

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 26 日現在

機関番号：12102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620158

研究課題名(和文) PAH-遷移金属ハイブリッド化合物を基盤とする新電子材料開発

研究課題名(英文) Development of New Electronic Materials Based on PAH-Transition Metal Hybrid Compounds

研究代表者

淵辺 耕平 (FUCHIBE, Kohei)

筑波大学・数理物質系・准教授

研究者番号：10348493

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：フッ素が置換した多環式芳香族炭化水素(ピンポイントフッ素化PAH)の合成法を開発した。この手法は1,1-ジフルオロアレンおよび1,1-ジフルオロアルケンを出発物質とし、フッ素原子が導入された位置を厳密に制御できる。合成したピンポイントフッ素化PAHは有機溶媒に溶けやすく、その一部は実際にP型の半導体特性を示した。ピンポイントフッ素化PAHは、プリンタブルな有機電子デバイスを開発する上で、有望な有機半導体の新カテゴリーである。

研究成果の概要(英文)：Synthetic method for the regioselectively fluorinated polycyclic aromatic hydrocarbons (pinpoint-fluorinated PAHs) was developed. 1,1-Difluoroallenes and 1,1-difluoroalkenes were used as starting materials and the positions for the fluorine-introduction were perfectly controlled. The synthesized pinpoint-fluorinated PAHs were soluble in organic solvents and some pinpoint-fluorinated PAHs exhibited P-type semiconducting behavior. The pinpoint-fluorinated PAHs are a new category of organic semiconductors that can be used for printable organic electronic devices.

研究分野：有機合成化学

キーワード：多環式芳香族炭化水素 半導体 フッ素 プリントブル 触媒 スタッキング H-F相互作用 フルオロアルケン

### 1. 研究開始当初の背景

半導体は、今日の高度情報化社会を支える基盤材料である。古くはシリコンを中心とした無機系化合物が用いられてきたが、無機系半導体は移動度が高いという利点を有する反面、製造コストが高く重いなどの問題があった。

最近では、これらの問題を解決する有機系半導体の開発が盛んである。代表的な有機系半導体として多環式芳香族炭化水素 (PAH, Polycyclic Aromatic Hydrocarbon) が知られている。PAH は、その幾何的な構造に応じてアセン (直線状)、フェナセン (ジグザグ状)、ヘリセン (らせん状) などに分類される。中でもペンタセン ([5]アセン、図 1a) は、すでに有機 EL として実用化もされている。

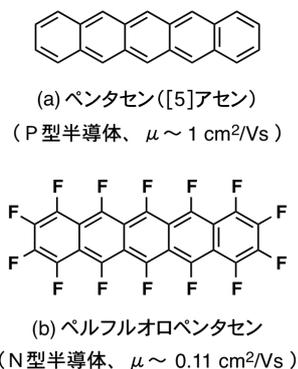


図 1. 半導体特性を示す多環式芳香族炭化水素の例

有機系半導体は無機系半導体に比べて移動度  $\mu$  が低いことが問題であり、これまで置換基導入によるパッキング様式の制御や、単結晶型デバイスの作成などの努力によって高移動度が達成されてきた。しかしこれらの成功例は個別的なものであり、今後半導体の重要性が益々高まることを考えると、その新しいカテゴリーの創出が必須となっていた。

### 2. 研究の目的

本研究課題では、次世代につながる半導体の新カテゴリー創出を目的として、次の二つの目標を策定した。

- (1) PAH およびピンポイントフッ素化 PAH の選択的・高効率合成法の確立
- (2) PAH およびピンポイントフッ素化 PAH を基盤とする  $\pi$  共役系材料の半導体特性の解明

