

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 17 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25288033

研究課題名(和文)局在型ビラジカルの高密度配列化による低電圧駆動有機半導体の創製

研究課題名(英文)Development of the Low-Voltage Organic Semiconductors by High-Density Assembly of the Localized Biradical

研究代表者

伊藤 繁和 (Ito, Shigekazu)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：00312538

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,300,000円

研究成果の概要(和文)：リン複素環一重項ビラジカル：1,3-ジホスファシクロブタン-2,4-ジイルの高い電子供与性を活かし、低電圧で駆動する有機半導体の創製を目指した。まず、リン上にアリールメチル基を導入した幾つかの大気安定な誘導体がp型FETとして機能することを見出した。続いて、芳香族求核置換反応およびアラインを用いる合成プロセスによってリン上に直接アリール基が導入されたビラジカルを合成し、それらもp型半導体として機能した。半導体特性を示す大きな要因となっているラジカル電子が局在化している様子を実験的に証明することに成功した。一方、視認性の高いフッ化水素の検知物質として有用であることも併せて見出された。

研究成果の概要(英文)：1,3-Diphosphacyclobutane-2,4-diyl of P-heterocyclic single biradical can work as a highly electron-donating chromophore. In this study we attempted developing novel organic semiconductors that can work under the low threshold voltage based on the electron-donating open-shell singlet structure. Several air-stable 1,3-diphosphacyclobutanes bearing P-arylmethyl structure functioned as the p-type field-effect transistor (FET). Subsequently we synthesized 1,3-diphosphacyclobutanes bearing P-aryl moiety via the nucleophilic aromatic substitution and the aryne process, and such P-arylated 1,3-diphosphacyclobutanes showed the p-type semiconductor characteristics. The radicallic electrons that would allow the hole transfer were successfully visualized by analyzing the X-ray diffraction data. In addition to the semiconductor functionality, 1,3-diphosphacyclobutane-2,4-diyl bearing the electron-donating aryl substituent can be utilized for visual detection of hydrogen fluoride.

研究分野：物理有機化学

キーワード：有機半導体 複素環化学

1. 研究開始当初の背景

空气中で安定なリン複素環ピラジカルである1,3-ジホスファシクロブタン-2,4-ジイル構造を複数個、種々のスペーサーを用いて共有結合連結した「オリゴ(ピラジカル)」について検討を行い、ピラジカルユニット間に発現する空間相互作用について解析し、一電子酸化した状態で相互作用に由来する特徴的な光物性が現れること等を見出していた。この知見を踏まえて、ピラジカルを活用して新たな有機エレクトロニクス材料を開発する研究に着手し、その第一段階として、固体状態で大気中極めて安定な誘導体を用い、有機FETデバイスを塗布法によって作成し、半導体特性の評価を行った。その結果、移動度は低かったものの、しきい値電圧が極めて小さいという特徴的なp型トランジスタ挙動を示した。このトランジスタ特性の発現の要因の一つとして、分子に含まれるベンジル基の芳香環が結晶状態でオフセットスタッキングを基本とする整然とした分子配列を形成することが考えられた。低いしきい値電圧については、特異な一重項開殻状態による低い電子移動バリアや、導入している置換基が電極とフィットしていること等が要因として考えられた。

2. 研究の目的

大気中安定なリン複素環ピラジカルを用いることによって低電圧駆動性を示す個性的な有機半導体デバイスの開発を目指し、局在型リン複素環ピラジカル骨格にパイ電子系置換基を組み合わせた分子の設計・合成と、その構造および基本物性の解析を目的とした。まず、i) 固体状態で高い密度の分子重なりを形成するピラジカル誘導体の設計・合成と検証を行い、ii) 半導体特性の発現に関わる分子構造および分子集合状態に関する詳細な実験および計算科学的解析を進め、iii) しきい値電圧が小さい有機トランジスタの作成とその物性について検討し、大きな省エネ化のみならず、生体調和デバイスや核スピンエレクトロニクス等への応用が期待できる、全く新しいタイプの有機半導体材料の創製を目標とした。

3. 研究の方法

1) 芳香族求核置換反応、クロスカップリング反応、および一電子移動プロセスを用いた手法によって局在型リン複素環ピラジカル骨格にパイ電子共役系平面ユニットを組み入れた分子を合成してその構造を解析し、分子配列に関する基盤的知見を得る。

