

平成 21 年 4 月 22 日現在

研究種目：基盤研究 (C)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19550049
 研究課題名 (和文) チオフェン-ピロール混合型オリゴマーを基盤とする機能性分子の合成
 研究課題名 (英文) Synthesis of Functional Molecules based on Thiophene-Pyrrole Mixed Oligomers
 研究代表者
 西長 亨 (Nishinaga Tohru)
 首都大学東京・大学院理工学研究科・准教授
 研究者番号：30281108

研究成果の概要：オリゴチオフェンにピロールを挿入した化合物を新たに設計・合成し、その半導体特性についての評価を行い、良好な p 型の有機トランジスターとして機能することを明らかにした。さらに、その移動度が分子対称性の違いに起因するパッキングのしやすさに依存することを示した。一方、p ドープ状態モデルとして、ジカチオン種の電子構造を系統的に調査したところ、5員環が 8 個以上に伸ばした時に、ジラジカル性が発現することを実証した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2008 年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：構造有機化学

1. 研究開始当初の背景

π 共役オリゴマーは、炭素-炭素多重結合で構成される基本ユニットを規則的に繰り返し結合させた拡張 π 電子系であり、オリゴマー長を長くすることにより高分子に匹敵する諸物性を発現させることが可能でありながら、高分子にはない”均一なサイズおよび構造”を有するという低分子的な特徴を併せ持つ。このような性質から、規則性の高い薄膜構造が要求される電界効果トランジスターなど、凝集系で機能を発現する有機半導体への応用が検討されているのみならず、近年多いに注目を集めている”分子スケールエレクトロニクス”の重要な構成ユニットとしても期待さ

れ、 π 共役オリゴマーを用いた単分子での伝導度やダイオード特性の検討などが行われ始めている。

中でもオリゴチオフェンは、分子そのものが安定であることや置換基の導入が多様に行えることに加えて、良好な半導体特性を示すことから、活発に活用されている。一方、チオフェン類縁体のヘテロ 5 員環であるフランやピロールは、チオフェンより高いドナー性を持つという特徴があるにも関わらず、オリゴフランやオリゴピロールそのものは不安定であるため、その研究例は限られている。これに対し、オリゴチオフェンにフランやピロールを組み込んだ π 共役オリゴマーは比較的

安定であり、無置換体の合成と基礎的な性質に関する報告が散発的にいくつかのグループで行われてきた[Luo et al., *Heterocycles* **1994**, *38*, 1393.; Cava et al., *Synth. Met.* **1995**, *68*, 275.; *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3657.; Ogura et al., *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 8887.]が、その物性に関する知見については、ほとんど知られていない。

一方、我々は、これまでの研究において、 π 共役系の被覆によるラジカルカチオン種の高度安定化法を開発 [化学と工業, **2004**, 107. (化学のフロンティア 2004); *Synlett* **2005**, 187. (Account); *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 561-569. (Perspective)] し、この被覆法を適用したオリゴチオフェン体において、初めての系統的なカチオン種の結晶構造解析に成功 [*J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3163.] し、導電性高分子のドーピング状態モデルとして、ラジカルカチオンの分子間相互作用を抑制した状態で、オリゴマー鎖一本の電子構造の変化を明らかにした。さらに、部分的に被覆を外すことにより、ラジカルカチオン種の分子間接触による2量体(ラジカルカチオン π ダイマー)形成の様式を制御することにも成功した [*J. Am. Chem. Soc.* in press.]. また最近、オリゴチオフェンの一部にフラン環を導入したオリゴマーのうち、チオフェンとフランが交互に結合したオリゴチエニルフランの新規合成法を開発し、そのうちチエニルフラン2量体の結晶構造においてオリゴチオフェンと比べて密にパッキングしていることを明らかにした [*J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1147.]. さらに5員環が5個から7個のチオフェン-フラン交互オリゴマーについて電解効果トランジスタ特性の測定を行い、5員環が5個の系はオリゴチオフェンに匹敵する移動度をもつp型(キャリアがカチオン種)の半導体であることを示した [*Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 083514.].

