

平成 22 年 6 月 4 日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）

研究期間：平成 20 年度～平成 21 年度

課題番号：20850036

研究課題名（和文） 縮環 π 電子系ナノリボンの創製と機能開拓研究課題名（英文） Creation and Functional Exploitation of Fused π -electronic nanoribbon

研究代表者

岡本 敏宏 (OKAMOTO TOSHIHIRO)

東京大学・大学院理学系研究科・特任助教

研究者番号：80469931

研究成果の概要（和文）：

グラファイトの構成単位であるグラフェンに代表されるベンゼン環が広く縮環した π 電子系材料は有機エレクトロニクス材料の主演として、活発に研究がなされている。本研究では、グラフェンの構成単位である縮環 π 電子系骨格に特に着目し、新規有機半導体材料の創製と基礎特性評価を行った。また、電荷輸送の鍵となる分子集合体構造制御法の開発に関しても取り組んだ。今回、デザインした多くの化合物は高い電荷移動度を示すことを見出した。

研究成果の概要（英文）：

Widely Fused π -electronic compounds such as graphene which is constituted of graphite play the leading role in organic electronics materials. In this research, we focus on the fused π -electronic core. We have carried out the synthesis and properties of new organic semiconducting materials. In addition, we have also developed the structural control methodology of molecular aggregation to produce high charge carrier properties. As a result, it is found that many compounds exhibited high charge mobilities.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成 20 年度	1,320,000	396,000	1,716,000
平成 21 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,520,000	756,000	3,276,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学，機能材料・デバイス

キーワード：縮環 π 電子系，チオフェンナノリボン，有機半導体，分子集合体，電荷輸送，2次元シート， π スタッキング

1. 研究開始当初の背景

グラフェン（グラフェンナノリボン）はグラファイトの構成単位で sp^2 結合した炭素からなる単原子厚の二次元構造であり、シリコンを超える高い電子移動度、特異な量子効果、高電導性など興味深い物性を持ち、活発に研究が展開されている化合物である。

グラフェン（グラフェンナノリボン）を目的に合った有機機能性材料として用いるためには、ナノリボンの幅や端の構造を制御することが非常に重要となる。

2. 研究の目的

本研究では、グラフェンナノリボンのリボン幅と端の構造の制御を目的とし、直鎖上のグラフェンナノリボンおよびその類縁体である酸素、硫黄、窒素原子で架橋したヘテロアセンナノリボンをデザインし、系統的にリボン幅や周囲の構造による物性変化を詳細に検討し、究極な有機機能性材料の構築を目指すことを目的とする。さらに、得られる一連のナノリボンを誘導化し、化学結合や超分子相互作用を介した集積化により、次元規制されたナノリボン集合体の構築とその機能開拓に取り組む。一連のナノリボンのビルディングブロックとしての可能性を探索する。

3. 研究の方法

本研究を円滑に進めるために、鍵となるのは如何に効率的に目的である化合物群を合成するかである。まずは、ベンゼン環が縮環したジベンゾナフタセン誘導体の合成に関して検討を行い、この方法を硫黄類縁体の合成法への展開に取り組む。開発した反応を用いて、各種置換基を有する誘導体の合成を行い、高い電荷輸送特性を有する集合体の構築に取り組む。また、新しい発想に基づいた分子構造制御法の開発にも取り組む。

4. 研究成果

(1) グラフェンの構成単位であるジベンゾナフタセン誘導体の合成と機能

広い π 共役系を有するディスク状分子は、 π スタッキングなどの分子間相互作用により自己集合して、カラム状の集積体を形成しやすい。このカラムは電荷キャリアの通り道を提供するため、有機エレクトロニクスのコポーネントとして注目されている。特に、これらの化合物群を用いて流動性を有する液晶を作製できれば、デバイスの作製プロセスが容易で、自己修復能を示す材料の創製が可能となる。ここでは、高いキャリア移動度を示す液晶性有機半導体の構築を目的に、グラフェンの構成単位であるジベンゾナフタセン誘導体 (1) と、これから誘導される酸化体であるキノン (2) を基本骨格とし、周辺に適切な側鎖を導入した分子をデザイン