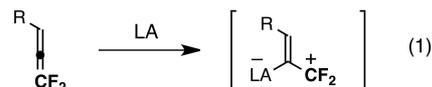
### 3. 研究の方法

- (1) ピンポイントフッ素化 PAH の選択的・高効率合成法の確立

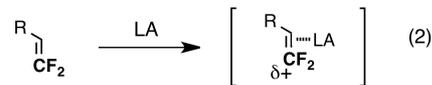
ペルフルオロペンタセン (図 1b) に代表される、フッ素により多置換された PAH は、N 型半導体の一つのカテゴリーとしてすでに知られている<sup>1)</sup>。一方、フッ素により位置選択的にモノ置換した PAH (ピンポイントフッ

素化 PAH) は、後述するように特異な電荷分布 (電子密度の偏り) を有するなど、フッ素多置換 PAH とは異なる性質を示す、新しいカテゴリーになると考えた。しかし、(i) PAH 骨格の構築と (ii) フッ素置換基の位置選択的導入の両方の困難から、ピンポイントフッ素化 PAH の合成法は全く進展していなかった。

研究代表者らは、1,1-ジフルオロアレンや 1,1-ジフルオロアルケン等フッ素置換アルケンにルイス酸を作用させ、フッ素置換基により安定化されたカルボカチオン中心または関連中間体を発生させることを考えた (求電子的活性化、式 1,2、図 2)。これらを Friedel-Crafts 型の環化反応に供することで、ピンポイントフッ素化 PAH を合成できると期待した。



1,1-ジフルオロアレン



1,1-ジフルオロアルケン

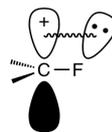


図 2. フッ素置換基の  $\alpha$ -カチオン安定化効果

- (2) 合成した  $\pi$  共役系材料の半導体特性の解明と関連する諸検討

合成したピンポイントフッ素化 PAH をプリンタブルな半導体材料として利用することを視野に入れ、その有機溶媒への溶解度を測定することとした。また、結晶状態におけるパッキング等の構造解明も行うこととした。さらに、ピンポイントフッ素化 PAH および遷移金属との  $\pi$  錯体形成により得られると予想されるハイブリッド型  $\pi$  共役系材料について、FET 法による移動度測定を行い、その半導体特性を解明することとした。

### 4. 研究成果

- (1) ピンポイントフッ素化 PAH の合成

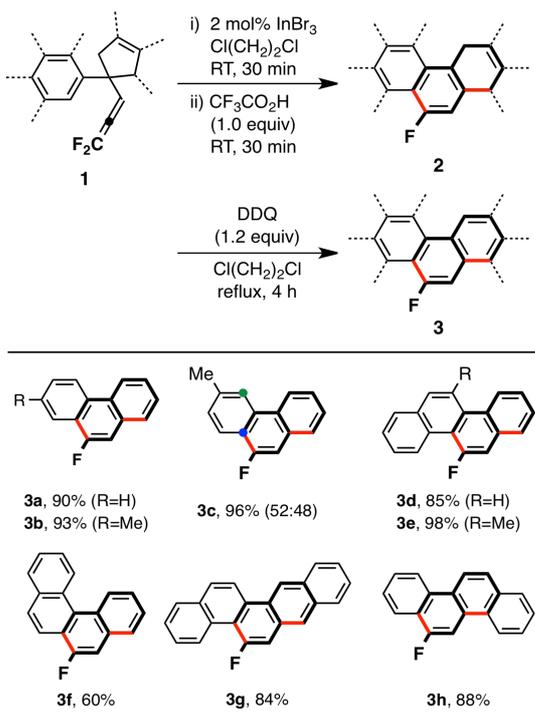
- ① 1,1-ジフルオロアレンの求電子的活性化とドミノ環化

研究代表者らが開発した手法を用いて、シクロペンテン部位を有する 1,1-ジフルオロアレンを調製した<sup>2)</sup>。1,1-ジフルオロアレンの求電子的活性化を実現するため種々検討を行った結果、1,1-ジフルオロアレン **1a-h** に対して塩化メチレン中、触媒量の臭化インジウムを作用させると、シクロペンテン部位の環拡大 (1,2-転位) を伴って期待した環化反応が進行し (ドミノ反応)、ジヒドロフルオロオナフタレン **2a-h** が収率良く得られることを見出した (表 1)。**2a-h** を単離することなく 2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-*p*-ベンゾキノン (DDQ) で脱水素することで (ワンポット反応)、ピンポイントフッ素化 PAH **3a-h**

