

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 23 日現在

機関番号：22604

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655036

研究課題名(和文)反芳香環の特性を活用した両極性有機半導体の開発

研究課題名(英文)Development of ambipolar organic semiconductor using properties of antiaromatic ring

研究代表者

西長 亨(Nishinaga, Tohru)

首都大学東京・理工学研究科・准教授

研究者番号：30281108

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：バランスよく高い移動度を示す両極性有機半導体の実現は難しく、その報告例極僅かに限られている。本研究では、従来の設計指針であるドナーアクセプター構造とは異なり、平面のCOT環をもつ環状オリゴチオフェン4量体を基本のユニットとし、この反芳香環のもつ狭いHOMO-LUMOギャップを活用した高性能の両極性有機半導体を開発することに成功した。

研究成果の概要(英文)：It is difficult to realize an ambipolar organic semiconductor with high and balanced mobility and only a few example of such semiconductors have been reported. In this work, unlike the conventional donor-acceptor structure, we succeeded in the development of a novel ambipolar semiconductor based on cyclic tetrathiophene having narrow HOMO-LUMO gap derived from antiaromatic planar COT ring.

研究分野：基礎化学

科研費の分科・細目：有機化学

キーワード：反芳香族性 有機半導体 トランジスタ

1. 研究開始当初の背景

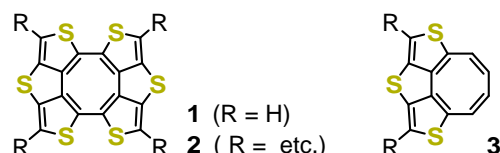
近年、電界効果トランジスタ (FET) の活性層に用いる有機半導体の開発が活発に行われている。その中で、ホールを輸送する p 型の半導体については、高い移動度を示す高性能の有機低分子化合物が数多く報告されているのに対し、電子を輸送する高性能の n 型の半導体の例は少ない。さらに、無機半導体と異なり、分子設計により HOMO と LUMO の両方のレベルの制御が可能であることが有機半導体の重要な特徴の一つであり、この性質を利用して、単一の活性層で p 型および n 型の両方の性質を示す両極性有機半導体の設計・合成も検討されている。このような両極性トランジスタは、論理回路作成において鍵となる重要な素子であり、バランスよく高い移動度を示す両極性半導体の実現には大きな期待が寄せられている。しかしながら、大気安定性の高い金や炭素をソースおよびドレイン電極に用いる場合、HOMO および LUMO の精密な制御が分子設計に要求され、そのような半導体の実現は容易ではない。そのためこれまでに報告されている高性能の両極性有機半導体は極僅かに限られている。

一方我々は、硫黄で架橋した環状オリゴチオフェン 4 量体 **1** が、中央の平面シクロオクタテトラエン (COT) 環の反芳香族性により、狭い HOMO - LUMO ギャップを有することを明らかにした [J. Am. Chem. Soc. **2010**, *132*, 1066.]. この **1** は、嵩高い置換基を用いることなく平面構造を実現することが可能であり、結晶構造解析から スタックすることも明らかにしている。このような背景のもと本研究では、平面の COT 環をもつ環状オリゴチオフェン 4 量体を基本のユニットとし、この反芳香環のもつ狭い HOMO-LUMO ギャップを活用した高性能の両極性有機半導体の開発を試みた。また、縮環させるチオフェンの数を減らした場合の、中央の 8 員環の反芳香族性に及ぼす影響も検討し、両極性半導体の可能性についても調査した。

2. 研究の目的

大気安定性の高い金や炭素をソースおよびドレイン電極に用い、単一分子で両極性 FET を実現するための必須の条件として、金や炭素の仕事関数に近く、かつ HOMO-LUMO ギャップの狭い分子を設計する必要がある。一般に HOMO-LUMO ギャップを狭くするために、分子内に電子ドナー性のユニットとアクセプター性のユニットを組み合わせるといった手法がとられる。これに対し我々は、従来の機能材料の設計指針にとられない反芳香環の活用を検討することにした。具体的には、ヒュッケル則における反芳香族化合物の代表である 8 電子系のシクロオクタテトラエン (COT) 環を用いる。一般にこの COT 環は非平面構造をとるため、全く反芳香族性を示さず、また環反転の活性