した (図 1)。過去に、ジベンゾナフタセン骨格に 6 および 8 つのアルキル基を導入した誘導体の液晶性について報告がなされているが、物性に関する知見は全く得られていない。さらにキノン **2** は、分子内に電子供与性と受容性ユニットを同時に有しているため、ホールと電子の両方を輸送する両極性有機半導体材料として機能することも期待される。

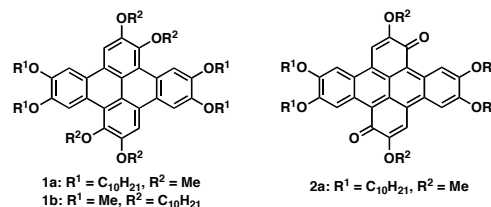


図 1. 化合物 **1** と **2** の分子構造。

ジアルコキシベンゼン誘導体から出発し、鈴木-宮浦カップリングを経て、オルトクォーターフェニル前駆体を良好な収率で得た。この前駆体の塩化鉄 (III) を用いた酸化的環化反応により、新規ジベンゾナフタセン誘導体 **1a-b** を合成した。さらに **1a** を酢酸中、クロラニル/濃硫酸で酸化して **2a** を 70% の収率で得た。

化合物 **1a** と **2a** の酸化還元挙動をサイク

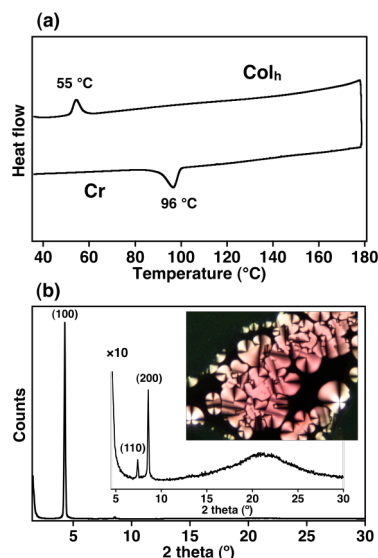


図 2. (a) 化合物 **2a** の DSC 図. (b) 100 °C における化合物 **2a** の XRD パターン (挿絵図: 化合物 **2a** のヘキサゴナルカラムナー相図)。

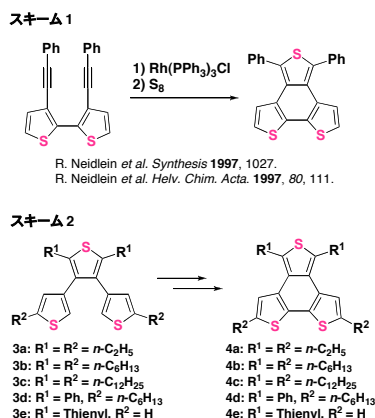
リックボルタンメトリーにより評価したところ、**1a** は可逆な一電子酸化を受け、一方 **2a** は非可逆な酸化と可逆な還元反応性を示した。電子吸収スペクトルにおいて、**1a** の吸収末端は 410 nm であるのに対し、**2a** では近赤外領域まで吸収帯を有していた。すなわち **2a** は非常に狭い HOMO-LUMO ギャップを有している。DSC, XRD 測定および POM 観察か

ら、**1a** は中間相を示さないのに対し、**2a** は 100 °C 付近で結晶からヘキサゴナルカラムナ一液晶へ相転移するという対照的な挙動を示した (図 2). わずかな分子構造の違いにもかかわらず、**1a** と **2a** で相挙動が大きく異なることは興味深い. 電荷輸送特性を評価するために、予備的にキャストフィルムを作製して非接触電導度測定を行ったところ、化合物 **1** は良好な過渡電導度を示すことを見出している.

今後、得られた新規化合物の詳細な電荷輸送特性を調べるとともに、薄膜トランジスタや太陽電池などのデバイスを作製して有機半導体材料としての特性を評価する予定である.

