

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月4日現在

機関番号：12601
 研究種目：基盤研究(C) (一般)
 研究期間：2016～2018
 課題番号：16K05744
 研究課題名(和文) ドナー・アクセプター縮環型の高分極性 共役系分子の創製と有機トランジスタへの展開

 研究課題名(英文) Development of donor-acceptor-type highly-polarized pi-conjugated molecules and their application to organic transistors

 研究代表者
 上田 顕 (Ueda, Akira)

 東京大学・物性研究所・助教

 研究者番号：20589585
 交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：o-ベンゾキノ-テトラチアフルバレン縮環構造を有する高分極性の 共役系有機半導体分子群の創製に成功した。各種のアルキルチオ基を導入することで、母体に比べて、短段階・高収率、そして大スケールで合成が可能となり、さらに、有機溶媒に対する溶解性も大きく向上することを見いだした。いずれの誘導体も、良好な両性酸化還元特性、小さなHOMO-LUMOギャップ、大きな分子内分極、そして効果的な相互作用を示し、加えて、アルキル鎖を伸長することで、スタック間の相互作用が増加することが分かった。これらの物質の単結晶を用いたトランジスタ作成を行ったが、残念ながら、有意なトランジスタ特性の観測には至らなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義
 特異な分子構造・電子構造を有する 共役系有機分子の設計・合成は、基礎化学的な観点のもとより、近年では機能性物質・電子材料開発の観点からも重要な課題として盛んに研究が進められている。本研究では、本研究代表者が独自に開発した新しい 共役系分子であるo-ベンゾキノ-テトラチアフルバレン誘導体の効果的な合成法を見だし、これらの構造と性質を分子レベルで詳細に明らかにすることに成功した。これらの結果から、この新分子群は有機半導体材料の新たな候補物質であることが示唆され、その第一歩として有機トランジスタの作製と評価を試みた。

研究成果の概要(英文)：A series of highly-polarized pi-conjugated molecules with o-benzoquinone-tetrathiafulvalene fused structure was successfully synthesized and characterized. The synthetic yield and solubility were greatly improved by introducing alkylthio groups into the tetrathiafulvalene moiety. All the derivatives show highly amphoteric redox properties, small HOMO-LUMO gap, large intramolecular polarization, and effective intermolecular pi-pi interactions. In addition, the intermolecular interactions between the pi-stacks are increased with increasing the alkyl chain length. The field-effect transistors using single crystals of these compounds were fabricated; however, significant transistor properties have not been observed yet.

研究分野：有機物性化学

キーワード：有機半導体 ドナーアクセプター 化学修飾 テトラチアフルバレン o-ベンゾキノ

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

特異な分子構造・電子構造を有する 共役系有機分子の設計・合成は、基礎化学的な観点のもとより、近年では機能性物質・電子材料開発の観点からも重要な課題として盛んに研究が進められている。中でも、同一分子内に電子ドナー部位 (D) とアクセプター部位 (A) を有する、いわゆる、ドナー・アクセプター (D-A) 型の 共役系分子は、D-A 相互作用による特異な電子構造、光学的・電気化学的性質を示すことから、合成標的として長年注目されている (例えば *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4891; *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 863)。特に、D, A 部が「縮環」した分子は、D, A 部がリンカーで隔てられた誘導体に比べ、より効果的な D-A 相互作用を有すると考えられ、基礎的にも応用的にも興味深い。しかし、その合成例は多くなく、さらなる物質探索が求められている。

研究代表者らは、テトラチアフルバレン (TTF) 型 電子ドナー骨格にカテコールを直接縮環させた誘導体を設計・合成し、これらを用いた水素結合型有機伝導体の開発研究を進めていたところ、*o*-ベンゾキノンが縮環した新規 TTF 誘導体 **BQ-EDT-TSF** を予期せず得ることに成功した (図 1 : A. Ueda, et al. *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 1538)。この分子は、電子アクセプターである *o*-ベンゾキノンが電子ドナー性の TSF に直接縮環した D-A 型分子であり、溶液状態における各種測定ならびに量子化学計算から、両性レドックス性 ($E_p^{ox1} = 1.27$ V, $E_p^{red1} = -0.51$ V) および分子内電荷移動吸収 ($\lambda_{max} = 660$ nm)、小さな HOMO-LUMO ギャップ (~ 1.8 eV)、そして大きな分子内双極子モーメント (~ 11 Debye) を有することが示唆された。さらに結晶中ではヘリングボーン型積層構造を形成し、大きな分子間移動積分、紫外可視～近赤外領域に及び低エネルギー光吸収を示した。共役系低分子において、このような高分極性・効果的な D-A 相互作用を有し、かつコンパクトで平面性の高い化合物は大変珍しく、基礎化学的にも材料応用的にも興味深い新奇 電子系 D-A ユニットであると言える。

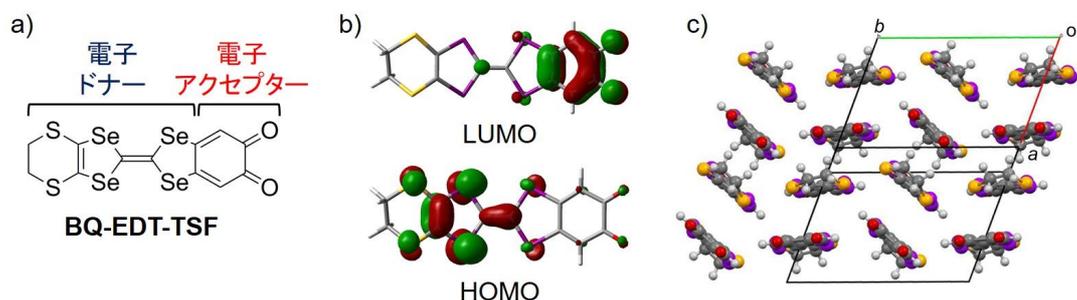


図 1 . D-A 型分子 **BQ-EDT-TSF** の a) 化学構造、b) HOMO, LUMO、c) 結晶中でのヘリングボーン型積層構造

2. 研究の目的

本研究の目的は、上記のような興味深い構造的・電子的特性を有する新奇な D-A 型高分極性共役系分子の合成、構造・性質に関する基礎化学的な知見をさらに深め、有機半導体材料への応用可能性を探ることである。

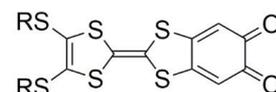
3. 研究の方法

o-ベンゾキノン - TTF 型 D-A 分子 **BQ-EDT-TSF** に化学修飾を施した新規類縁体を数種類合成し、単分子状態 (溶液中) および分子集合状態 (結晶中) における構造 (分子構造・電子構造、分子配列、分子間相互作用) ならびに各種性質 (酸化還元能、光吸収、HOMO-LUMO ギャップ) を明らかにし、これらの相関を本分子システムの本質的特徴である D-A 相互作用や分極性の観点から評価・考察する。そして、材料展開の第一歩として、合成した単結晶を用いた有機電界効果トランジスタ (OFET) を作成し、その基礎的性能・特性の評価を行う。

4. 研究成果

(1) *o*-ベンゾキノン - TTF 縮環構造を有する新規 D-A 分子の設計・合成

化学修飾部位として、TTF 末端のアルキルチオ基に着目した。すなわち、6 員環構造を形成するエチレンジチオ基を直鎖状の各種アルキルチオ基に置換することで、構造・性質にどのような変化が生じるかを調査することとした。本研究において合成・単離に成功した 3 種類のアルキルチオ基置換体 **BQ-BMT-TTF**, **BQ-BET-TTF**, **BQ-BPT-TTF** の化学構造を右図に示した。母体である **BQ-EDT-TSF** は、10 段階を超える多段階の合成過程が必要で、またその収率も低く、加えて、有機溶媒に対する溶解度が低かったのに対し、本研究で合成した 3 種類の類縁体は母体に比べていずれも短段階・高収率・大スケールで合成可能であり、また有機溶媒に対する溶解性にも優れていることが分かった。物性・デバイス研究へ展開する上で大変重要な基礎的知見である。



BQ-BMT-TTF: R = Me
BQ-BET-TTF: R = Et
BQ-BPT-TTF: R = n-Pr

(2) 合成した新規 D-A 分子の構造と性質

得られた3種類の新規化合物の単分子状態(溶液中)および分子集合状態(結晶中)における構造ならびに性質を各種測定ならびに量子化学計算により調査した。その結果、これらの化合物は、導入したアルキルチオ基の鎖長にかかわらず、良好な両性酸化還元特性、小さな HOMO-LUMO ギャップ、そして大きな分子内分極を有していることが分かった。さらに、電子骨格の高い平面性にに基づき、いずれの化合物も結晶中においてスタッキングカラム構造を形成していた。その一方で、興味深いことに、スタッキングカラム間での分子間相互作用様式は、アルキルチオ基の鎖長によって異なっており、分子配列パターンに顕著な違いが生じていることが分かった(図2)。すなわち、鎖長の短い BQ-BMT-TTF や BQ-BET-TTF ではカラム間に有意な分子間相互作用は存在せず、スタッキングによる一次元的な分子配列を形成している(図2a)のに対し、鎖長の長い BQ-BPT-TTF では、カラム間でアルキル鎖同士が相互作用し、二次元的な分子配列を形成している(図2b)。このような分子配列の違いは、分子間のトランスファー積分の違いにも反映されており、BQ-BMT-TTF や BQ-BET-TTF よりも BQ-BPT-TTF の方がカラム間に大きな電子相互作用を有していることが示唆された。これらの結果はアルキル鎖長の長さにより、分子配列・電子構造を制御可能であることを意味しており、トランジスタ特性などの物性・機能との相関に興味を持たれる。

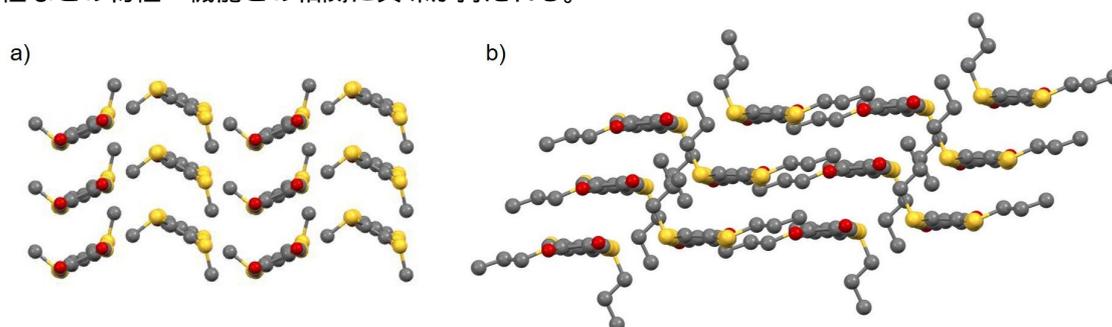


図2. 本研究で開発に成功した新規 D-A 型分子 a) BQ-BMT-TTF および b) BQ-BPT-TTF の結晶中における分子配列

(3) 単結晶トランジスタの作製と評価

これらの新規化合物の単結晶を用いた FET デバイスを作成し、その半導体特性の評価を試みた。残念ながら、現在のところ有意な半導体特性の観測には至っていない。良質な単結晶の育成や薄膜化の検討などデバイスの作製条件のさらなる検討が今後必要である。その一方で、別途開発した金属ジチオレン錯体を用いた単結晶トランジスタにおいて、電界効果を観測することに成功した。この物質も両性レドックス性を有しており、アンバイポーラトランジスタ特性の発現に期待が持たれる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 17 件)

S. Yokomori, A. Ueda, T. Higashino, R. Kumai, Y. Murakami, H. Mori, "Construction of three-dimensional anionic molecular frameworks based on hydrogen-bonded metal dithiolene complexes and the crystal solvent effect", *CrystEngComm* **2019**, *21*, 2940-2948. DOI: 10.1039/C9CE00364A (査読有)

T. Higashino, A. Ueda, H. Mori, "Di- and tetramethoxy benzothienobenzothiophenes: substitution position effects on the intermolecular interactions, crystal packing and transistor properties", *New J. Chem.* **2019**, *43*, 884-892. DOI: 10.1039/c8nj04251a (査読有)

A. Ueda, H. Mori, "A Phenol-fused Tetrathiafulvalene: Modulation of Hydrogen-bond Patterns and Electrical Conductivity in the Charge-transfer Salt", *Mater. Chem. Front.* **2018**, *2*, 566-572. DOI: 10.1039/C7QM00574A (査読有)

A. Ueda, "Development of Novel Functional Organic Crystals by Utilizing Proton- and π -Electron-Donating/Accepting Abilities", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2017**, *90*, 1181-1188. DOI: 10.1246/bcsj.20170239 (査読有)