化エネルギーも低いことから平面構造をとっても系全体の不安定化の度合いはかなり小さい。しかしながら、これまでの我々の研究において、この COT 環に平面構造を強制させた場合、磁氣的尺度に基づく大きな反芳香族性が発現し、それに応じて系全体の安定性を維持しつつ狭い HOMO-LUMO ギャップが実現できることを見いだした。本研究では、これらの成果をさらに発展させ、報告例が非常に少ない高性能の両極性有機半導体を開発することを目的に、化合物群 **2** および **3** を設計・合成した。



3. 研究の方法

本研究では、従来の分子設計の概念とは全く異なる反芳香環の活用を含むので、導入する置換基が HOMO および LUMO レベルに与える影響について事前に予測し、合成する標的分子を選別することが望まれる。米国の T. J. Marks らの研究 [J. Am. Chem. Soc. **2009**, *131*, 5586.] で、理論計算 (B3LYP/6-31G(d)) から見積もられる HOMO および LUMO レベルが、それぞれ -5.60 eV 以上および -2.90 eV 以下の場合、両極性の半導体特性を示す可能性があるということが明らかにされている。このことを念頭に置き研究開発は以下の手順で行った。

1 に種々の置換基を導入した誘導体について、この範囲に入る化合物をあらかじめ理論計算で予想し、標的分子を絞り込む。

これまでの研究で確立してきた合成手法をもとに標的分子を合成し、吸収スペクトルおよび酸化還元電位の測定により、新規に合成した化合物群の HOMO および LUMO のレベルを随時見積もり、両極性の FET 特性が期待できる範囲内に実際に HOMO および LUMO のレベルが収まっているかを確認する。

X 線結晶構造解析によりパッキング構造の変化を追跡し、高い移動度が期待できるような重なりをもつ構造が実現できているかを検証する。

薄膜および単結晶状態で FET 素子を作成し、FET 特性の変化を検討する。

各段階での結果を随時フィードバックさせて分子設計に反映させる。

なお、FET 素子の作成と評価は共同研究者である東海大学の功刀教授に依頼した。

4. 研究成果

理論計算 (B3LYP/6-31G(d)) の結果、**2** については、シリルエチニル基およびシリルビニル基を持つ誘導体が有望であることが示された。実際にこれらの誘導体をいくつか合

成したが、その中で TIPS エチニル体が安定で、結晶構造解析が可能な単結晶を与えた。そのパッキング構造は、チオフェン環同士がスタックをしている一次元構造であった(図1)。

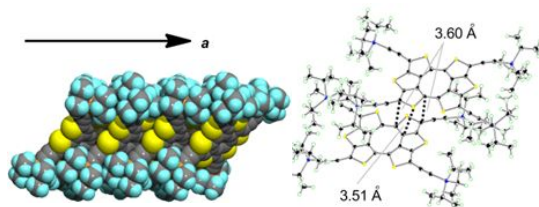


図1 . 2(R = -≡-TIPS)のパッキング構造

THF 中、2(R = -≡-TIPS)は青紫色の溶液となり、吸収末端は 780nm 共役系が広がることにより吸収が長波長シフトした。次に CV を測定したところ、一段階の酸化波と二段階の還元波が観測された。Bao らの研究グループは、両性半導体特性を発現させるためには、CV 測定から見積もられる HOMO レベルが -5.60V 以上、LUMO レベルが -3.15V 以下が必要であると報告している。2(R = -≡-TIPS)はその酸化還元電位から、両性半導体特性を示すことが期待された。

実際に 2(R = -≡-TIPS)の単結晶について、トップコンタクト型の素子を作製し、FET 性能を評価した。その結果、期待通り両性挙動を示し、ホール移動度が $0.40 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、電子移動度が $0.18 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ であった(図2)。この値はこれまで報告されている両性有機半導体の中でも、高い移動度もつ分子であることを明らかにした。