(2) グラフェンの硫黄類縁体であるベンゾトリチオフェン誘導体の合成と特性

グラフェンの含硫黄類縁体であるベンゾトリチオフェンからなるディスク状分子 (**4**) をデザインした (スキーム 2). π 共役系骨格に硫黄原子などのヘテロ原子を導入した化合物では、 π - π 相互作用に加えてヘテロ原子間相互作用の発現が期待でき、分子集合形態を多次元で制御することが可能になる. したがって、**4** のように周辺に硫黄原子を有するディスク状分子では、縦方向に働く π スタッキングと、横方向に働く分子間 S...S 相互作用により、集合体中の分子配列を二次元的に制御できると考えた. これらベンゾトリチオフェン骨格を有する誘導体については、過去に、スキーム 1 に示すルートでの合成例があるのみで、その性質については全く報告されておらず、どのような機能発現するか非常に興味深い.



ターチオフェン誘導体 **3a-e** は、対応する 3,4-ジプロモチオフェンとトリブチルスタニルチオフェンとの Stille カップリング反応により合成した. 続いて、**3a-e** の塩化鉄を用いた酸化的環化、または、有機金属試薬を用いた分子内環化反応により、新規ベンゾトリチオフェン誘導体 **4a-e** を良好な収率で得た (スキーム 2).

サイクリックボルタンメトリーにより、化

合物 **4** の誘導体はすべて高い電子供与性を有し、可逆な酸化反応を受けることを確認した. さらに、側鎖がエチル基である **4a** とチエニル基である **4e** の良質な単結晶を得ることに成功し、X線解析によりそれらの結晶構造を明らかにした. 例えば、**4e** の結晶中では、ベンゾトリチオフェン骨格が一次元に集積してリボン構造を形成し、さらに隣り合うリボン同士は、両末端の 2 つのチオフェン環の π スタッキングによって連結し、結果として二次元シートが形成されている (図 3).

化合物 **4** の電荷輸送特性を調べる目的で、それぞれのキャストフィルムを用いて、物質の本質的な電導挙動の評価が可能な非接触電導度測定を行った. その結果、今回デザインした誘導体の多くが高いホール移動度を示すことを見出した. 今後、得られた単結晶 **4e** を用いた非接触電導度測定を行い、電荷輸送の異方性についても検討する予定である. また、**4** を基本ユニットとして共役高分子を合成し、有機エレクトロニクス材料としての展開を図る.

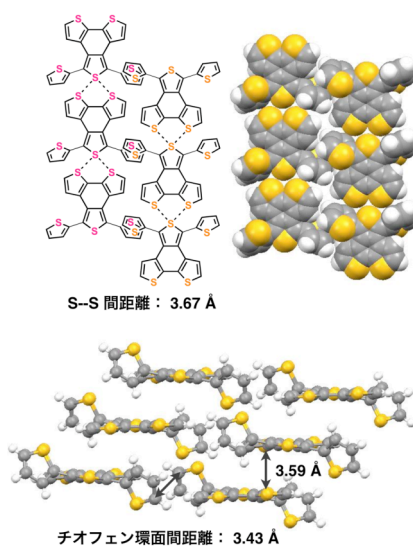


図 3. 化合物 **4e** の結晶構造.

(3) 分子のパッキング制御法の開発と物性評価

① アリール基とパーフルオロアリール基によるパッキング構造制御

高い電荷輸送性材料の創製するためには、有機半導体分子を如何に思い通りにパイスタックさせるかが非常に重要である. ここでは、静電的相互作用により形成されるベンゼンとパーフルオロベンゼン間の face-to-face パイスタッキング構造に着目した. すなわち、この興味深い構造を巧みに活かすべく、アリール基とパーフルオロアリール基を置換基として有する化合物を設計した (図 4). 有機エレクトロニクス分野において、このようなアプローチによるパッキング構造制御の報告

