

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 19 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560378

研究課題名(和文) 混成配位結合により高整列制御された有機電導材料の創成

研究課題名(英文) Syntheses and evaluation of organic electrical conduction materials with highly arranged by mixed coordinate bonds

研究代表者

森口 哲次 (Moriguchi, Tetsuji)

九州工業大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：40243985

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題について、金属イオンへの配位構造を利用した機能性有機分子の集積化を行った。併せて、有機分子を錯体構造間で適正に配置するために、有機分子ユニットに相互作用能を有する置換基の導入及び合成を行った。

錯体合成とその特性評価結果から、配位部位の整列により、錯体化する前の有機分子の構造とは異なる特性発現を確認した。また、錯体中心金属イオンによって、その整列を自由に制御できることを見出した。特に希土類イオン錯体の特性評価を行うことにより中心金属イオンでの発光特性も制御可能であることが判明した。

研究成果の概要(英文)：Organic electrical conduction materials with highly arranged by mixed coordinate bondswere synthesized and evaluated.

Lanthanide and d metal complexes were synthesized with functional organic molecules as ligands using coordinate bonds. The molecular structures were determined by X-ray single structure analyses, and the luminescent properties were also measured. It was found that the orientation can be controlled by centered metal ion. It was revealed that it's also able to control luminescence properties by centered metal ion to do characteristic evaluation of rare earth ion complex in particular. The functional organic molecules having lactone substituents were also synthesized.

研究分野：有機化学

キーワード：錯体 有機材料 蛍光 半導体

1. 研究開始当初の背景

近年のデバイス材料技術の発展に於いて特に自動車や電気・電子機器等の国内主要製造業分野での制御技術の高性能化、資源再利用化が極めて重要視されている。主に真空蒸着法に頼り、大気暴露後の高安定動作が期待されない高価なシリコン型の半導体材料にとって代わる、フレキシブル且つ塗布法を用いたデバイス製作を可能とするなどの先進的メリットを有する有機及び有機無機ハイブリッド進化型 p 型及び n 型半導体材料についても盛んに研究がおこなわれているが、その長時間動作安定性のみならず、柔軟性、高いキャリア移動度 μ や低スレッショルド電圧 V_{th} の改善が必要な課題である。近年、有機半導体材料開発分野に於いてキャリア移動度 μ と同時に、低スレッショルド電圧 V_{th} 及び高安定性特に大気暴露安定性を有する材料が幾つか報告されているが、時通用段階までの更なる性能向上が強く求められており、新たな半導体物質材料の創成が必要である。しかし、国内で合成された PCBM 等を除きほぼ全て有機材料はその殆どが複雑且つ長い合成工程を経るもので、価格が全く用途に適合しないばかりか、殆どが平面芳香族化合物群であり、上記の塗布法の際必須条件となる高溶解性を欠くためにデバイス作成が困難である。さらに、結晶内での整然とした分子配向と異なり、デバイス作製の際の膜内での分子配向制御の悪さによって半導体性能の再現性が大幅に揺らぎ、特に蒸着法ではないスピンコーティングやインクジェット印刷等の溶液法では分子どうしのスタッキングを促進させ得る部位を積極的に付与させなければ良好な半導体特性の発現と再現性が期待出来ない。一方、大きな配向制御部位はそれ自体を伝導部位に付加することによる半導体性能に及ぼす悪影響も無視できないため、出来るだけコンパクト且

つ多数の結合部位を有する錯体部位が望ましい。

2. 研究の目的

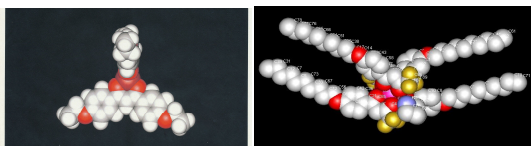
これらの問題点を克服した安価且つ新しい有機無機ハイブリッド型半導体化合物群を合成することで、次世代型フレキシブル且つ高耐久性デバイスに適した多機能半導体材料や蛍光部位材料として実用化させることが可能となると考えた。申請者はこれら新規な構造の有機物含有錯体材料の技術を有し、職務発明によって国際特許化している。

(1) 本研究に適合する有機無機混合ハイブリッド部位としては、複数の有機化合物部位と良好な錯形成特性を発現する f 軌道充満 (p 型の場合は空) ランタノイドや亜鉛 d 電子充満金属錯体があるが、これらの錯体は有機キャリア伝導部位励起から金属 d 軌道励起順位へのエネルギー移動しきい値の障壁を軌道電子充満という方法で巧みに設けることで分子設計により錯化配向制御位としての金属イオンも含んだ励起エネルギー準位を制御することを目的とした。