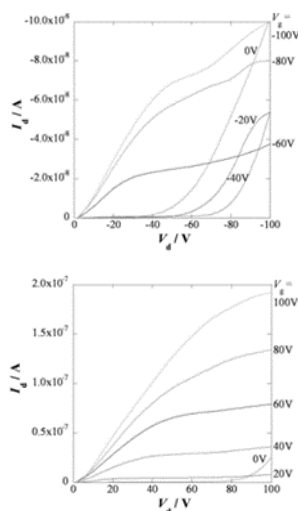


図2 . 2(R = -≡-TIPS)の単結晶 FET の出力特性

一方、3 の合成は、ジチエノチオフェンの TMS 体をジリチオ化し、スクシンアルデヒドを反応させ環を形成、*t*-BuOK 存在下にてマーティンスルフラン試薬を用いた脱水反応により合成した。X 線構造解析の結果、この結晶構造は 2 分子が対となるヘリングボーン型

のパッキング構造をとっていた。このことより、COT 環内の角度は D_{4h} 対称の COT (135°) とほぼ同じ角度 ($132.6^\circ - 137.8^\circ$) であり、歪みの少ない平面構造を有する事が確認された。これらの結果から、3(R=H)は FET に適さないパッキングであることが分かったが、チオフェン環のプロトンが COT 環上に存在し、その常磁性環電流による反遮蔽効果を受ける事が示唆された。実際に固体の NMR を測定したところ、NMR の低磁場シフトが観測された。しかしながら、その実測値は理論的な予測より小さくなく、反芳香族性に伴う常磁性環電流の空間分布の理論予測が不十分であることを示した。このように、3 の系では、両極性半導体の開発という観点からみれば、今後のさらなる誘導体合成が必要になるが、反芳香族性に由来する磁氣的性質のより再現性の高い理論を構築する上で、貴重なデータを与えることができた。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 10 件)

1. Masahiko Iyoda, Keita Tanaka, Hideyuki Shimizu, Masashi Hasegawa, Tohru Nishinaga, Tomohiko Nishiuchi, Yoshihito Kunugi, Takayuki Ishida, Hiroyuki Otani, Hiroyasu Sato, Koji Inukai, Kazukuni Tahara, Yoshito Tobe, “Multifunctional -Expanded Macrocyclic Oligothiophene 6-Mers and Related Macrocyclic Oligomers” *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2389-2396. 査読有 DOI: 10.1021/ja4101744

2. Tohru Nishinaga, Takuya Kageyama, Masahide Koizumi, Kyoko Ando, Masayoshi Takase, Masahiko Iyoda “Effect of Substituents on the Structure, Stability, and π -Dimerization of Dithienylpyrrole Radical Cations” *J. Org. Chem.*, **2013**, *78*, 9205-9213. 査読有 DOI: 10.1021/jo401453s

3. Kazunari Aita, Takeshi Ohmae, Masayoshi Takase, Kotohiro Nomura, Hideaki Kimura, Tohru Nishinaga “Dithieno[3,4-b:3',4'-d]thiophene-Annulated Antiaromatic Planar Cyclooctatetraene with Olefinic Protons” *Org. Lett.*, **2013**, *15*, 3522-3525. 査読有 DOI: 10.1021/o1401125f

4. Masayoshi Takase, Ayumi Inabe, Yuki Sugawara, Wataru Fujita, Tohru Nishinaga, Kotohiro Nomura “Donor-Acceptor Segregated Paracyclophanes Composed of Naphthobipyrrole and Stacked Fluoroarenes” *Org. Lett.*, **2013**, *15*, 3202-3205.

査読有 DOI: 10.1021/ol400882q

5. Masayoshi Takase, Tomoyuki Narita, Wataru Fujita, Motoko S. Asano, Tohru Nishinaga, Hiroaki Benten, Kenji Yoza, Klaus Müllen "Pyrrole-Fused Azacoronene Family: The Influence of Replacement with Dialkoxybenzenes on the Optical and Electronic Properties in Neutral and Oxidized States"

J. Am. Chem. Soc. **2013**, *135*, 8031-8040.

査読有 DOI: 10.1021/ja402371f

6. Tohru Nishinaga, Takeshi Ohmae, Kazunari Aita, Masayoshi Takase, Masahiko Iyoda, Tatsuya Arai, Yoshihito Kunugi "Antiaromatic Planar Cyclooctatetraene: a Strategy for Developing Ambipolar Semiconductors for Field Effect Transistors"

Chem. Commun., **2013**, *49*, 5354 - 5356.