例はこれまでにない。

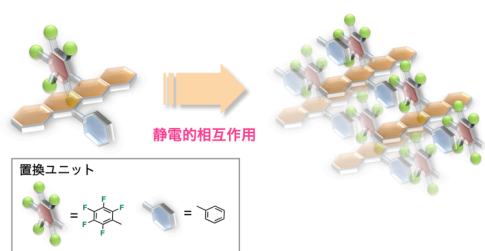


図 4. 分子集合体構造制御。

5,11-ジプロモテトラセンを出発原料として用い、鈴木-宮浦カップリング反応によりアリール基を、パラジウム触媒を用いた炭素-水素結合活性化反応によりパーフルオロアリール基を導入し、目的の化合物 **5** を得た。得られた化合物 **5** の電気化学特性を評価したところ可逆な酸化、還元過程を示した。また、単結晶 X 線構造解析を行ったところ、フェニル基とペンタフルオロフェニル基間の静電的相互作用と相補的に働く C-H...F 相互作用により、フェニル基とペンタフルオロフェニル基間でのパイスタッキングが支配的となる結晶成長が起こり、結果としてテトラセンが face-to-face にパイスタッキングした構造が形成することを見いだした (図 5a-b)。比較化合物として 2 つのフェニル基を導入した化合物 **6** は 2 つの相互作用を持たないため、C-H... π 相互作用のみによる結晶構造が得られ、(図 3c) 化合物 **5** のパッキング構造は、フェニル基とパーフルオロフェニル基の導入により、形成していることがわかった。

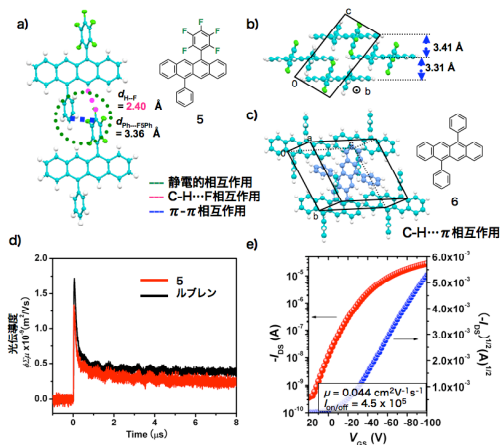


図 5. a), b) 化合物 **5** の結晶構造. c) 化合物 **6** の結晶構造. d) 化合物 **5** とルブレンの光伝導度測定結果. e) 化合物 **5** の半導体特性結果。

化合物 **5** の電荷輸送特性を明らかにするために、光伝導度測定および有機薄膜トランジスタ測定を行った。結晶での光電導度測定から、高い正孔移動度を持つ事でよく知られて

いるルブレンと比較したところ、ルブレンに相当する高い光伝導度を得た (図 5d)。また、薄膜中での正孔移動度測定から、**5** は $10^{-2} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ オーダーの正孔移動度 (図 5e) を示し、ジフェニル誘導体である **6** より 100 倍以上高い性能を有することを見いだした。

以上から、今回開発した新規なパッキング構造制御法は、有機エレクトロニクス分野における新しい材料設計指針を示し、今後、本コンセプトを高分子材料設計にも展開する予定である。

② 分子内ダイポールによる 1 次元パッキング構造制御

電荷輸送の次元性制御を目的として、電荷輸送性化合物であるテトラセンに電子求引基であるイミド基と電子供与基であるジスルフィド基を導入した化合物 **8** を設計した。この化合物の最大の特徴は、イミド基の N 位にさまざまな置換基を導入でき、集合体の構造、電子構造や有機溶媒への溶解性などの制御ができることである。

テトラセンを出発物質とし、NBS によるプロモ化を経てブチリチウムとドライアイスと反応させることでテトラセンカルボン酸を合成した。次にこの酸塩化物と各種イソシアナートと塩化アルミニウム存在下に反応させ、対応するテトラセンイミド **7a-b** を紫色固体として得た。この反応は室温でかつ短時間で進行する。また、対応するテトラセンイミドと硫黄を無溶媒下 200-230 °C で反応させ、テトラセンイミドジスルフィド **8a-b** を青色固体として得た。テトラセンの紫外可視吸収末端が約 500 nm (2.48 eV) であるのに対して、**7a** は約 650 nm (1.91 eV)、**8a** ではさらに伸びて約 830 nm (1.49 eV) であり、HOMO-LUMO ギャップがより狭くなっていることがわかった。また、電気化学測定から、

