

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 6 日現在

機関番号：14603

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26620167

研究課題名(和文) 含硫黄機能性材料の開拓～ 拡張TTFとNIRエレクトロクロミズム～

研究課題名(英文) Development of sulfur-containing functional materials: pi-extended TTF and NIR electrochromism

研究代表者

山田 容子 (YAMADA, Hiroko)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・教授

研究者番号：20372724

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)：有機電子材料として期待されるテトラセン縮環TTFに代表される 共役拡張TTF、NIR領域にエレクトロクロミズム挙動が期待されるジチアノナセンなどの含硫黄高次アセン類を系統的に合成し、これら含硫黄化合物の電子構造と分子軌道、結晶構造、分光特性、電気物性を総合的に評価することにより、構造と物性の相関を検証した。その結果、ナフタレン縮環TTFイミド化合物では、 $10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ のホール電荷移動度を達成した。

研究成果の概要(英文)：To develop new organic electronic materials, tetracene-fused TTF (DT-TTF) and naphthalene-fused TTF bisimide (DNTTF-Im) derivatives were prepared. The difference in the crystal packing structures of tetraphenyl-substituted DT-TTF, showing polymorphism, results in a variety of intermolecular electronic coupling pattern. Butyl and hexyl-substituted DNTTF-Im showed the hole mobility of  $10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  as bottom-gate-top-contact organic field effect transistors. The electronic properties and optical properties were also investigated by UV-vis absorption spectra, ESR, X-ray crystallographic analysis, and DFT calculations. To investigate the electrochromic property, dithianonacene was also prepared. two electron oxidation of dithianonacene gave tetracene radical cation dimer, while tianthrene gave anthracene-like electronic structure by two-electron oxidation.

研究分野：有機機能材料

キーワード：機能材料 有機電子材料 エレクトロクロミズム テトラチアフルバレン 芳香族化合物

1. 研究開始当初の背景

テトラチアフルバレン(TTF)はもっとも有名な有機電子材料の一つであり、多くの誘導体が合成されてきた。アセン縮環 TTF に関しては、2005 年に山下らがジベンゾ TTF (DB-TTF)とジナフト TTF (DN-TTF)を、2011 年に安達らがジアンソロ TTF(DA-TTF)を報告し、その電荷移動度はそれぞれ、0.06、0.38、 $2.20 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ とアセンの環員数の増加に伴い大きく増加する(Figure 1: *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10142; *Jpn. J. Appl. Phys.* **2011**, 50, 050202)。また 2012 年に報告されたニッケルビス(ジチオレン)錯体は、800 nm に吸収極大を持ち、 $0.11 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ の移動度を持つ優れた n 型材料である (*Chem. Commun.* **2012**, 48, 9965-9967)。一方チアンソレンは 2 電子酸化するとジカチオンの芳香族化合物となり、溶液中ではその吸収極大は 710 nm まで伸びることが報告された(*J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 2375)。しかし上記いずれの場合も共役拡張化合物についてはほとんど報告例がなく、機能性材料への応用が期待される。

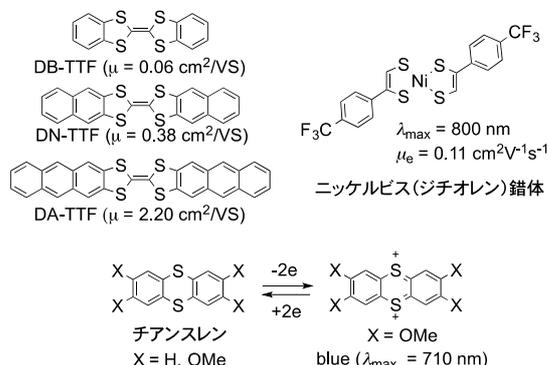


Figure 1 過去に報告された含硫黄機能性材料

我々は、溶媒に可溶性前駆体を熱や光などの外部刺激により結晶性  $\pi$  共役拡張化合物へと変換する前駆体法により、プリンタブルな有機半導体材料の開発や不安定なアセン誘導体の合成を展開し、溶液プロセスによるペンタセン FET や OPV を報告した(Figure 2; Review: *Chem. Commun.* **2008**, 2957; *J. Photochem. Photobiol. C, Photochem. Review*, **2013**, in press)。本手法を利用することで溶媒に難溶性共役拡張含硫黄高次アセンの合成が可能になると考えた。