査読有 DOI: 10.1039/C3CC41764F

7. Masaki Tateno, Masayoshi Takase, Masahiko Iyoda, Koichi Komatsu, Tohru Nishinaga "Steric Control in the -Dimerization of Oligothiophene Radical Cations Annelated with Bicyclo[2.2.2]octene Units"

Chem. Eur. J., **2013**, *19*, 5457-5467.

査読有 DOI: 10.1002/chem.201204332

8. Tomohiko Nishiuchi, Keita Tanaka, Yoshiyuki Kuwatani, Jooyoung Sung, Tohru Nishinaga, Dongho Kim, Masahiko Iyoda "Solvent-induced Crystalline State Emission and Multichromism of a Bent -Surface System Composed of Dibenzocyclooctatetraene Units"

Chem. Eur. J., **2013**, *19*, 4110-4116.

査読有 DOI: 10.1002/chem.201203952

9. Hideo Enozawa, Takeshi Takahashi, Tohru Nishinaga, Tadashi Kato, Masashi Hasegawa, Masahiko Iyoda "Self-Assembly, Chromic Properties, and Nanostructure Formation of Tetrathiafulvalene-fused Dodecahydro[18]annulenes"

Bull. Chem. Soc. Jpn., **2012**, *85*, 1120-1137.

査読有 DOI: 10.1246/bcsj.20120135

10. Tomoo Nakazawa, Takeshi Ohmae, Masahiro Fujimuro, Masahiko Ito, Tohru Nishinaga, Masahiko Iyoda "Syntheses, Molecular Structures, and Antiviral Activities of 1- and 2-(20-deoxy-D-ribofuranosyl)cyclohepta[d][1,2,3]triazol-6(1H)-ones and 1-(20-deoxy-D-ribofuranosyl)cyclohepta[b]pyrrol-8(1H)-one"

Tetrahedron, **2012**, *68*, 5368-5374.

査読有 DOI: 10.1016/j.tet.2012.04.109

〔学会発表〕(計22件)

1. 中所亮輔, 相田一成, 高瀬雅祥, 野村琴広, 西長 亨 "反芳香族COT環を持つ環状テトラチオフェンのオリゴマー化" 日本化学会第94春季年会、2014年03月27日、名古屋

2. 高瀬雅祥, 成田智幸, 藤田 涉, 西長 亨, 野村琴広 "非局在型ピラジカル構造を有するピロール縮環アザコロネンの合成と物性" 日本化学会第94春季年会、2014年03月27日、名古屋

3. 影山拓哉, 高瀬雅祥, 野村琴広, 西長 亨 "ダイマーを利用したチオフェンピロール混合オリゴマーの酸化種における集積体の構築" 日本化学会第94春季年会、2014年03月28日、名古屋

4. 西長 亨 "新奇オリゴチオフェン類の設計・合成と機能化" (招待講演) 第7回有機電子系シンポジウム、2013年12月14日、高崎

5. 影山拓哉, 高瀬雅祥, 野村琴広, 西長 亨 "チオフェンピロール混合オリゴマーのダイマー形成制御" 第40回有機典型元素化学討論会、2013年12月5日、東大阪

6. 菅原由紀, 高瀬雅祥, 西長 亨, 野村琴広 "スタックしたフルオロアレーンを持つドナー・アクセプター分離型オリゴマーの合成" 第40回有機典型元素化学討論会、2013年12月6日、東大阪

7. Tohru Nishinaga "Self-Association and its Steric Control of Cationic Oligothiophenes" (招待講演) 2013 ACS National Meeting、2013年9月10日、インディアナポリス(米国)

8. 影山拓哉, 高瀬雅祥, 野村琴広, 西長 亨 "ジチエニルピロール誘導体における一電子酸化種の安定性と自己会合挙動" 第24回基礎有機化学討論会、2013年9月6日、東京

9. 菅原由紀, 高瀬雅祥, 西長 亨, 野村琴広 "スタックしたフルオロアレーン部位を有するドナー・アクセプター分離型 共役オリゴマーの合成と物性" 第24回基礎有機化学討論会、2013年9月6日、東京