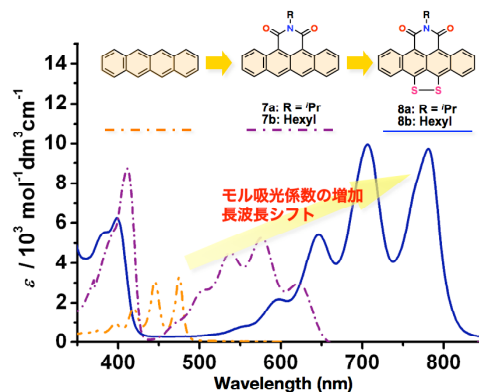


図 6. テトラセン、化合物 **7a** と **8a** の紫外可視吸収スペクトル。

8a は可逆な波を示し、酸化体及び還元体が安定であることがわかった。化合物 **8a** は青色

針状結晶が得られ、単結晶 X 線構造解析から、head-to-tail 型のパイスタッキング構造していることがわかった (図 7)。また、長鎖のアルキル基を導入した化合物 **8b** は興味深いことにナノオーダー (約 300 nm) のワイヤーが形成し、N 位の置換基により生成するワイヤーのサイズを制御可能であることがわかった。予備的に、得られた化合物 **8** を有機薄膜太陽電池の p 層および n 層に用いたところ、それぞれ約 1%の変換効率を与え、両極性材料として働くことも明らかにした。

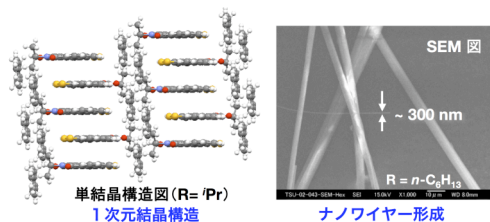


図 7. 化合物 **8a** の結晶構造 (左図). 化合物 **8b** の SEM 図 (右図).

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 0 件)

特になし。

[学会発表] (計 5 件)

(1) 中原勝正・岡本敏宏・佐伯昭紀・関修平・松尾豊, 「アリールーパーフルオロアリール基間相互作用を用いた電荷輸送性縮環パイ電子系材料の構造制御と光物性」, 第 90 日本化学会春季年会, 3E6-02, 平成 22 年 3 月, 近畿大学, 大阪.

(2) 鈴木毅・岡本敏宏・松尾豊, 「長波長吸収を持つ新規拡張パイ電子系有機半導体材料の創製」, 第 90 日本化学会春季年会, 3E6-01, 平成 22 年 3 月, 近畿大学, 大阪.

(3) T. Okamoto, K. Nakahara, T. Suzuki, Y. Matsuo, “Linear Fused π -Conjugated Semiconductors for Organic Electronics”, 9th Tateshina Conference on Organic Chemistry, PO-37, Tateshina Forum, Nagano, November 2009.

(4) 長嶺有花・岡本敏宏・梶谷 孝・福島孝典・相田卓三, 「ジベンゾナフタセン骨格を基盤とする新規液晶性有機半導体の開発」, 第 89 日本化学会春季年会, 3E3-43A, 平成 21 年 3 月, 日本大学, 千葉.

(5) 小川佐保・岡本敏宏・福島孝典・

相田卓三, 「チオフェン縮環 π -ディスクをコンポーネントとする分子集合体の構築とその機能」, 第 89 日本化学会春季年会, 2D1-35A, 平成 21 年 3 月, 日本大学, 千葉.

[図書] (計 0 件)

特になし

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 電荷輸送材料, それを用いた薄膜及び有機電子デバイス, 並びにパイ電子系化合物
発明者: 松尾 豊, 岡本 敏宏, 中原 勝正
権利者: 同上

種類:

番号: 2010-054572

出願年月日: 2010 年 3 月 11 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡本 敏宏 (OKAMOTO TOSHIHIRO)

東京大学・大学院理学系研究科・特任助教

研究者番号: 80469931

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: