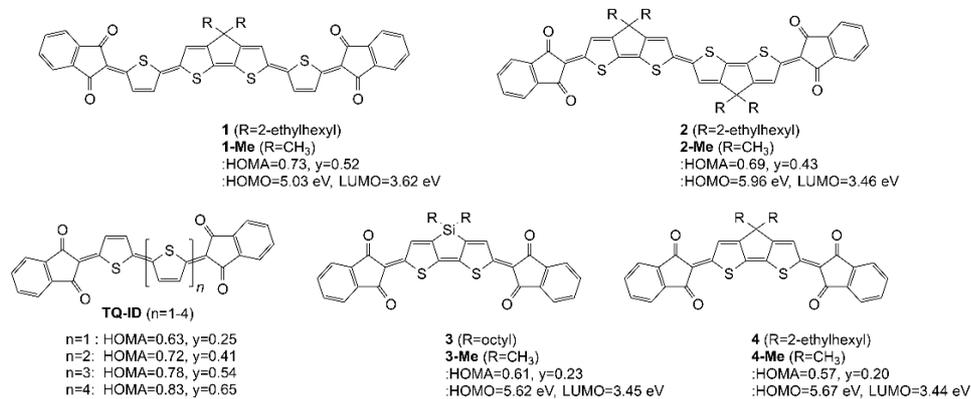


図 2

(2) 分子合成

1 および **2** は下記の経路により合成することができた (図 3)。シクロペンタジチオフェン (**3**) の *N*-ブロモスクシンイド (NBS) による臭素化によって得た **4** とチオフェンボロン酸エステル (**5**) の鈴木カップリング反応によって **6** を得た。**6** を NBS によって臭素化することで、ジプロモ体 (**7**) を得た。これを報告されているパラジウム触媒を用いた 1,3-インダンジオン (**8**) とのカップリング反応および空気酸化によって目的分子 (**1**) を得た。**2** の合成も同様にカップリング反応を基盤として行った。**3** を 1 等量の NBS と反応させ、モノプロモ体 (**9**) を得た。**9** を *n*-ブチルリチウムでリチオ化させた後、イソプロピルボロン酸ピナコールエステルと反応させ **10** を得た。**9** と **10** を鈴木カップリング反応によって **11** を生成させたのち、NBS で臭素化して **12** を得た。**12** も同様に **8** とのカップリング反応および空気酸化によって目的分子 **2** を得た。一方で、シロール環を含む化合物 **3** およびその参照分子 **4** も対応するジプロマイド **13** および **14** から同様の手法により合成を行うことができた。合成された **1, 2, 3** および **4** は架橋部にアルキル鎖を有することから、クロロホルムなどの有機溶媒に十分に溶解した。

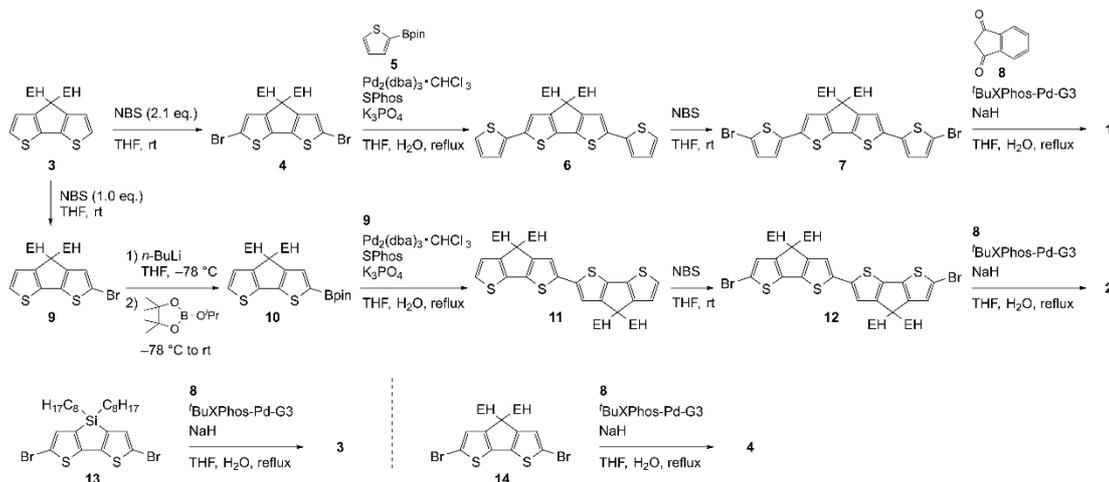


図 3

(3) 光吸収特性

合成した分子をクロロホルム溶液中で紫外可視近赤外吸収スペクトル測定を行った。図 4 に示しているように、**3** 及び **4** は 550-650 nm の領域に鋭い吸収を示した。シロール環を有する分子 **3** は炭素架橋の **4** と比較して吸収波長がわずかに長波長シフトしており、Si 原子の導入は 電子の非局在性を微妙に調整できることが示唆された。チオフェン 4 量体骨格を有する分子 **1** の極大吸収波長は 909 nm という近赤外領域に光吸収を有しており、**2** 量体の **4** と比較して光吸収が大きく長波長シフトすることが示された。また、**1** は可視光領域にはほとんど光吸収を有しておらず、選択的な近赤外光吸収を示した。一方で **4** を 2 量化させた **2** の吸収スペクトルも **1** と同様に近赤外領域まで光吸収が達していることが示された ($\lambda_{\text{max}}=922 \text{ nm}$)。なお TD-DFT 計算によりこれらの長波長領域での光吸収は HOMO-LUMO 遷移に起因することが示され、鎖長を拡張することで π 電子の非局在化が有効に作用していることを示された。このように今回合成した分子は非局在化した 電子に起因する特徴的な光吸収特性を示し、これを利用したセンサ材料への応用が期待できる。

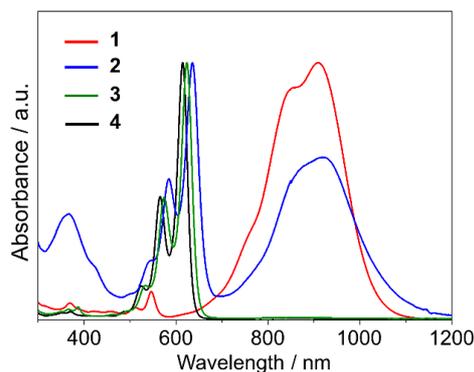


図 4

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔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
---------	---------