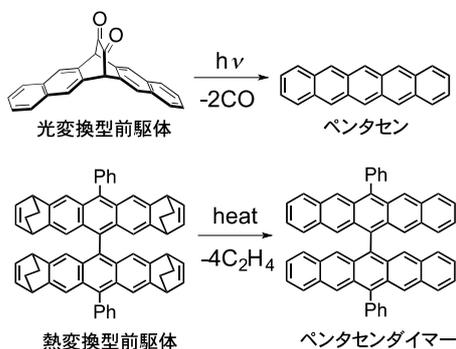


Figure 2 ペンタセン及びペンタセンダイマーの前駆体からの合成

有機電子材料や NIR 色素はいずれも  $\pi$  電子の広がりや結晶中での分子軌道の重なりが鍵となるため、 $\pi$  共役拡張化合物の合成が望まれるが必ずしも容易ではない。我々の持つ前駆体法を用いて新規  $\pi$  共役拡張化合物群の合成と物性評価を系統的に行うことで、その性質を系統的に評価することが可能になり、また機能性材料の開発が期待される。

2. 研究の目的

TTFをはじめとする含硫黄芳香族化合物は、有機電子材料や NIR 材料として優れているが、 $\pi$  共役拡張系含硫黄化合物については未開拓の構造が残されている。そこで有機電子材料として期待されるテトラセン縮環 TTF に代表される  $\pi$  共役拡張 TTF、NIR 領域にエレクトロクロミズム挙動が期待されるジチアノナセンなどの含硫黄高次アセン類を系統的に合成し、これら含硫黄化合物の電子構造と分子軌道、結晶構造、分光特性、電気物性を総合的に評価することにより、構造と物性の相関を検証し、新しい  $\pi$  共役拡張機能性材料を提案する。

3. 研究の方法

(1)  $\pi$  共役拡張 TTF の合成

まず溶解度を確保するためにフェニル基及び *p*-CF<sub>3</sub>-フェニル基を置換基に有するテトラセン縮環 TTF(Ph-DT-TTF 及び CF<sub>3</sub>Ph-DT-TTF)を合成しその物性と結晶中のパッキング構造を明らかにした。その後、熱前駆体法を用いて無置換テトラセン縮環 TTF(DT-TTF)の合成を試みた。

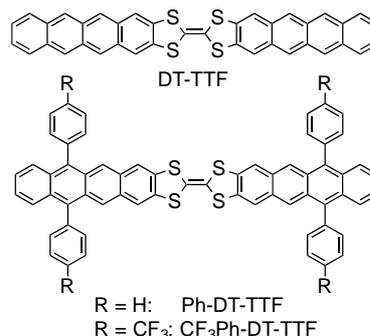


Figure 3 テトラセン縮環 TTF の構造

(2) 両末端にビスイミドを有するアセン縮環 TTF の合成と単結晶 FET の評価

DN-TTF の酸素安定性と電気特性を向上するために、電子求引性のビスイミドを両末端に有するナフタレン縮環 TTF(DN-TTF-Im)を合成し、その電子構造と単結晶 FET を評価した。イミドの窒素上の置換基を変えることで結晶性と溶解性を制御した。また、可溶性誘導体を用いて、カチオンラジカルの電子構造についても詳細に検討した。

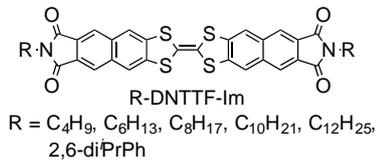


Figure 4 ナフタレン縮環ビスイミドの構造

### (3) 高次ジチアノナセンの合成とエレクトロクロミズム

電子受容性置換基を有するニッケルビス Ph-DT-TTF の合成中間体から Ni 錯体を合成する過程で、テトラチア化合物が得られた。さらにこの化合物を Cu 粉で脱硫することによりジチアノナセンが得られた。チانسレンは 2 電子酸化することにより芳香環化され、メトキシ付加体では無色から青色へと変化することが知られているため、ジチアノナセンの安定性、電気化学特性、分光特性の詳細を検討し、 $\pi$  共役拡張系分子のエレクトロクロミズム特性を明らかにすることを目的に研究を展開した。

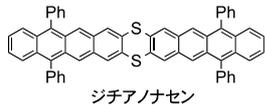
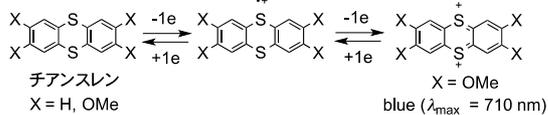


Figure 5 チانسレンの酸化挙動とジチアノナセンの構造

## 4. 研究成果

### (1) $\pi$ 共役拡張 TTF の合成

Ph 基を置換基に有する Ph-DT-TTF を合成し、その結晶構造と電子構造を詳細に検討した。DFT 計算により、HOMO の分子軌道はテトラセンに局在化しており、ナフタレンやアントラセンを縮環した DN-TTF や DA-TTF とは異なることが明らかとなった (Figure 6)。Ph-DT-TTF は結晶多形を取るようになった (Figure 7)。[論文 1, 2]