2. 研究の目的

上記のような背景のもと、我々がこれまでに得た π 共役オリゴマーカチオン種の物性に関する知見を、チオフェンとピロールを組み合わせたオリゴマー分子に展開し、このようなオリゴマーの(1)電界効果トランジスタ素子によるp型半導体特性の検討、(2)基礎的な酸化還元特性および酸化されたカチオン状態での構造および自己集合挙動の検討を目的に研究を行った。

3. 研究の方法

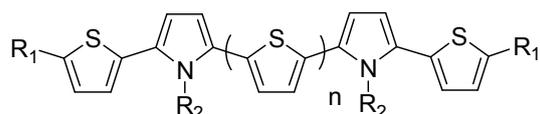
(1) チオフェン-ピロール混合オリゴマーの電界効果トランジスタ(FET)特性

オリゴチオフェンに窒素原子を含むヘテ

ロ芳香環であるピロールを組み込んだオリゴマーのFET特性の評価を目的に、両末端の α 位をヘキシル基で置換したオリゴマー(DH5TP, DH6TP)を設計した。

(2) チオフェン-ピロール混合オリゴマーの酸化種の性質

導電性高分子モデルとしての π 共役オリゴマーカチオンの電子構造の検討を目的に、両末端をメチルチオ基で置換したオリゴマー(DSMe6TP, DSMe7TP, DSMe8TP)を設計し、実験と理論からチオフェン-ピロール混合オリゴマーの酸化状態について調べた。



DH5TP: $R_1=C_6H_{13}$, $R_2=CH_3$, $n=1$

DH6TP: $R_1=C_6H_{13}$, $R_2=CH_3$, $n=2$

DSMe6TP: $R_1=SCH_3$, $R_2=C_{12}H_{25}$, $n=2$

DSMe7TP: $R_1=SCH_3$, $R_2=C_{12}H_{25}$, $n=3$

DSMe8TP: $R_1=SCH_3$, $R_2=C_{12}H_{25}$, $n=4$

(3) 両端をフェニル基で保護した混合オリゴマーの合成と物性

Pドーピング状態の安定化を期待して両端をフェニル基でキャップした化合物DPh6TPを設計、合成し、その物性を検討した。

4. 研究成果

(1) チオフェン-ピロール混合オリゴマーの電界効果トランジスタ(FET)特性

このオリゴマーは従来の経路とは異なる新規合成法により合成し、DH5TP、DH6TPの電界効果移動度はそれぞれ $9.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、 $5.3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と良好なFET特性を示すことを明らかにした。閾値電圧は他のオリゴマーより低く、これはドナー性の高いピロール環による低い酸化電位を持つことを反映していると考えられる。

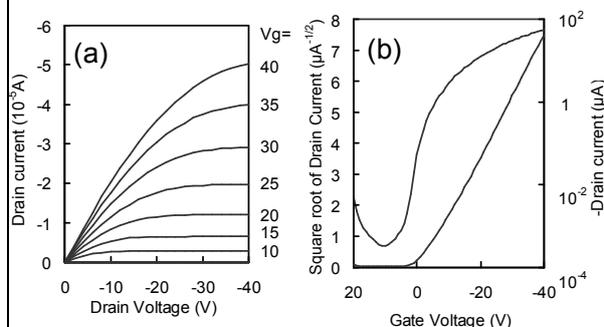


Figure1: (a) Drain Voltage – Drain Current Property and (b) Gate Voltage – Square root of Drain Current Property of DH6TP

二つの化合物の移動度の差については、FET素子の半導体膜のAFM・XRDによる測定結果から、DH5TPに比べDH6TPがより良いパッキング構造をとっているためであることが示唆された。この理由としては、分子の対称性の違いが考えられる。理論計算により最適化構造を求めたところ、DH5TPはその π 平面が円弧を描いているのに対し、DH6TPは全体としてまっすぐな形であり、この違いがパッキング構造の違いに繋がっていると考えられる。DH5TPに比べ、DH6TPの溶解度が大きく低下していることもこの違いを支持する。

(2) チオフェン-ピロール混合オリゴマーの酸化種の性質

すべてのオリゴマーにおいて、CV法から二電子一段階と一電子二段階の酸化波がみられた。つぎに、二電子酸化状態について理論計算を行った(Table 1)。カチオン状態は閉殻一重項(singlet)、開殻一重項(singlet biradical)、開殻三重項(triplet)の三つが考えられ、それぞれの状態に相当する計算方法(RB3LYP、UB3LYP(BS)、UB3LYP)を用いて構造最適化を行った結果、すべてのオリゴマーについて開殻一重項状態が最も低いエネルギー状態を与えた。加えて、DSMe7TP²⁺とDSMe8TP²⁺において閉殻一重項より開殻三重項がより安定であるという結果を得た。実験においては、DSMe6TP²⁺とDSMe7TP²⁺は比較的安定なジカチオン由来のスペクトルを与え

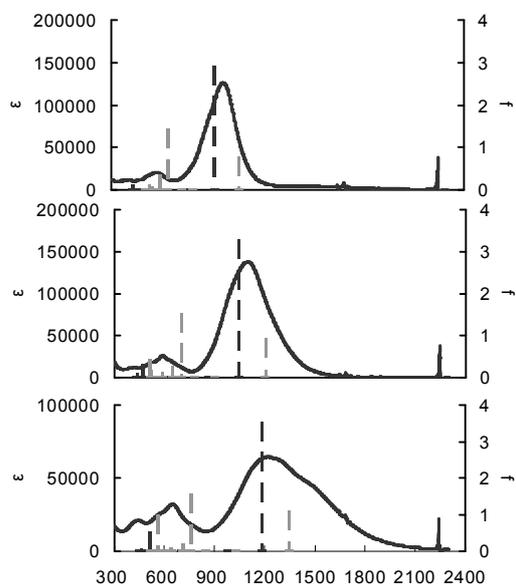


Figure 2. Electronic Absorption Spectra of Dication (solid line) and TD-DFT Calculation (black-dashed line: Singlet, gray-dashed line: Triplet). (a) DSMe6TP²⁺, (b) DSMe7TP²⁺, (c) DSMe8TP²⁺

たのに対し、DSMe8TP²⁺は他と異なる形の吸収スペクトルを示し (Figure2)、不安定であった。TD-DFT計算による予測と理論計算の三重項が安定となるという示唆から、DSMe6TP²⁺とDSMe7TP²⁺は閉殻一重項状態が主であるのに対し、DSMe7TP²⁺では三重項の寄与があると考えられる。これら3つのジカチオン種はESR活性であり、そのスピン強度に一桁以上の違いが見られた。また、VT-ESRから、チオフェンのラジカルに見られるダイマー化は観測されなかった。

(3) 両端をフェニル基で保護した混合オリゴマーの合成と物性

DPh6TPをトルエンから再結晶したところ、黄色と赤色2種類に分晶した。前者の黄色結晶はX線結晶構造解析を行うことはできなかったものの、光の吸収帯は連結した芳香環の数に比べ非常に有効共役長が短く、分子構造に歪みがあることが示唆された。さらに、加熱することや乳鉢で加圧することで固体状態で色が変化し、再結晶で再び元に戻るクロミズムを示した。乳鉢で加圧したときの光学特性の変化を測定すると (Fig. 3)、最大吸収ピーク波長 $\lambda_{\text{abs}} = 420\text{nm}$ は $\lambda_{\text{abs}} = 437\text{nm} \sim 17\text{nm}$ の red-shift を示し、510nm 付近にショルダーの吸収が生じた。また、蛍光ピーク波長 $\lambda_{\text{em}} = 528\text{nm}$ は $\lambda_{\text{em}} = 574\text{nm} \sim 46\text{nm}$ の red-shift することが分かった。これらのクロミズムをXRD、DSC、IR測定やTD-DFT計算を行い詳細に分析した。一方、後者の赤色結晶はX線結晶構造解析に成功し、2種の配座の異なる構造を含んだ結晶であることが明らかとなった。その結果を手がかりに、クロミズムが分子構造のもつ歪みの矯正に伴う π 共役系の平面化で引き起こされる、結晶転位のクロミズムであることが分かった。