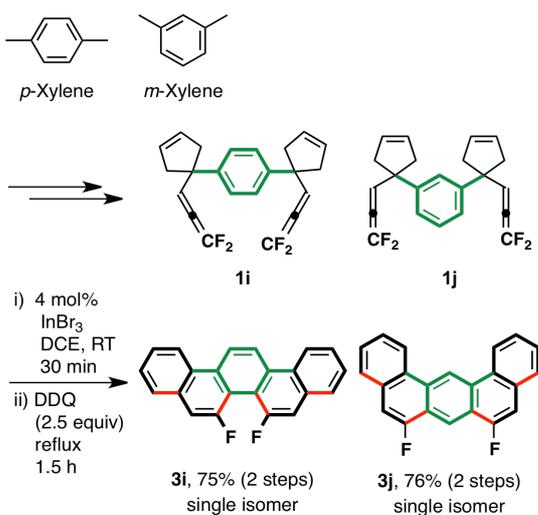
を収率 60–98%で得た。この手法は、ドミノ形式の採用により一度の操作で二つの環構築を行える、効率の良いピンポイントフッ素化 PAH 合成法である。

このドミノ型ピンポイントフッ素化 PAH 合成法を、タンデム形式へと展開することもできた (スキーム 1)。入手容易な *p*-および *m*-キシレンを用いて調製できるビス (ジフルオロアレン) **1i,j** から、対応するピンポイントフッ素化 PAH **3i,j** をそれぞれ収率 75%、76%で得た。

表 1. 1,1-ジフルオロアレンの求電子的活性化と触媒的ドミノ環化: ピンポイントフッ素化PAHの選択的合成



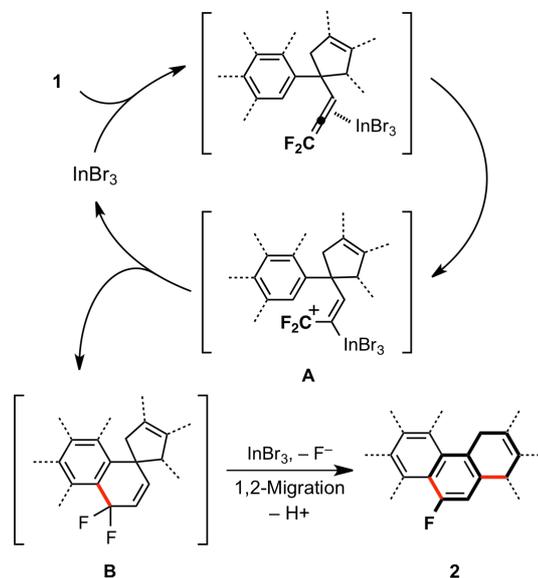
RT = room temperature.  
DDQ = 2,3-dichloro-5,6-dicyano-*p*-benzoquinone.



スキーム 1. 1,1-ジフルオロアレンのタンデム環化

本反応の推定反応機構をスキーム 2 に示す。臭化インジウムにジフルオロアレン **1** の電子豊

富な内部アルケンが  $\pi$  配位し、アリル型の  $\text{CF}_2$  カチオン中間体 **A** が生成する。中間体 **A** は、分子内 Friedel–Crafts 型環化により中間体 **B** を与え、これと同時に、臭化インジウムを再生する。中間体 **B** からのフッ化物イオンの脱離と続く 1,2-転位 (環拡大) – 脱プロトンにより、ジヒドロフルオロナフタレン中間体 **2** が生成する。