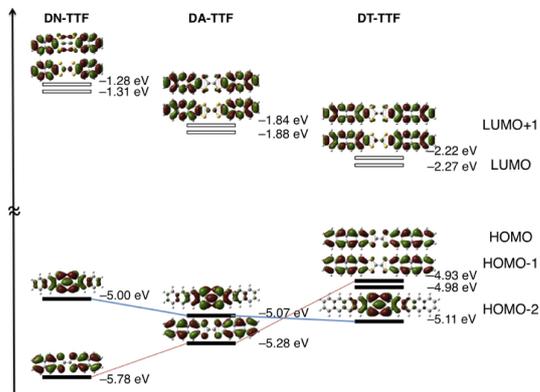


Figure 6 アセン縮環 TTF の分子軌道

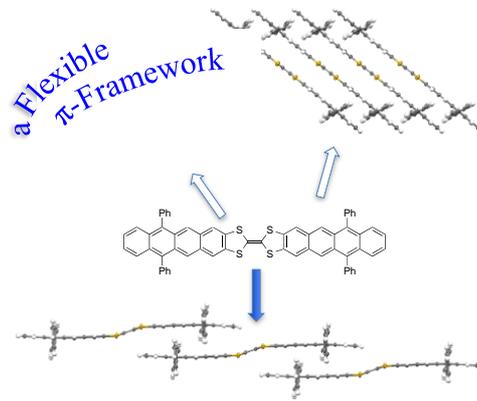
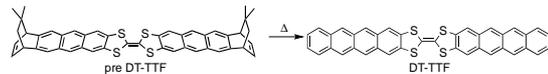


Figure 7 Ph-DT-TTF の単結晶構造

次に無置換 DT-TTF の合成を試み、前駆体 preDT-TTF の合成に成功した。加熱による DT-TTF への変換はマスペクトルにより確認されたが、定量的な変換方法を現在検討中である。



Scheme 1 pre DT-TTF から DT-TTF への熱変換

### (2) 両末端にビスイミドを有するアセン縮環 TTF の合成と単結晶 FET の評価

Figure 4 に示したナフタレン縮環ビスイミドの合成を行なった。まず、2,6-ジイソプロピルフェニル基を置換基に有する Ph-DNTTF-Im の ESR 測定と X 線結晶構造解析により、スピン密度は中央の TTF 部分に局在化していることを明らかにした (Figure 8)。



Figure 8 Ph-DNTTF-Im ラジカルカチオンの X 線単結晶構造解析

次にアルキル置換 DNTTF-Im を合成したが、溶解度が極めて低く、いずれも昇華による精製のみ可能であった。元素分析により純度を確認したのち、C6-及び C4-DNTTF-Im のボトムゲートトップコンタクト FET を作製評価した。成膜条件を最適化した結果、いずれの化合物においても  $10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  オーダーのホール電荷移動度を達成した [論文投稿中]。

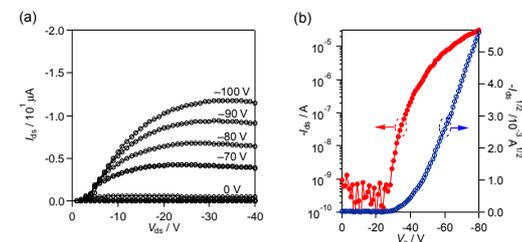


Figure 9 C4-DNTTF-Im の FET 特性

### (3) 高次ジチアノナセンの合成とエレクトロクロミズム

Figure 5 に示す様にチアンスレンは可逆な 2 電子酸化反応により電子構造が大きく変化しそれに伴い無色から青色に変化することが知られている。我々はジチアノナセンを合成し、結晶構造と酸化挙動を詳細に検討した。その結果、吸収スペクトルと ESR スペクトルより、ジチアノナセンの酸化は両端のテトラセン骨格に 1 電子ずつ独立に起こることが明らかとなり、ノナセン様の電子共役を実現することはできなかった[論文 4]。

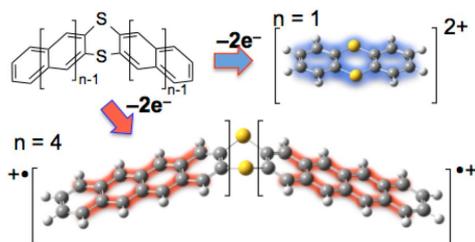


Figure 10 チアンスレンとジチアノナセンの 2 電子酸化挙動

### 5 . 主な発表論文等 (研究代表者は下線)

〔雑誌論文〕(計 5 件)