M. Shimosawa, K. Hashimoto, A. Ueda, Y. Suzuki, K. Sugii, S. Yamada, Y. Imai, R. Kobayashi, K. Itoh, S. Iguchi, M. Naka, S. Ishihara, H. Mori, T. Sasaki, M. Yamashita, "Quantum-disordered state of magnetic and electric dipoles in an organic Mott system", *Nature Commun.* **2017**, *8*, 1821. DOI: 10.1038/s41467-017-01849-x (査読有)

T. Higashino, A. Ueda, J. Yoshida, H. Mori, "Improved stability of a metallic state in benzothienobenzothiophene-based molecular conductors: An effective increase of dimensionality with hydrogen bonds", *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 3426-3429. DOI: 10.1039/C7CC00784A (査読有)

J. Yoshida, A. Ueda, R. Kumai, Y. Murakami, H. Mori, "Anion substitution in hydrogen-bonded organic conductors: the chemical pressure effect on hydrogen-bond-mediated phase transition", *CrystEngComm* **2017**, *19*, 367-375. DOI: 10.1039/C6CE01763K (査読有)

A. Ueda, J. Yoshida, K. Takahashi, H. Mori, "Development of Novel Functional Molecular Crystals by utilizing Dynamic Hydrogen Bonds", *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2017**, *75*, 1045-1054. DOI: 10.5059/yukigoseikyokaiishi.75.1045 (査読有)

[学会発表](計 21 件)

高橋優介、上田 顕、他、“ジメトキシベンゼンが縮環した中性の金属ジチオレン錯体の合成、構造、性質ならびに電界効果トランジスタ特性”、日本化学会第 99 春季年会 2019、2019 年

上田 顕、“水素ダイナミクスを有する新しい有機伝導体の合成と構造、物性”、第 15 回 水素量子アトムクス研究会/第 1 回ハイドロジェノミクス研究会、2018 年

A. Ueda, "Development of a New Type of Molecular Conductors with Dynamic Hydrogen Bonds", 8th TOYOTA RIKEN International Workshop on Organic Semiconductors, Conductors, and Electronics, 2018 年

A. Ueda, H. Mori, "Development of hydrogen-bonded molecular conductors based on catechol-fused TTF system", 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018), 2018 年

A. Ueda, "Exploration of Molecular Conductors with Hydrogen-Bond Dynamics", The International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2018 (ICSM 2018), 2018 年

上田 顕、“水素結合を活用した新しい 電子系機能物質の開発”、日本化学会研究会「低次元系光機能材料研究会」第 7 回研究講演会 ~二次元構造を有する 電子系の光・電子機能~、2018 年

上田 顕、“動的水素結合を有する新しい有機伝導体の開発”、錯体化学若手の会・関東支部 前期勉強会 2018、2018 年

寺岡なつみ、上田 顕、他、“TTF-o-ベンゾキノ骨格を有する新規ドナー・アクセプター型有機分子の合成と置換基効果の調査”、日本化学会第 98 春季年会、2018 年

A. Ueda, H. Mori, "Development of a New Class of Molecular Conductors with Hydrogen-Bond Dynamics: Chemical Modification of Catechol-Fused TTF System", The 12th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM2017), 2017 年

T. Higashino, A. Ueda, H. Mori, "Methoxy-substituted BTBT derivatives: Synthesis and substitution position effect on the solid-state structures and transistor properties", The 12th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM2017), 2017 年

A. Ueda, "Development of a New Class of Molecular Conductors with Hydrogen-bond Dynamics", INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PURE & APPLIED CHEMISTRY (ISPAC) 2017, 2017 年

上田 顕、“プロトン・電子授受能を活用した新規機能性有機結晶の開発”、日本化学会第 97 春季年会、2017 年

T. Higashino, A. Ueda, H. Mori, "Symmetric and Asymmetric Methoxy-substitution on BTBT: Steric and Hydrogen-bonding interactions", The International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2016 (ICSM 2016), 2016 年

[その他]

ホームページ等

Researcher ID: <https://publons.com/researcher/1185987/akira-ueda/>

Google Scholar Citations: <http://scholar.google.com/citations?user=WUuqJhMAAAAJ&hl=en>

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9600-5409>

6. 研究組織

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。