10. 高瀬雅祥, 吉田尚史, 成田智幸, 西長 亨, 伊與田正彦 "ピロールを用いた芳香族求核置換反応を鍵とする機能性分子の合成と物性" 第24回基礎有機化学討論会、2013年9月5日、東京

11. Tohru Nishinaga, Kazunari Aita, Takeshi Ohmae, Masayoshi Takase, Kotohiro Nomura, Hideaki Kimura
“Dithieno[3,4-b:3',4'-d]thiophene-annulated antiaromatic planar cyclooctatetraene with olefinic protons”
15th International Symposium on Novel Aromatic Compounds、2013年8月1日、台北(台湾)

12. Yuki Sugawara, Ayumi Inabe, Masayoshi Takase, Tohru Nishinaga, Kotohiro Nomura
“Conjugated oligomer with donor-acceptor segregation composed of naphthobipyrrole and stacked fluoroarenes”
15th International Symposium on Novel Aromatic Compounds、2013年8月1日、台北(台湾)

13. Takuya Kageyama, Masahide Koizumi, Masayoshi Takase, Kotohiro Nomura, Tohru Nishinaga
“Effect of substituents on the structure, stability, and π -dimerization of dithienylpyrrole radical cations”
15th International Symposium on Novel Aromatic Compounds、2013年7月30日、台北(台湾)

14. Masayoshi Takase, Tomoyuki Narita, Tohru Nishinaga, Klaus Müllen
“Pyrrole-fused azacoronenes: synthesis and optical and electronic properties in neutral and oxidized states”
15th International Symposium on Novel Aromatic Compounds、2013年7月30日、台北(台湾)

15. Tohru Nishinaga “Self-Association and its Steric Control of Cationic Oligothiophenes” (招待講演)
2013 Physical Organic Chemistry Gordon Research Conference、2013年6月25日、プリマス(米国)

16. 影山拓哉, 小泉匡秀, 高瀬雅祥, 野村琴広, 西長 亨
“チオフェンピロール混合オリゴマーのラジカルカチオン種のダイマー形成”
日本化学会第93春季年会、2013年03月22日、草津

17. Tohru Nishinaga “Self-Association and its Steric Control of Cationic Oligothiophenes toward Construction of Conducting Supramolecular Wires”
International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials (招待講演)
2012年10月21日、プリズベン(豪国)

18. 舘野将輝, 高瀬雅祥, 小松鉦一, 伊与田正彦, 西長 亨
“オリゴチオフェン ラジカルカチオンのダイマー形成に関する実

験・理論的研究” 第23回基礎有機討論会、2012年09月19日、京都

19. 影山拓哉, 采女俊介, 高瀬雅祥, 野村琴広, 西長 亨
“アリアル縮環チオフェンピロール混合オリゴマーのジカチオン種のピラジカル性”
第23回基礎有機討論会、2012年09月19日、京都

20. Tohru Nishinaga “Self-Association and its Steric Control of Cationic Oligothiophenes”
The 21st IUPAC International Conference on Physical Organic Chemistry、2012年09月09日~13日、ダラム(英国)

21. Masaki Tateno, Masayoshi Takase, Kotohiro Nomura, Tohru Nishinaga
“Properties of SAMs and Gold-nanoparticle of Oligothiophenes Annelated with Bicyclo[2.2.2]octen Units”
The 6th International Conference on Gold Science、2012年09月05日、東京

22. Takuya. Kageyama, Syunsuke Uneme, Masayoshi Takase, Kotohiro Nomura, Tohru Nishinaga
“Effect of benzo-annulation on the biradical character of thiophene-pyrrole oligomer dication”
10th International Conference on Heteroatom Chemistry、2012年05月20日、京都

〔図書〕(計1件)

1. 伊与田正彦, 佐藤総一, 西長亨, 三島正規
“基礎から学ぶ有機化学” 朝倉書店、2013年、182ページ

〔その他〕

ホームページ等

首都大学東京 有機化学研究室

<http://www.comp.tmu.ac.jp/tmuorg/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西長 亨 (NISHINAGA TOHRU)

首都大学東京・理工学研究科・准教授

研究者番号: 30281108