

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 20 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620029

研究課題名(和文)高電荷輸送能を有する共役系高分子の新設計と合成

研究課題名(英文)New Design and Synthesis of Conjugated Polymer with High Charge Mobility

研究代表者

寺尾 潤(Terao, Jun)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：00322173

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では共役分子ワイヤの電荷移動度の向上を目指し、複数の共役鎖が束ねられた構造を持つ二次元共役シート状ポリマーの合成を目的として、まずその基本構造である「日」の字型分子の精密合成を検討した。環化反応における種々の条件検討の結果、目的分子ではなくデヒドロベンゾ[20]アヌレン構造を持つ分子の生成が¹H NMR測定により示唆された。この知見を基に、新規デヒドロベンゾ[20]アヌレン誘導体の合成に成功した、それらの物性測定を行った。

研究成果の概要(英文)：Electrically conductive conjugated molecular wires are promising wiring elements in the field of molecular electronics; however, they suffer from major drawbacks such as low solubility, caused by interactions, and poor one-dimensional conductivity, caused by cross-talk between conjugated chains, as well as low rigidity and linearity. For these reasons, it is interesting to study insulated molecular wires, in which these conjugated polymers are covered with a protective sheath; this sheath limits interaction as well as leads to the enhancement of organic solubility and conductivity as compared with those of the corresponding uninsulated conjugated polymers.

研究分野：分子エレクトロニクス

キーワード：シクロデキストリン 分子ワイヤ 導電性高分子 メタロワイヤ ホストゲスト 分子配線 分子エレクトロニクス ナノデバイス

1. 研究開始当初の背景

これまでの半導体素子の材料開発を概観してみると、様々な半導体材料の新規参入を受け続けながらも、常にその中心にはシリコンが存在し続けている。一方、有機半導体材料は、デバイス特性では無機材料に比べて劣るものの、軽量、柔軟、安価などユニークな用途が拓ける。特に、共役高分子は、低分子有機物に比べて、塗布・インクジェットプロセスにも適応可能なことから、低コスト化が容易になると注目されている。しかし、半導体材料において最も重要な物性指標である電荷移動度がシリコン系材料と比較可能なレベルに達していないことが、高分子材料開発における最大の課題であり、高い電荷移動度を示す材料の開発が強く求められている。そこで、本研究では高分子の熱統計物理化学理論として提案され、現在も深化し続ける Flory-Huggins 理論の支配方程式を今一度見直し、室温電荷輸送に最適な構造設計指針を示す。

2. 研究の目的

軽量、フレキシブル、印刷可能など様々な特徴を有する高分子系半導体材料における最大の課題は、最も重要な物性指標である電荷移動度が無機材料と比較可能なレベルに達していないことである。その最善の解決策は、高分子共役鎖の主要な電荷輸送経路であるホッピング伝導をより高速なバンド伝導型(パリスティック輸送)へ導くことであり、その実現には電荷輸送における格子振動に伴う散乱を支配する斬新な構造設計が不可欠である。本提案では、共役分子軸のコンフィグレーションエントロピーの抑制による移動度の向上を目指し、熱的なゆらぎの抑制が困難な共役ポリマーを「引っ張る」・「固める」・「広げる」・「束ねる」という全く新しい構造設計により、室温下で電荷移動度 $10^2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を超える超分子型高分子系半導体材料の開発を目指す。

3. 研究の方法

これまでの半導体素子の材料開発を概観してみると、多種多様な半導体材料の新規参入を受け続けながらも、常にその中心にはシリコンが存在し続けている。一方、炭素からなる有機半導体材料は、無機材料に比べてデバイス特性に於いて大きく劣るが、軽量、安価、フレキシブル等ユニークな用途が拓ける。特に、共役ポリマーは、低分子有機物に比べて、低コストな塗布・インクジェットプロセスへの適応が可能である。しかし、半導体材料において最も重要な物性指標である電荷移動度がシリコン系材料と比較可能なレベルに達しないことが、高分子材料開発における最大の課題であり、高い電荷移動度を示す材料開発が強く求められている。

そこで、本研究では高分子の熱統計物理化学理論として提案され、現在も深化し続けている Flory-Huggins 理論の支配方程式を今一度見直し、室温電荷輸送に最適な構造設計指針