2) パイ共役系による大きな電子摂動をピラジカル部位の光物性変化を溶液および固体状態において分析する。

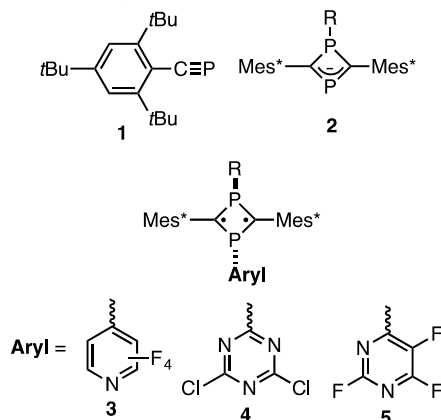
3) 電界効果トランジスタを主体として有機半導体素子の作成と評価を行う。こうして得られた結果をもとに、安定ですぐれた低電圧駆動性を示す局在型ピラジカル半導体の開

発指針を深化させ、さらに実用につながる知見を得る。

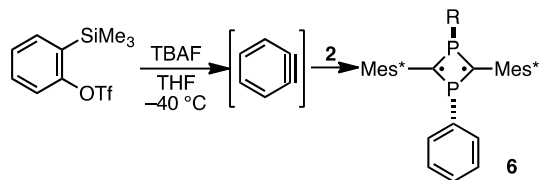
4. 研究成果

(1) 芳香族置換基の直接導入法の開拓

リン複素環ピラジカル：1,3-ジホスファシクロブタン-2,4-ジイルのリン上に芳香族置換基を導入すると顕著に物性が変化し、望む物性・機能性を発現させることが容易になる。まず、ホスファアルキン1から誘導した4員環アニオン性求核試薬2 ($Mes^* = 2,4,6-tBu_3C_6H_2$) の芳香族求核置換 (S_NAr) 反応を検討した。その結果、ペルフルオロピリジン、トリクロロトリアジン、クロロトリフルオロピリミジンが効率よく2と反応し、対応する生成物3-5を与えることを見出した。さらに、3-5には変換可能なハロゲンが含まれており、引き続き S_NAr 反応またはパラジウム触媒を用いた根岸カップリング反応によって種々の置換基導入が可能であり、それに対応して様々に物性を変化させることが可能となった。

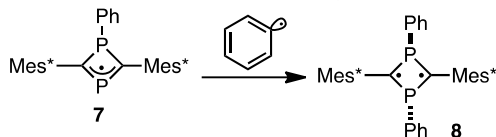


上記の S_NAr 反応では導入できる置換基が電子不足性の芳香環に限られる。そのため、もともと電子供与性が高く、p型半導体として機能するリン複素環ピラジカル特性向上のためには S_NAr 反応は必ずしも理想的なプロセスとはなっていない。そこで、2に反応させる試薬として、高反応性のアラインを用いることとした。アラインの発生条件および反応条件を種々検討したところ、下に示すスキームによって比較的電子供与性の芳香環を直接導入した7などを合成できることを見出した。



直接芳香環を導入する手法として、ラジカル過程を用いるプロセスも有効であることを見出した。例えば、ホスファアルキン1とフェニルリチウムによって調製した環状アニオンを一電子酸化して得られるモノラジ

カル7に対して、系中で発生したフェニルラジカルが反応することでリン上に芳香環を二つ導入した8を合成できる。



(2) 複素環ピラジカルの電子密度分布解析

1,3-ジホスファシクロブタン-2,4-ジイルの開殻一重項状態に関する詳細な情報を得るために、単結晶X線回折データに基づいて実験的に電子密度分布の解析を試みた。図1は8の単結晶を用いて得られた解析結果の一例で、分子を構成することによって元の原子軌道からの電子密度の変化を示している。ベンゼン環においては、1.5重結合の形成による密度増大エリア(青)と、それに伴うp軌道電子の減少エリア(赤)が確認できる。4員環部分に着目すると、ピラジカル電子の存在による電子密度増大のエリアが明確に現れていることがわかる。この他に、結合臨界点などが実験的に求められ(図2) DFT計算に基づくAIM解析とほぼ一致した。同様な解析結果は、リン上に異なる置換基を導入した9においても得られた。