(2) 併せて、ペンダント部位どうしの相互作用部位を修飾することで、錯体の配向とともに整列構造全体のより強固な制御が可能になると思われる。

3. 研究の方法

(1) 本研究では、先ず申請者が国際特許化した基本構成分子である有機分子部位 (錯化部位) が 4 つから最大 9 つに達するテトラゴナル型亜鉛錯体や高配位ランタノイド錯体材料(下図)を構造中に組み込み、共役電子系を持たないスペーサーを間に挿入した p 型及び n 型半導体材料部位を複数ペンダント様に組み込んだ分子合成及び評価を計画した。



本研究では、その性能の要となる配位制御部位錯体群の段階的な合成法の確立を第一の目的としている。具体的には先ずこれらの化合物を製膜した際、電気伝導を担う部位が整列させることが必須条件であり、申請者らが特許化している極めて大気安定性なリンカー部位を有するp型及びn型有機半導体部位をペンダント結合で組み込んだ4配位亜鉛錯体と高8配位型ランタノイド錯体群を合成した。

(2) また、具体的には、ペンダント部位間のスタッキング相互作用以外に水素結合部位やイオン化部位を導入し、先ずは相互作用部位となる環状アミノ酸部位の合成とその構造特性評価を行った。次いで、それらをペンダント部位へ導入、錯体化しそれらの特性評価を行った。

4. 研究成果

(1) 本錯体の基本分子にアルキル基などを導入し、分子間の相互作用によって結晶内で完全にドメインとして整列させることに成功した(8配位錯体、図1赤で示す部分)。

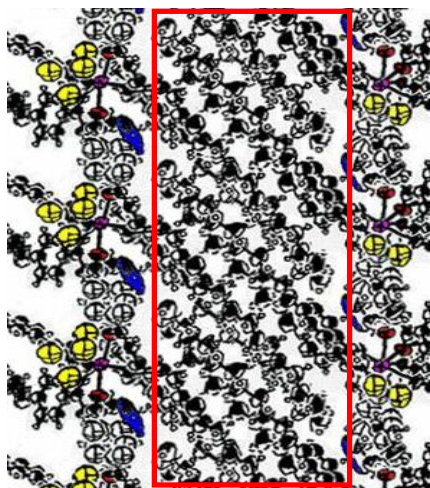


図1 錯体のドメイン整列構造

これによって、ある特定の疎水性部位を三次元的な広がりの中で整列させることが可能となった。

また、ピレンなどの芳香族部位を組み込んだランタン錯体の整列構造を図2に示す。

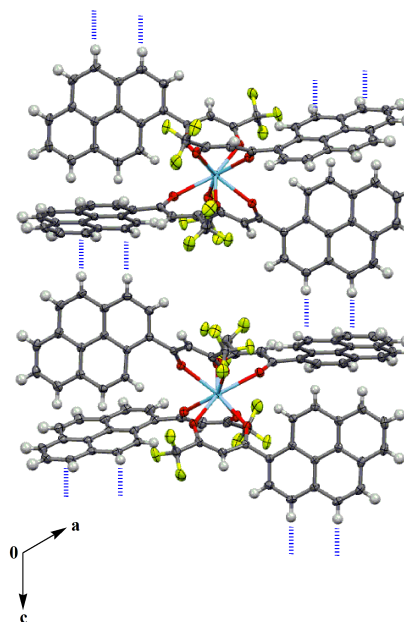


図2 ピレンランタン錯体の構造

通常ピレン部位はスタッキングによる濃度消光やエキサイマー形成が観測されるが、錯化によってモノマー蛍光しか発現できないよう制御が可能であることが判明した。

(2) 相互作用部位となる環状アミノ酸部位の合成とその構造特性評価を行った。以下のような三環系アミノ酸を合成、分子内で錯体合成時の条件に耐えるよう設計し、錯化したのちの開環し、水素結合できるようにした。ユニットの構造を図3に示す。

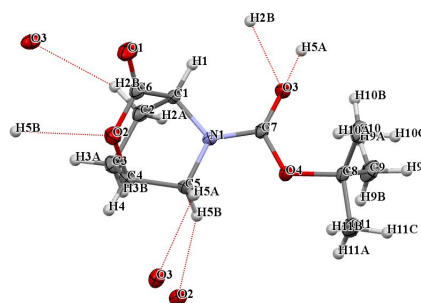


図3 環状アミノ酸ユニットの相互作用

開環せずとも、分子ユニット間の相互作用が確認でき、それらをペンダント部位に組み込み、錯化することでスタッキングのみの相互作用存在時とは配向制御が期待される。

現在のところ、本ユニットとその類縁構造アミノ酸のペンダント部位への修飾を行っている。

分子の高度な整列配向制御による電気伝導特性を極めて向上させうる新規電気デバイス有機無機ハイブリッド材料として使用出来る。また、希少重金属含有化合物ではなく、デバイスとして数 μm レベルの薄膜としての用途で用いることより、その高効率特性から見ても使用量が極めて少なく済むために新しい機能性環境対応材料としてもその利用価値は高いと思われる。