を示す。

共役ポリマーの電荷輸送能を高めるには、一般に π 共役平面(有効共役長)を拡張させ、アモルファス状態でポリマー鎖を規則正しく並べることで、共役鎖内と鎖間のホッピング伝導経路の効率を向上させる手法があるが、ペンタセンに代表される低分子化合物の結晶状態以上に秩序だったパッキング構造を形成させることは困難であり、高い電荷移動度の達成にはポリマー鎖内の伝導経路を効果的に利用する新たな方法論の提案が望まれる。我々は、 π 共役鎖を絶縁体で「包む」被覆型 π 共役ポリマーの合成を行い鎖内電荷移動経路の構築に成功したが、被覆を施しても長鎖の π 共役ポリマーにおいては、室温領域での共役鎖の熱的なゆらぎが無視できず、剛直な構造を有するカーボンナノチューブやグラフェンなどの電荷移動経路であるバンド伝導パスを構築することは出来ない。そこで、我々は「包む」手法に加え、包むだけでは完全に抑制できない熱的なゆらぎを逆手にとり、包んだ共役鎖をあえて「分断する」ことで、高分子の中で最大の分子内電荷移動度の達成に成功した。しかしながら、本法は共役鎖内ホッピング伝導を最大限に活用するため、電荷移動度はその上限である $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度で有り、シリコン半導体には遠く及ばない。

そこで、本研究提案では、熱的なゆらぎを押さえ込むことが困難な共役ポリマーを下図に示す「引っ張る」・「固める」・「広げる」・「束ねる」というチャレンジングな高分子構造設計を行い、斬新な合成手法により、室温下で電荷移動度 $>100 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を示す高分子系材料の開発を目指す。

引っ張る・・・分子鎖に熱運動のコヒーレンシーを付与するための新しい方法論として、(3)式に表現される共役分子鎖の弾性変形領域での力学的刺激を検討する。即ち、共役鎖の両端を「引っ張る」ことで、熱エネルギーを積極的に活用し、散乱を抑制させ、バンド伝導経路構築による電荷移動度の向上を目指す。本手法では如何にポリマー鎖を牽引するかが鍵となる。そこで、共役鎖を環状分子で被覆し、両端に嵩高いストッパー部位を導入する。次に、環状分子間に電子反発を誘起し、環状分子間とストッパー間の距離を増大させ、ポリマー鎖の両端を引っ張る。

固める・・・共役鎖を剛直な金属有機構造体(MOF)の中に埋め込み構造的に「固める」ことで、 S_p の抑制を試みる。その設計指針として、既存法である MOF 中にモノマーを導入し、続く重合により細孔内で高分子鎖を形成させる手法ではなく、有機配位子中に共役モノマー部位を導入し、MOF を形成させた後、重合反応を行い、MOF のフレーム中に共役鎖を形成させる。本手法では剛直な三次元的構造を介して柔軟な共役鎖を「固める」ため、 S_p の抑制が可能と期待される。

広げる・・・複数の共役鎖を集積させ「広げる」ことで、熱的揺らぎの抑制と有効共役長の拡張を目指す。その設計指針として、平面状に複数の共役鎖を並べ、グラフェンの様な二次元シート状ポリマーの合成を試みる。その合成戦略は、まず、王の字型の共役モノマーを合成し、中央部と上下の重合反応点を逐次的に分子間重合・脱保護・分子内重合反応を行い、合成を試みる。

束ねる・・・同様の手法を用いて、 π 共役鎖を平面状ではなく、上下に積層することにより、構造的に熱的揺らぎを軽減させると共に、共役面上に存在する分子軌道を介した伝導経路を「束ねる」ことで新しい電子状態を創ることが可能となり、大幅な電荷移動度の向上が期待できる。

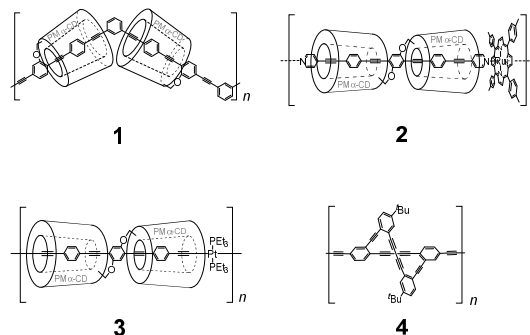
本研究によりシリコン半導体材料に匹敵する電荷移動度を示す高分子材料の構造設計指針が明らかとなれば、高価かつ高エネルギーを要する装置を利用することなく、安価な塗布・印刷プロセスにより電子デバイスの大量作製が可能となり、省エネルギー効果は絶大である。また、必要な元素は有機化合物の構成成分である炭素・水素・酸素が中心となり、希少元素は必要ないことから、原料コストが大幅に抑制され、産業と社会を変え得る革新的な半導体開発技術となる。

4. 研究成果

柔軟な構造である共役鎖をあえて規則正しく局在化させ、局在軌道の広がり及び軌道レベルを同程度にすることで、共役高分子の電荷移動における律速段階である分子内ホッピング伝導の効率を向上できるのではないかと考えた。これを実現するため、我々は、環状分子により被覆された共役鎖中にメタ接合部位やヘテロな共役構造を有する機能性分子、遷移金属錯体等を導入することにより、非局在化した軌道を規則的に分断し、電荷移動効率の向上と共役高分子の新たな機能性の発現を目指し検討を行った。以下に、その主要な研究成果を纏める。

メタ接合部位を導入したジグザグ型分子ワイヤ1を合成することにより、対応する直鎖の分子ワイヤに比べ分子内電荷移動度を大幅に上昇させることに成功している(総説:有機合成化学協会誌, 2015, 73, 1007)。次に、分子ワイヤの主鎖骨格中にd-ブロック元素を導入することで、含金属被覆型分子ワイヤの合成を行った。これらはd電子に由来する特異な光学・電気的物性のみならず、主鎖骨格を構成する配位結合によって、炭素共役系にはない機能性素子となることが期待される。即ち、被覆型共役分子に対して金属錯体との一次元的な錯化重合及び重合反応を行うことによって、被覆型分子ワイヤ2及び3を合成した。配位結合により連結した分子ワイヤ2の分子内電荷移動度は $0.22 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と算出され、類似の炭素共役系に匹敵する高い移動度を示した(*J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 1742)。この値は金属を介した一次元ワ

イヤ上の電荷移動度としてこれまでで最も高い値である。この理論的考察を大戸達彦博士(A01 班公募)との共同研究により行い、剛直で直線性の高いルテニウム-ピリジル結合間における効率的なホッピング伝導が鍵であることを明かとし、現在論文執筆中である。また2の伝導度の時間減衰から、キャリアであるラジカルカチオンは光励起後に1ミリ秒にも及ぶ長い寿命を有することが明らかとなった。これは金属錯体特有の性質として三重項が関与した結果であり、光照射によって生成するカチオンラジカルカチオンに加え、ルテニウムポルフィリンによって生成した非発光性の安定な三重項から、三重項・三重項消滅過程を経て熱的にラジカルカチオンが供給され続けたためと推察される。この長寿命化には被覆構造も必須であり、対応する非包接型の分子ワイヤでは寿命が大きく低下し、マイクロ秒オーダーの寿命を示した。これは固体中での分子間相互作用によって三重項の失活が生じたためであり、重元素と被覆構造の協同効果によって、長いキャリア寿命が達成されたと言える。さらに我々は、この被覆によって固体中でも保護されたこの三重項をキャリア種ではなく燐光発光として取り出すことで、固体燐光発光が困難な高分子材料が達成できるのではないかと着想した。期待通り、燐光ユニットである白金アセチリド部位を有する被覆型高分子3は、分子間相互作用の影響を強く受ける固体中でもオレンジ色の強い燐光発光が観測された(*J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 14714)。一方、非被覆型高分子では弱い蛍光発光のみが観測された。このことから、三重項励起状態が局在する共役鎖を三次元的に覆うことで、高密度に分子が密集する固体状態であっても失活を受けることなく燐光発光を可能にすることが示された。また、熱的異性化が容易なデヒドロ[20]アヌレンユニットの重合反応により、共役軸を柔軟な共役鎖で被覆した分子ワイヤ4の合成に成功した(*J. Org. Chem.*, 2015, 80, 8874)。軸不斉を有するねじれた構造の活性化障壁は 5.5 kcal/mol であることを倉重佑輝博士(A01 班公募)との共同研究により明らかとした。本分子ワイヤはセンサ材料または熱的に伝導性が変化する分子素子としての応用が期待される。



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)

“Rational Design for Rotaxane Synthesis via Intramolecular Slippage: Control of Activation Energy by Rigid Axle Length”
Hiroshi Masai, Jun Terao, Tetsuaki Fujihara, Yasushi Tsuji
Chem. Eur. J., 22, 6624-6630 (2016).

“Synthesis of Molecular Wires Strapped by π -Conjugated Side Chains: Integration of Dehydrobenzo[20]annulene Units”
Jun Terao, Masami Ohsawa, Hiroshi Masai, Yuki Kurashige, Tetsuya Fujihara, Yasushi Tsuji
J. Org. Chem., 80, 8874-8880 (2015).