スキーム 2. 推定反応機構: 1,1-ジフルオロアレンのドミノ環化–環拡大

1,1-ジフルオロアレンはこれまで全く利用されることがなかった新規合成中間体であり、その環化反応の反応機構の解明は重要である。そこで鍵中間体 **A** の構造について、密度汎関数法による理論計算を行った (図 3)。簡略化した **A'** の構造を、6-31G\* を基底関数として最適化したところ、フッ素置換基の  $\alpha$  炭素 ( $\text{C}^\alpha$ ) は +0.68 という大きな正の電荷を有しており、 $\alpha$  炭素周りの結合角の和は  $359.4^\circ$  でほぼ完全な平面構造をとっていた。すなわち、フッ素置換基の  $\alpha$  炭素は典型的なカルボカチオンと見なせる。興味深いことに、二面角  $\text{F}^1\text{-C}^\alpha\text{-C}^\beta\text{-C}^\gamma$  は  $85.8^\circ$  であり、 $\text{CF}_2$  カチオンの空の  $p$  軌道は、隣接する炭素–炭素二重結合とほぼ直交している。さらに、結合角  $\text{In-C}^\beta\text{-C}^\alpha$  は  $98.3^\circ$  と、 $\text{sp}^2$  混成炭素から予想される  $120^\circ$  に比べて直角に近い値を示した。これらの

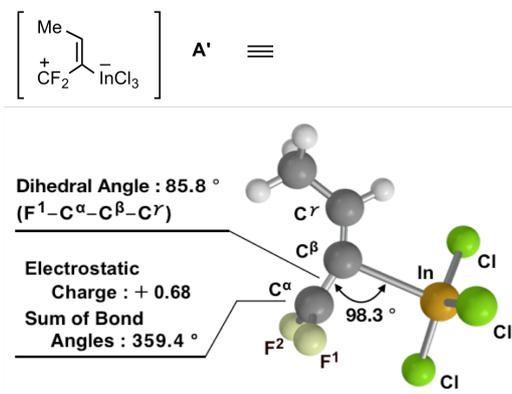


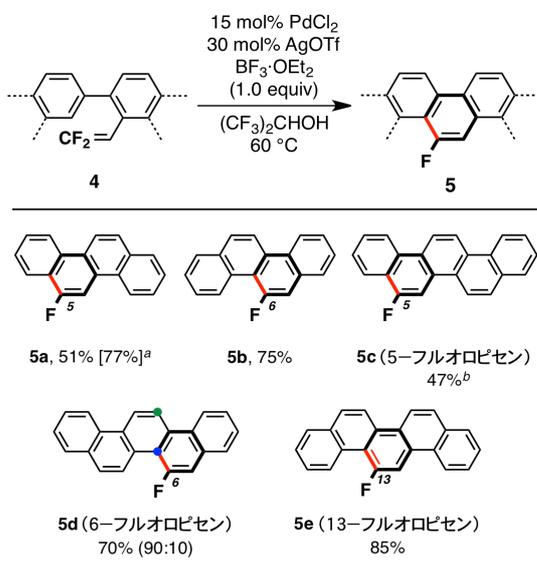
図 3. 鍵中間体の構造 (B3LYP/6-31G\* for C, H, Cl, F and LANL2DZ for In)

結果から、CF<sub>2</sub>カチオンは炭素-炭素二重結合との共役ではなく、むしろ隣接する炭素-インジウムσ結合との超共役による安定化を受けていると考えている。

② 1,1-ジフルオロアルケンの求電子的活性化と環化

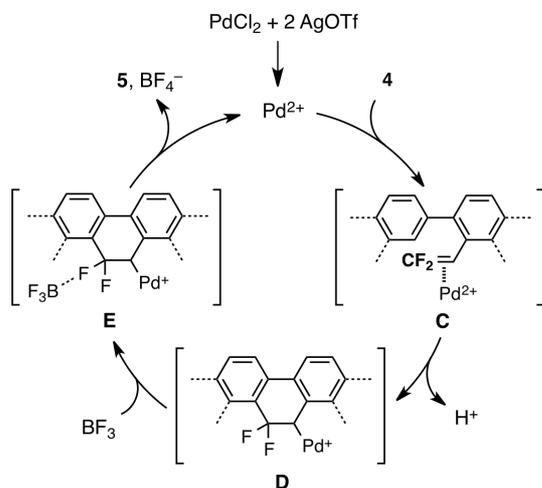
研究代表者らは、1,1-ジフルオロアルケン **4a-e** に対し、等モル量の三フッ化ホウ素-エーテル錯体存在下、触媒量の塩化パラジウム(II)と銀塩から調製したカチオン性パラジウム(II)種を作用させると、分子内芳香環による CF<sub>2</sub>炭素上での置換反応が進行すること、またこれにより、一連のピンポイントフッ素化フェナセン **5a-e** を収率 47-85% で合成できることを明らかとした (表 2)。

表 2. 1,1-ジフルオロアルケンの求電子的活性化と触媒的環化: ピンポイントフッ素化フェナセンの選択的合成



a: <sup>19</sup>F NMR yield is shown in square brackets.  
b: 25 mol% PdCl<sub>2</sub>, 50 mol% AgNTf<sub>2</sub>.

本反応の推定反応機構をスキーム 3 に示す。系内で生じたカチオン性パラジウム種にジフルオロアルケン **4** がπ配位し、中間体 **C** が生成



スキーム 3. 推定反応機構: 1,1-ジフルオロアルケンの環化

する。分子内 Friedel-Crafts 型環化 (CF<sub>2</sub>炭素上での置換) により、中間体 **D** が生じる。三フッ化ホウ素によるフッ化物イオンの引き抜き (中間体 **E** からのテトラフルオロホウ酸イオンの脱離) により生成物 **5** が生成すると同時に、カチオン性パラジウム種が再生する。

(2) ピンポイントフッ素化 PAH の溶解度測定

フッ素置換基は、強い電子求引性誘起効果や電子供与性共鳴効果等の電子的効果を有する。このため、ピンポイントフッ素化 PAH のπ共役系には特異な電荷の分布が生じる (図 4)。このような電子密度の偏りに、フッ素の立体的な小ささも考え併せると、合成したピンポイントフッ素化 PAH は、フッ素非置換体に比べて分子の「形状」をほとんど変えることなく、高い溶解性を発現するものと期待できる。溶解性は、プリンタブルな有機電子デバイスを実現する上で極めて重要である。

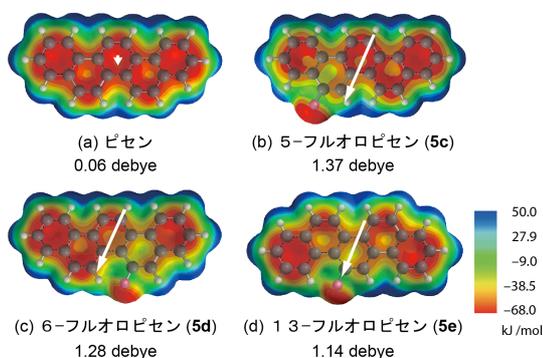


図 4. ピンポイントフッ素化PAH(ピセン, [5]フェナセン)の静電ポテンシャルマップと双極子モーメント (B3LYP/6-31G\*)

得られたピンポイントフッ素化ピセン ([5]フェナセン) **5c-e** について、紫外可視吸収スペクトルから THF への溶解度を求めた (図 5)。その結果、予想した通り **5c-e** はフッ素非置換ピセンに比べて最大で 25 倍の溶解度を示すことが分かった。

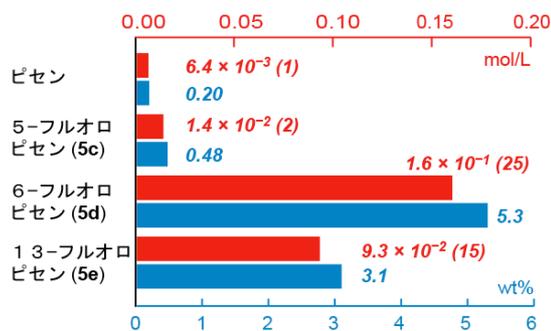


図 5. フッ素非置換ピセン (参考) およびピンポイントフッ素化ピセンの THF への溶解度

(3) ピンポイントフッ素化 PAH の結晶構造

単結晶 X線結晶構造解析により、6-フルオロピセン **5d** および 13-フルオロピセン **5e** の分子構造およびパッキング構造を解明した。

### ① 分子構造

分子の平面性は、有機化合物の半導体特性の発現に重要な要素となる。図 6 に、6-フルオロピセン **5d** (a) および 13-フルオロピセン **5e** (b) の分子構造を示す。いずれの分子においてもフェナセン骨格の平面性が保たれていることがわかる。これらの結果は、既知の可溶化[7]フェナセン (c) が、分子に導入された多数の *tert*-ブチル基により大きくゆがめられていることと対照的であり<sup>3)</sup>、立体的に小さなフッ素置換基が、分子の構造を変えることなく溶解度を向上させていることを確認できた。

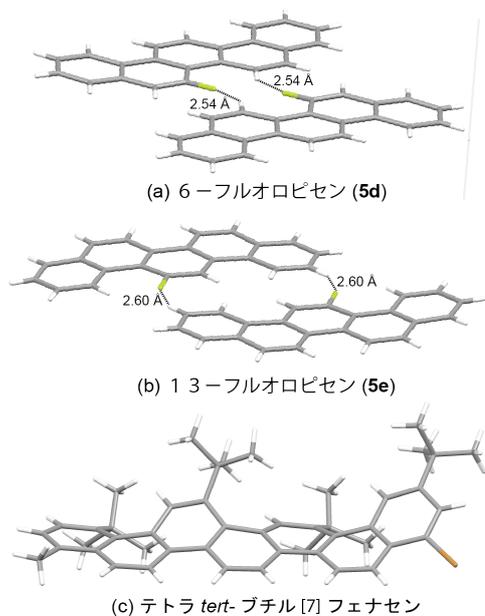


図 6. ピンポイントフッ素化ピセン**5d,e**および可溶化[7]フェナセン (参考) の分子構造

### ② パッキング構造

6-フルオロピセン **5d** および 13-フルオロピセン **5e** は、その結晶構造中において C-H...F 相互作用を介した二量体構造をとることを明らかとした。すなわち図 6a,b に示すように、**5d** および **5e** はその分子短軸方向にたがいに向かい合った二量体を形成しており、図中 H...F 原子間距離はそれぞれ 2.54 Å および 2.60 Å であった。水素およびフッ素の van der Waals 半径の和は 2.67 Å であり、これらの間には結合性相互作用があるものと考えられる。

さらに **5d** および **5e** は、上記の二量体を一つの単位として  $\pi$ - $\pi$  スタッキング構造をとることも明らかとした (parallel displaced  $\pi$ - $\pi$  stacking、図 7)。**5d** および **5e** の面間距離はそれぞれ 3.34 Å および 3.22 Å であり、これらの値は  $\pi$  共役系間にスタッキングがあることを示す。一般に  $\pi$ - $\pi$  スタッキングは、キャリア伝導に重要な役割を果たすことが知られている。このようなスタッキング構造は、フッ素非置換ピセンには見られない。

### (4) ピンポイントフッ素化 PAH の半導体特性解明：移動度測定

ピンポイントフッ素化 PAH と遷移金属の錯形成は生成物の不安定性のため困難であっ

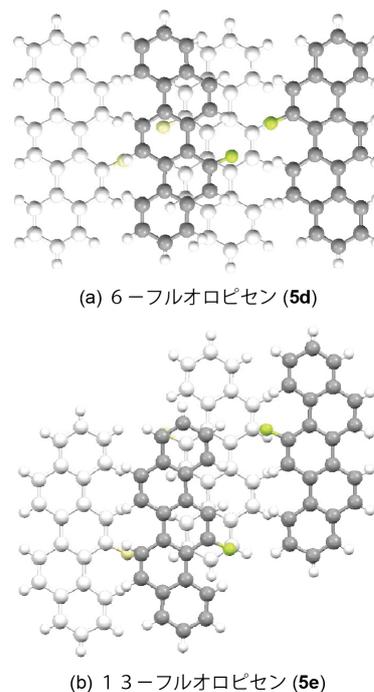


図 7. ピンポイントフッ素化フェナセン**5d,e**のスタッキング構造 (面間距離: **5d** 3.34 Å; **5e** 3.22 Å) の分子構造

たが、研究代表者らはピンポイントフッ素化 PAH そのものが有機半導体として動作することを明らかとした<sup>4)</sup>。これまで、ペルフルオロペンタセン等多数のフッ素により置換した PAH の半導体特性 (N 型) は知られていたが、ピンポイントフッ素化 PAH のそれはほとんど研究がなされてこなかった。

まず、真空蒸着法により膜形成した 13-フルオロピセン **5e** の移動度を、アジレントテクノロジー社製半導体デバイスアナライザ B1500A を用いて、FET 法により測定した (図 8a)。その結果、**5e** は P 型の半導体特性を示し、その移動

#### (a) 真空蒸着法

##### デバイス構造

構成:

トップコンタクト-ボトムゲート  
ソース電極・ドレイン電極: Au

基板,ゲート絶縁体:

Si/SiO<sub>2</sub>(オクチルトリクロロシラン  
OTS 処理済み)

チャンネル長, チャンネル幅: 50  $\mu$ m, 1 mm

##### F-PAH (**5e**) 蒸着条件

基板温度: 25 °C

圧力: 10<sup>-4</sup> Pa

蒸着速度: 0.1 Å/s

膜厚: 70 nm

##### 半導体特性

移動度:

6.6 × 10<sup>-2</sup> cm<sup>2</sup>/Vs, < 5 × 10<sup>-3</sup> Pa

極性: P 型

図 8. ピンポイントフッ素化ピセン**5e**の移動度測定の概略 (次ページに続く)

## (b) スピンキャストリング法

### デバイス構造

#### 構成:

トップコンタクト-ボトムゲート

ソース電極・ドレイン電極: Au

基板, ゲート絶縁体:

Si/SiO<sub>2</sub> (オクチルトリクロロシラン  
OTS 処理済み)

チャンネル長, チャンネル幅: 50 μm, 1 mm

F-PAH (**5e**) キャスティング条件

雰囲気: N<sub>2</sub>

溶媒: トルエン

半導体特性

移動度:

$1.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $< 5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$

極性: P 型

図 8. ピンポイントフッ素化ピセン**5e**の移動度測定のご概略

度  $\mu$  は  $6.6 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  であった。また、溶媒としてトルエンを用い、スピンキャストリング法により膜形成した **5e** の移動度も測定した (図 8b)。この場合、**5e** の移動度  $\mu$  は  $1.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  であった。後者の結果は、ピンポイントフッ素化フェナセンがプリンタブルな有機半導体として利用できることを直接的に示している。

## (5) 結語

フッ素置換アルケンの求電子的活性化を鍵として、位置選択的にフッ素がモノ置換した PAH (ピンポイントフッ素化 PAH) の選択的・高効率合成法を確立した。合成したピンポイントフッ素化 PAH の溶解度やパッキング構造、半導体特性を解明し、これらがプリンタブルな新規有機半導体材料として有望であることを明らかにした。