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 5件)

森口哲次, 江上辰也, 柘植顕彦, Synthesis and molecular structure of 4,9,4,9-tetra-tert-butyl-1,6,1,6-tetramethoxy-2,5-dioxo[3.3]-metabiphenilophane, *Journal of Crystallography*, **2014**, 査読有、695701, 6pages (2014年)

<http://dx.doi.org/10.1155/2014/695701>

森口哲次, Suvraha Krishnamurthy, 新井徹, 柘植顕彦, Synthesis and Molecular Structure of Chiral (2*S*,5*S*) tert-Butyl 3-Oxo-2-oxa-5-azabicyclo[2.2.2]octane-5-carboxylate, *Journal of Crystallography*, **2014**, 査読有、150796, 7pages (2014年)

<http://dx.doi.org/10.1155/2014/150796>

森口哲次, 与座健二, 柘植顕彦, Synthesis, Characterization and Crystal Structure of Pyridinium Tetrakis{1-trifluoromethyl-3-(1'-pyreno)-

1,3-propanedionato}lanthanate(III)

Complex, *J. Crystallography*, 2014, 査読有、271238, 6 pages. (2014年)

<http://dx.doi.org/10.1155/2014/271238>

森口哲次, 永松修一, 岡内辰夫, 柘植顕彦, 高嶋授, 早瀬修二, Molecular Structure and Crystal Packing of n-Type Semiconducting Material 3,3-(1,4-Phenylene)bis{2-(4-trifluoromethyl)phenyl}acrylonitrile, *J. Crystallography*, 2014, 査読有、10.1155, 5pages (2014年)

<http://dx.doi.org/10.1155/2014/257249>

森口哲次, Suvratha Kurishnamurthy, 新井徹, 松本大輔, 荒木孝司, 柘植顕彦, 西野憲和, Synthesis and Molecular Structure of tert-Butyl 3-oxo-2-oxa-5-azabicyclo[2.2.2]octane-5-carboxylate, *J. Crystallography*, 査読有、2014, 10.1155, 6pages.(2014年)

<http://dx.doi.org/10.1155/2014/645079>

[学会発表](計 10件)

森口哲次, 西澤悠生, 柘植顕彦, 岡内辰夫, 永松修一, 高嶋渉, Stable hole transfer twisted polynuclear heteroaromatics, 20th. International conference on photochemical conversion and solar energy storage (IPS-20), 27 July -4 August 2014, Berlin Germany, 査読有.

木登直弥, 森口哲次, 荒木孝司, 柘植顕彦, クマリン骨格を有するゲル化剤の合成とその発光ゲル化剤としての特性, 日本化学会第94春季年会, 名古屋大学, 2014年3月30日, 愛知県名古屋市

岩本拓也, 森口哲次, 荒木孝司, 柘植顕彦, 長鎖アルキル基を有するシクロファン類の合成とそのロタキサン構造の特性評価, 日本化学会第94春季年会, 名古屋大学, 2014年3月27日, 愛知県名古屋市

藤原統道, 森口哲次, 荒木孝司, 柘植顕彦, 架橋部に水素結合部位を有するシクロファン類の合成とそれらのゲル化特性, 日本化学会第94春季年会, 名古屋大学, 2014年3月27日, 愛知県名古屋市

森口哲次, Novel highly twisted

polynuclear heteroaromatics (PHAs), 44th
IUPAC world chemistry congress, 11-16
August 2013, Istanbul Turkey, 査読有.
小田晶美、森口哲次、荒木孝司、柘植
顕彦、無機物表面に親和性を有する強
赤色発光Eu錯体の合成と評価、日本
化学会第93春季年会、立命館大学、
2013年3月25日、滋賀県草津市
西澤悠生、山下哲央、森口哲次、荒木
孝司、柘植顕彦、ピレン骨格を母体
とする縮環芳香族化合物への置換基導
入とその特性、日本化学会第93春季
年会、立命館大学、2013年3月24日、
滋賀県草津市
池田脩、森口哲次、荒木孝司、柘植
顕彦、赤色発光型ユーロピウム錯体を用
いたゲル化剤の開発、日本化学会第9
3春季年会、立命館大学、2013年3
月24日、滋賀県草津市
隈元康太、森口哲次、荒木孝司、柘植
顕彦、ジケトン体を基本骨格とする
配位子のゲル化挙動に関する研究、日
本化学会第93春季年会、立命館大学、
2013年3月23日、滋賀県草津市
田浦裕樹、森口哲次、荒木孝司、柘植
顕彦、亜鉛ポルフィリンの配位を利用
したピリジノファンの動的特性制御、
日本化学会第93春季年会、立命館大
学、2013年3月23日、滋賀県草津市

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森口 哲次 (MORIGUCHI, Tetsuji)
九州工業大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号： 40243985