“Effect of Mechanical Strain on Electric Conductance of Molecular Junctions”
Junichi Inatomi, Shintaro Fujii, Santiago Marques-Gonzalez, Hiroshi Masai, Yasushi Tsuji, Jun Terao, Manabu Kiguchi
J. Phys. Chem. C., 119, 19452-19457 (2015).

[1] ロタキサン構造を有する被覆型分子素子の合成と機能

寺尾 潤

有機合成化学協会誌, 73, 1007-1019 (2015).

「被覆型共役メタロワイヤの合成と新機能」
正井 宏, 寺尾 潤, 藤原 哲晶, 辻 康之
化学工業, 66, 565-570 (2015).

「被覆型白金アセチリドポリマーの固体燐光発光」

正井 宏, 辻 康之, 寺尾 潤

光アライアンス, 25(6), 5-9(2015).

“Enhancement of Phosphorescence and Unimolecular Behavior in the Solid State by Perfect Insulation of Platinum-Acetylide Polymers”

Hiroshi Masai, Jun Terao, Satoshi Makuta, Yasuhiro Tachibana, Tetsuaki Fujihara, Yasushi Tsuji
J. Am. Chem. Soc., 136, 14714-14717 (2014).

“Synthesis of an Organic-Soluble π -Conjugated [3]-Rotaxane via Rotating Glucopyranose Units in Permethylylated β -Cyclodextrin”

Jun Terao, Yohei Konoshima, Akitoshi Matono, Hiroshi Masai, Tetsuaki Fujihara, and Yasushi Tsuji
Beilstein J. Org. Chem., 10, 2800-2808

(2014).

“New Synthetic Methods of π -Conjugated Inclusion Complexes with High Conductivity”

Jun Terao, Yasushi Tsuji
J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem., 80, 165-175 (2014).

“Insulated π -Conjugated Metallopolymers”

Hiroshi Masai, Jun Terao, Yasushi Tsuji
Tetrahedron Lett., 55, 4035-4043 (2014).

“Encapsulation by Cyclic Porphyrin Dimers using Various Interaction Modes”

Jun Terao, Yusuke Chiba, Tetsuaki Fujihara, Yasushi Tsuji
Chem. Lett., 43, 1374-1376 (2014).

“Synthesis and Redox Response of Insulated Molecular Wire Elongated through Iron-Terpyridine Coordination Bonds”

Jun Terao, Takuro Hosomi, Hiroshi Masai, Wakana Matsuda, Shu Seki, Tetsuaki Fujihara, Yasushi Tsuji
Chem. Lett., 43, 1289-1291 (2014).

“Molecular Wiring Method Based on Polymerization or Co-polymerization of an Insulated π -Conjugated Monomer”
Jun Terao, Kyouhei Homma, Youhei Konoshima, Masateru Taniguchi, Manabu Kiguchi, Yuuki Kimoto, Masayo Horikawa, Yasuhisa Naito, Tetsuaki Fujihara, Yasushi Tsuji
Bull. Chem. Soc. Jpn., 87, 871-873 (2014).

“Synthesis of One-Dimensional Metal-Containing Insulated Molecular Wire with Versatile Properties Directed toward Molecular Electronics Materials”

Hiroshi Masai, Jun Terao, Shu Seki, Shigeto Nakashima, Manabu Kiguchi, Kento Okoshi, Tetsuaki Fujihara, Yasushi Tsuji
J. Am. Chem. Soc., 136, 1742-1745 (2014).

“Synthesis of Functionalized Insulated Molecular Wires by Polymerization of an Insulated π -Conjugated Monomer”

Jun Terao, Kyohei Homma, Youhei Konoshima, Rika Imoto, Hiroshi Masai, Wakana Matsuda, Shu Seki, Tetsuaki Fujihara, Yasushi Tsuji
Chem. Commun. 50, 658-660 (2014).

「高い電荷移動度を示すジグザグ型被覆

共役ポリマーの合成」
寺尾 潤, 的埜 旭隼, 和田浜 彰久, 藤原
哲晶, 辻 康之
化学工業, 65, 16-21(2014).

「被覆ポリロタキサンの合成と分子エレクト
ロニクスへの応用」(分担執筆)

寺尾 潤
シクロデキストリンの科学と技術, シーエム
シー出版(監修 寺尾啓二;池田 宰),2014,
p 9-18.

〔雑誌論文〕(計 16 件)

〔学会発表〕(計 27 件)

〔図書〕(計 1 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://twww.ehcc.kyoto-u.ac.jp/terao/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

寺尾 潤 (JUN Terao)

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号:00322173