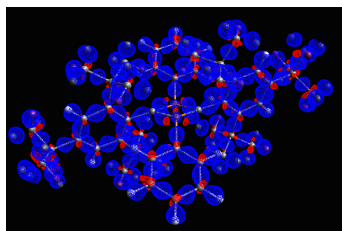


図1

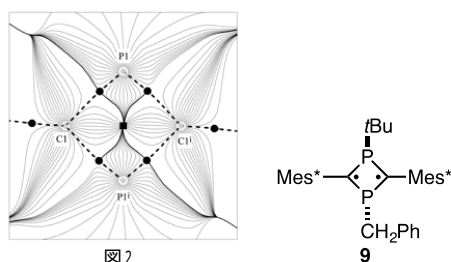


図2

(3) 複素環ピラジカルの半導体特性

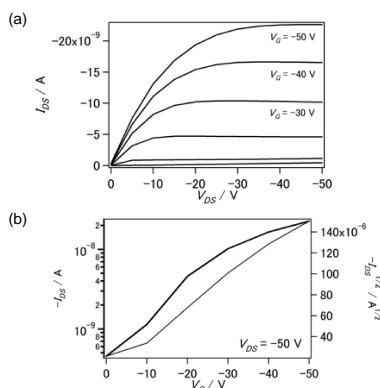
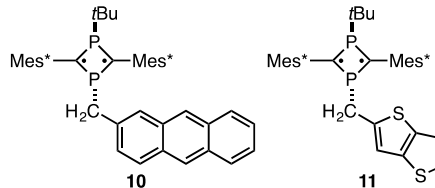


図3

図3は化合物9の溶液を用いたドロップキャスト法で作成したFET素子の出力特性(a)と伝達特性(b)を示す。移動度とオンオフ比は低い($\mu_h = 1.67 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, on/off = 70)ものの、しきい値電圧は開殻性を反映して小さい値($V_{th} = -0.1 \text{ V}$)を示した。この結果を踏まえて、リン上にアリールメチル基を導入した誘導体を合成し、FET特性を検討したところ、アントラセンを含む10とチエノチオフェンを含む11において9と同じようなp型半導体特性が観測された。さらに、ピラジカルユニットを二つ連結した誘導体にも、弱いながらFET応答を示す構造が見出された。



続いて、リンに直接アリール基が連結した誘導体について検討したところ、9-11よりも性能は低いものの、12と13がp型半導体特性を示した。図4に示した、12の固体状態でのイオン化ポテンシャルからは、ペンタセンと類似した電子供与性が観測されている。

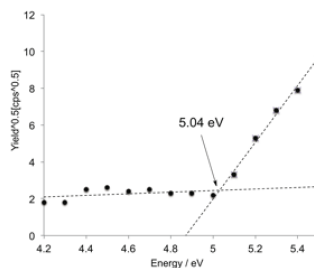
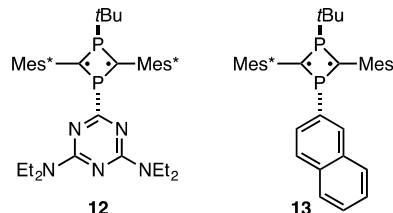


図4

FET特性を示したピラジカル誘導体について、結晶構造をもとにしてホール移動経路の解析を試みた。その結果、多くの誘導体においてペンタセンなどのアセンと類似したホール移動経路のパターンが形成されている可能性が示唆された。その一方、数は少ないながらもアセン類とは違いの大きいホール移動経路パターンを形成する誘導体も見出された。

(4) フッ化水素センシング

例えば14のような、リン原子に電子供与性のアリール基を直接導入したピラジカル誘導体に対して、アミンが配位した状態のフッ化水素を作用させると、二つのリン上位

置選択的にフッ化水素が導入された **15** が得られることを見出した。図5に示すようにフッ化水素の付加に伴って顕著な色調変化が観測され、その理由は分子軌道によって明確に説明できる。**15**に塩基を作用させると、導入されたフッ化水素を脱離させることができるので、視認性の高いフッ化水素センシング材料などとして活用できる可能性が期待できる。

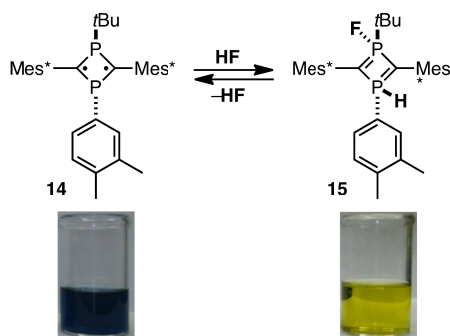


図5

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)

S. Ito, Y. Ueta, T. T. T. Ngo, M. Kobayashi, D. Hashizume, J.-i. Nishida, Y. Yamashita, K. Mikami, Direct Arylations for Study of the Air-Stable P-Heterocyclic Biradical: From Wide Electronic Tuning to Characterization of the Localized Radicalic Electrons, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, **135**, 17610–17616 (2013).