- (1) M. Yamashita, H. Hayashi, M. Suzuki, D. Kuzuhara\*, J. Yuasa, T. Kawai, N. Aratani\*, H. Yamada\*, Bisanthra-thianthrene: synthesis, structure and oxidation properties, *RSC Adv.*, **2016**, 6, 70700-70703, DOI: 10.1039/C6RA13036D, 査読有.
- (2) M. Yamashita, H. Hayashi, N. Aratani\*, H. Yamada\*, An electron-deficient tetrathiafulvalene-conjugated bistetracene, *Tetrahedron Lett.*, **2015**, 56, 3804-3808, DOI: 10.1016/j.tetlet.2015.04.080, 査読有.
- (3) C. Wang, M. Yamashita, B. Hu, Y. Zhou, J. Wang, J. Wu, F. Huo, P. S. Lee, N. Aratani, H. Yamada, Q. Zhang\*, Synthesis, Characterization and Memory Performance of Two Organic Small Molecules through Donor-acceptor Design, *Asian J. Org. Chem.*, **2015**, 4, 646-651, DOI: 10.1002/ajoc.201500087, 査読有.
- (4) 林宏暢, 鈴木充朗, 葛原大軌, 荒谷直樹, 山田容子, “拡張π共役有機材料の機能開拓と溶液塗布によるデバイス作製プロセスの開拓”, 有機合成化学協会誌, **2015**, 73, 1232-1244, DOI: <http://doi.org/10.5059/yukigoseikyokaiishi.73.1232>, 査読有.
- (5) M. Yamashita, D. Kuzuhara, N. Aratani, H. Yamada\*, Synthesis and Solid State Structures of a Tetrathiafulvalene-conjugated Bistetracene, *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20, 6309-6314, DOI: 10.1002/chem.201304997, 査読有.

〔学会発表〕(計 6 件)

- (1) 山下正貴・荒谷直樹・山田容子, ナフトレン縮環 TTF bisimide の合成とそのラジカルカチオンの性質, 第 27 回基礎有機化学討論会, 2016 年 9 月 1-3 日, 広島国際会議場(広島県・広島市)
- (2) 山下正貴, OFET properties of bisimidenaphthalene-fused TTFs, 第 48 回構造有機若手の会夏の学校, 2016 年 8 月 4-6 日, 白浜荘(滋賀県・高島市)
- (3) M. Yamashita, N. Aratani, B. Ned, Z. Lei, B. Alejandro, H. Yamada, Synthesis and OFET properties of bisimidenaphthalene-fused TTFs, The 3rd Tokyo Tech-Rutgers ICC Meetings, 2016 年 1 月 13 日, 奈良先端科学技術大学院大学(奈良県・生駒市)
- (4) 山下正貴・荒谷直樹・バレント ネド・ザン レイ・プリセノ アレジャンドロ・山田容子, イミドナフトレン縮環 TTF の合成と物性, 第 26 回基礎有機化学討論会, 2015 年 9 月 24-26 日, 愛媛大学(愛媛県・松山市)
- (5) M. Yamashita, D. Kuzuhara, N. Aratani, A. Briseno, L. Zhang, H. Yamada, Synthesis and Properties of Silylethynyl-Substituted Tetracene-Fused TTFs, ISNA16 2015, 2015 年 7 月 5-10 日, Madrid (Spain)
- (6) 山下正貴・鈴木充朗・葛原大軌・荒谷直樹・山田容子, TIPS エチニル基を有するテトラセン縮環 TTF の合成と物性, 第 25 回基礎有機化学討論会, 2014 年 9 月 7-9 日, 東北大学(宮城県・仙台市)

〔その他〕

WEB サイト [http://mswebs.naist.jp/LABs/env\\_photo\\_greenmat/](http://mswebs.naist.jp/LABs/env_photo_greenmat/)

### 6 . 研究組織

- (1)研究代表者  
山田 容子 (YAMADA, Hiroko)  
奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・教授  
研究者番号: 20372724
- (2)連携研究者  
荒谷 直樹 (ARATANI, Naoki)  
奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・准教授  
研究者番号: 60372562
- (3)連携研究者  
葛原 大軌 (KUZUHARA, Daiki)  
岩手大学理工学部物理・材料理工学科・助教  
研究者番号: 00583717
- (4)研究協力者  
Dr. Alejandro Lopez Briseno, Associate Professor, University of Massachusetts