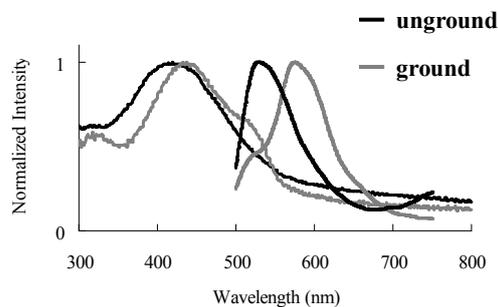


Figure 3. Absorption and emission (unground: exited at 420 nm, ground: exited at 437 nm) spectra of DPh6TP in unground and ground solid states.

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 1 件)

① Fujii, M.; Nishinaga, T.; Iyoda, M. ” Synthesis of Thiophene-Pyrrole Mixed Oligomers End-Capped with Hexyl Group for Field-Effect Transistors” *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 555-558. 査読有り

〔学会発表〕(計 10 件)

①宮田敏彦、西長 亨、高瀬雅祥、伊与田正彦「両端をフェニルおよびパーフルオロフェニル基で保護したチオフェン-ピロールオリゴマーの合成と性質」第89日本化学会春季年会、2009. 3、東京

②宮田敏彦、西長 亨、高瀬雅祥、伊与田正彦「ピロール、フェニル基を組み合わせた π 共役系分子のクロミズム」第35回有機典型元素化学討論会、2008. 12、八王子

③藤井美香、西長 亨、高瀬雅祥、伊与田正彦「チオフェンとピロールからなる π 共役オリゴマーのカチオン種の性質」第35回有機典型元素化学討論会、2008. 12、八王子

④藤井美香、西長 亨、高瀬雅祥、伊与田正彦「チオフェンとピロールからなる π 共役オリゴマーのカチオン種の性質」第2回有機 π 電子系シンポジウム、2008. 12、宮島 (優秀ポスター賞受賞)

⑤宮田敏彦、西長 亨、高瀬雅祥、伊与田正彦「チオフェン、ピロール、フェニル基を組み合わせた π 共役系分子のクロミズム」第19回基礎有機化学討論会、2008. 10、吹田

⑥藤井美香、西長 亨、伊与田正彦「FET用有機半導体を指向した新規チオフェン-ピロールオリゴマーの合成」日本化学会第2回関東支部大会、2008. 9、桐生

⑦藤井美香、西長 亨、伊与田正彦「チオフェンとピロールからなる有機半導体の合成とFET特性」第88日本化学会春季年会、2008. 3、東京

⑧宮田敏彦、西長 亨、伊与田正彦「チオフェン、ピロール、フェニル基を組み合わせた新規有機半導体の合成」第88日本化学会春季年会、2008. 3、東京

⑨藤井美香、西長 亨、伊与田正彦「新規チオフェン-ピロールオリゴマーの合成とFET特性」第37回構造有機化学討論会、2007. 10、札幌

⑩藤井美香、西長 亨、伊与田正彦「FET用有機半導体を指向した新規チオフェン-ピロールオリゴマーの合成」日本化学会第1回関東支部大会、2007. 9、八王子

〔その他〕

ホームページ

<http://www.sci.metro-u.ac.jp/chem/org/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

西長 亨 (NISHINAGA TOHRU)

首都大学東京大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：30281108