### <引用文献>

- 1) Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Kobayashi, M.; Gao, Y.; Fukai, Y.; Inoue, Y.; Sato, F.; Tokito, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8138–8140.
- 2) Oh, K.; Fuchibe, K.; Ichikawa, J. *Synthesis* **2011**, 881–886.
- 3) Mallory, F. B.; Mallory, C. W.; Regan, C. K.; Aspden, R. J.; Ricks, A. B.; Racowski, J. M.; Nash, A. I.; Gibbons, A. V.; Carroll, P. J.; Bohlen, J. M. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 2040–2045.
- 4) Ichikawa, J.; Yamamoto, K. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 2014136700 A 20140728, 2014.

### 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 4 件)

- ① Fuchibe, K.; Morikawa, T.; Shigeno, K.; Fujita, T.; Ichikawa, J. "Pinpoint-Fluorinated Phenacenes: New Synthesis and Solubility Enhance-

ment Strategies," *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1126–1129 (査読有).

DOI: 10.1021/ol503759d

- ② Fuchibe, K.; Bando, M.; Takayama, R.; Ichikawa, J. "Organocatalytic, Difluorocarbene-Based S-Difluoromethylation of Thiocarbonyl Compounds," *J. Fluorine Chem.* **2015**, *171*, 133–138 (査読有).

DOI: 10.1016/j.jfluchem.2014.08.013

- ③ Fuchibe, K.; Mayumi, Y.; Yokota, M.; Aihara, H.; Ichikawa, J. "Indium(III)-Catalyzed Cationic Cyclization of 1,1-Difluoroallenes: Regioselective Synthesis of 1-Fluoronaphthalenes," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2014**, *87*, 942–949 (査読有).

DOI: 10.1246/bcsj.20140128

- ④ Fuchibe, K.; Mayumi, Y.; Zhao, N.; Watanabe, S.; Yokota, M.; Ichikawa, J. "Domino Synthesis of Fluorine-Substituted PAHs: 1,1-Difluoroallenes as Synthetic Platforms," *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7825–7828 (査読有).

DOI: 10.1002/anie.201302740

[学会発表] (計 2 1 件)

- ① 宮崎智弘・三浦恵祐・涸辺耕平・市川淳士、「フルオロアルケンのカチオン環化を基盤とする置換アセン合成」、日本化学会第 95 春季年会、2015 年 3 月 27 日、日本大学船橋キャンパス(千葉県・船橋市)
- ② 重野健斗・涸辺耕平・藤田健志・市川淳士、「機能性材料を指向した高溶解性ピンポイントフッ素化フェナセンの合成」、第 37 回フッ素化学討論会、2014 年 10 月 30 日、大阪府立男女共同参画・青少年センター(大阪府・大阪市)
- ③ 涸辺耕平、Kohei Fuchibe, 「1,1-Difluoroallenes as Synthetic Platforms: Preparation and Domino Reactions」、ICOMC2014 仙台プレシンポジウム、2014 年 7 月 11 日、東北大学親山キャンパス(宮城県・仙台市)

[図書] (計 3 件)

- ① E. Aguilar, K. Fuchibe 他 15 名、Thieme、Web of Science Knowledge Updates 2014/2、2014 年、492 pp. 217–231
- ② 足達健二、涸辺耕平、他 47 名、三共出版、フッ素化学入門 2015、2015 年、367 pp. 104–107, 128–133, 182–186, 199–207
- ③ 檜山爲次郎、今本恒雄、田中健編、涸辺耕平 他、有機合成実験法ハンドブック、丸善、2015 年、印刷中

[その他]

ホームページ:

<http://www.chem.tsukuba.ac.jp/junji/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

涸辺 耕平 (FUCHIBE, Kohei)  
筑波大学・数理物質系・准教授  
研究者番号: 10348493