S. Ito, S. Okabe, Y. Ueta, K. Mikami, Formation of phosphanoxy-substituted phosphalkenes via sterically promoted cleavage of the PQP diphosphene bond, *Chem. Commun.*, 査読有, **50**, 9204–9206 (2014).

S. Ito, Y. Ueta, Y. Torihata, K. Mikami, The Air-Stable P-Heterocyclic Biradical for OFET Devices, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 査読無, **190**, 854–857 (2015).

Y. Ueta, K. Mikami, S. Ito, “Chemical Detection of Hydrogen Fluoride by the Phosphorus Congener of Cyclobutane-1,3-diyl,” *Inorg. Chem.*, 査読有, **54**, 8778–8785 (2015).

Y. Ueta, K. Mikami, S. Ito, “Access to Air-Stable 1,3-Diphosphacyclobutane-2,4-diyls by an Arylation Reaction with Arynes,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, **55**, 7525–7529 (2016).

[学会発表](計12件)

S. Ito, T. T. T. Ngo, Y. Ueta, K. Mikami, Effects of P-Aryl Moiety on 1,3-Diphosphacyclobutane-2,4-diyl, 15th Asian Chemical Congress, 2013年8月20日、シンガポール(シンガポール)

植田恭弘、三上幸一、伊藤繁和、直接アリアル化を機軸とするリン複素環ピラジカ

ルの物性制御、第24回基礎有機化学討論会、1B13、2013年9月5日、学習院大学(東京都)

S. Ito, Y. Ueta, T. T. T. Ngo, K. Mikami, Crystal Engineering and Spin Control of the Air-Stable Localized Biradical, PB-55, The 8th International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia, 2013年11月26日、大阪国際会議場(大阪府)

鳥羽田雄志、三上幸一、伊藤繁和、アリアルメチル基を導入したリン複素環ピラジカルの分子配列制御とFET特性、日本化学会第94春季年会、1A6-17、2014年3月27日、名古屋大学(愛知県)

植田恭弘、三上幸一、伊藤繁和、アラインを用いた芳香環直結型リン複素環ピラジカルの合成および物性、日本化学会第94春季年会、4A7-42、2014年3月30日、名古屋大学(愛知県)

S. Ito, Y. Ueta, Y. Torihata, K. Mikami, The Air-Stable P-Heterocyclic Singlet Biradical for OFET Devices, The 20th International Conference on Phosphorus Chemistry (ICPC2014), #102、2014年6月29日、ダブリン(アイルランド)

Y. Ueta, K. Mikami, S. Ito, Synthesis of Directly Arylated P-Heterocyclic Biradicals by S_NAr and Aryne Reactions, The 20th International Conference on Phosphorus Chemistry (ICPC2014), #212、2014年7月1日、ダブリン(アイルランド)

植田恭弘、三上幸一、伊藤繁和、ピリミジンを直接導入した局在型リン複素環ピラジカルの合成と性質、第25回基礎有機化学討論会、1P133、2014年9月7日、東北大学(宮城県)

植田恭弘、三上幸一、伊藤繁和、開殻リン複素環構造によるHF捕捉、日本化学会第95春季年会、2G1-39、2015年3月27日、日本大学理工学部(千葉県)

S. Ito, Y. Ueta, K. Mikami, Detection of HF by the Open-Shell P-Heterocyclic System, 2015環太平洋国際化学会議(PACIFICHEM2015)、2015年12月16日、ホノルル(ハワイ)

Y. Ueta, K. Mikami, S. Ito, Functionalization of the Stable P-Heterocyclic Open-Shell Unit by the Direct Arylation, 2015環太平洋国際化学会議(PACIFICHEM2015)、2015年12月18日、ホノルル(ハワイ)

植田恭弘、三上幸一、伊藤繁和、開殻一重項チエノホスホール誘導体の設計と合成、日本化学会第96春季年会、1H4-35、2016年3月24日、同志社大学(京都府)

[その他]

プレスリリース:

<http://www.titech.ac.jp/news/2016/035115.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊藤 繁和 (ITO SHIGEKAZU)
東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号：00312538

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし