

令和 4 年 5 月 13 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2020～2021

課題番号：20K21224

研究課題名(和文)ピラジカル性を調節したキノイド分子の開発と光ダイオードおよび熱電変換素子への応用

研究課題名(英文) Development of quinoidal molecules with tuned biradical character and application to photodiode and thermoelectric devices

研究代表者

家 裕隆 (IE, YUTAKA)

大阪大学・産業科学研究所・教授

研究者番号：80362622

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：キノイド構造の長鎖オリゴチオフェンは高いピラジカル性に起因して合成が困難な分子である。本研究では、ピラジカル性制御に向けてベンゼン縮環を導入したキノイド構造チオフェン5量体の体系的な合成に成功し、その分子構造と基礎物性の相関を明らかとした。さらに、この分子の光物性と電気化学特性とキャリア輸送特性を活かすことで、近赤外応答フォトトランジスタの機能開発にも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

キノイド構造分子は基底状態においてキノイドとピラジカルとの共鳴構造であり、鎖長が伸長するにつれてピラジカル性の寄与が大きくなる。本研究では、ピラジカル性を精密に調節した長鎖キノイド構造オリゴチオフェンを系統的に創出し、その特異な基礎物性と半導体材料としての機能開拓に成功した。得られた知見は、近赤外光やピラジカル性を利用した新機軸の有機エレクトロニクス材料の開発に活かせると期待される。

研究成果の概要(英文)：Elucidating the nature of electronic structures in pi-extended quinoids is of considerable importance. In this study, we utilized the aromatic stabilization of the quinoidal form by introducing benzene-annelated isothianaphthene structures to shed light on the problem related to the development of long quinoidal systems with controlled quinoidal/aromatic contributions and stabilities. The electronic structures are controlled precisely by the number and position of benzene-annelations. These quinoidal pentathiophenes function as organic semiconductors in transistor and near infrared phototransistor devices. As a result, the combination of quinoidal structures with cross-conjugated units constitutes a novel approach to modulate the electronic properties of pi-extended quinoids.

研究分野：有機機能化学

キーワード：キノイド 有機半導体 電子輸送材料 光ダイオード 熱電変換

1. 研究開始当初の背景

π 共役分子は特有の光・電子物性を活かせることから、有機電界発光素子、有機電界効果トランジスタ (OFET)、有機薄膜太陽電池 (OPV) などの有機エレクトロニクスへの応用に向けた有機半導体材料開発が盛んに行われている。一般に有機半導体材料は、正孔をキャリアとする p 型半導体と電子をキャリアとする n 型半導体に大別される。それぞれの特性を発現させるためには、分子の最高被占軌道(HOMO)と最低空軌道(LUMO)のエネルギーレベルの精密な制御が重要である。このような有機半導体材料としては主に、ベンゼンやチオフェン等の芳香環が結合して構成される多環芳香族炭化水素の低分子や共役ポリマーなどが精力的に開発されている。これらの芳香族化合物とは異なる π 共役分子として、キノイド分子があげられる。Tschitschibabin によってビフェニル骨格を用いた先駆的な研究を皮切りに、様々なキノイド分子が開発されている。なかでも、キノイドオリゴチオフェンは、有機半導体材料として応用研究が精力的に行われている代表的なキノイド分子である。とりわけ、末端部位に電子求引性のジシアノメチレン基を有するキノイド構造のオリゴチオフェンは、n 型半導体材料として有望であり、OFET への応用研究が主に行われている。キノイド分子の電子物性における特徴的な性質として、基底状態でピラジカル性が発現することが挙げられる (図 1)。実際、キノイド構造のオリゴチオフェンにおいても、基底状態においてキノイドとピラジカルとの共鳴構造を有することが明らかにされている。キノイド分子におけるピラジカル性は、非線形光学やシングレットフィッション機構を含む OPV への応用の観点から期待されている。一方、ピラジカル性はこれに起因するキャリア失活や分子の不安定性を引き起こす要因ともなることから、キノイド構造分子の有機エレクトロニクス応用に向けて、ピラジカル性の精密制御が重要な課題となる。

2. 研究の目的

上記の背景のもと、本研究では有機半導体材料への応用を目的として、キノイド構造オリゴチオフェンの構造安定化を施した分子の合成を行い、各種物性および半導体特性の評価から、新機能開拓に向けた分子設計指針の確立を目指した。通常、鎖長伸長に伴ってピラジカル構造の寄与が高くなると化学的安定性が低下するため、有機半導体としての応用が困難となる。例えば、理論計算でキノイド構造チオフェン 3 量体のピラジカル性は 46% であるのに対して、5 量体では 73% まで増加することが示唆されている。この高いピラジカル性に起因して化学的安定性が低下するため、キノイド構造チオフェン 5 量体の開発はこれまでほとんど行われていない。そこで本研究ではベンゼン縮環導入で安定性を向上し、かつ、ピラジカル性を調節したキノイド構造チオフェン 5 量体の系統的な開発を行った。創出した分子を有機半導体材料に用いることで、近赤外領域の光に応答可能な光ダイオードの開発に挑戦した。

3. 研究の方法

本研究では、芳香族安定化効果が期待できる構造として、ベンゼン環を縮環したベンゾ[c]チオフェン骨格に着目した。ベンゼン縮環をもたない、キノイド構造のチオフェン 6 量体 **T6** のピラジカル性は理論計算から 75% と見積もられている (図 1)。この高いピラジカル性を反映して、この分子の単離精製はこれまで報告されていない。これに対して我々は、ベンゼン縮環導入による共鳴安定化を利用することでキノイド構造の寄与が大きくなることを見出している。具体的には、2 つのベンゼン縮環を導入した **B2T6** のピラジカル性は 56% まで減少し、単離精製が可能となる (*J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 7493.)。さらに、全てのチオフェン環にベンゼン縮環を導入

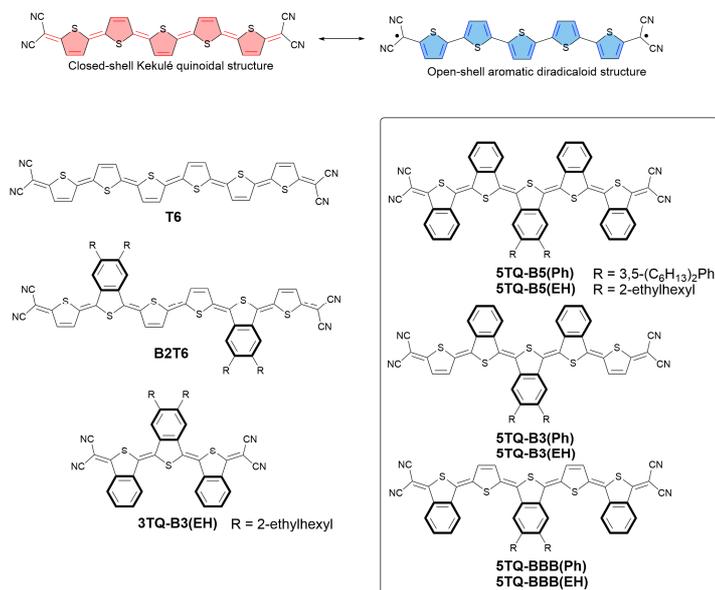


図 1 キノイド構造オリゴチオフェンの分子構造

したキノイド構造チオフェン 3 量体 3TQ-B3(EH)はピラジカル性の寄与をもたない電子構造となることも見出している (*Org. Lett.* 2020, 22, 547.)。これらの知見から、ベンゾ[c]チオフェン骨格を用いて、ベンゼン縮環の位置と数が異なるキノイド構造チオフェン 5 量体を系統的に合成することができれば、分子構造とピラジカル性の相関解明に繋がると考え、5TQ-B5, 5TQ-B3, 5TQ-BBB 骨格の開発を行った。キノイド構造チオフェン 5 量体への鎖長伸長に伴い有機溶媒への溶解度が著しく減少したことから、可溶化基として、3,5-(dihexyl)phenyl 基と 2-ethylhexyl 基の 2 種類を用いた。

4. 研究成果

基本骨格のベンゾ[c]チオフェン (1) はベンゼン環の共鳴安定化によってチオフェン環の芳香族性が低下するため、取り扱いが困難であった。実際、高い最高占有軌道レベルとピラジカル性のため、構造の明確なオリゴチオフェンは、2 量体の合成に留まっている。そこで本研究では、熱変換型のベンゾ[c]チオフェン前駆体 2 を活用する合成ルートを構築した。すなわち、キノイド構造の前駆体 5TQ-B 骨格を構築し、最後に真空下で 260 °C 条件で熱変換を行うことで完全ベンゼン縮環構造の 5TQ-B5 を合成することができた (図 2(a))。同様の方法で 5TQ-B3 と 5TQ-BBB の合成も行うことができた。

5TQ-B5(EH), 5TQ-B3(EH), 5TQ-BBB(EH)の前駆体となる 5TQ-B(EH), 3, 4 の熱重量分析を行ったところ、190-220 °C にエチレン分子の脱離に相当する重量減少が観測され、期待通り熱変換が進行することが明らかとなった (図 2(b))。生成したいずれのキノイド分子も 5% 分解温度は 300 °C 以上であり、十分な熱安定性を有していることが明らかとなった。

5TQ-B5, 5TQ-B3, 5TQ-BBB 骨格のピラジカル性はそれぞれ理論計算から 0%, 0%, 44% と見積もられた。ベンゼン縮環の数が同じ 5TQ-B3, 5TQ-BBB において、顕著なピラジカル性の差が見られたことから、ベンゼン縮環の導入位置がピラジカル性の調節に有効であることが示唆された。ラマン分光測定からこれらのピラジカル性を反映した特徴的なスペクトルが観測された。

電子吸収スペクトル測定において、チオフェン 5 量体まで鎖長伸長したことで 3TQ-B3(EH) より長波長シフトし、5TQ-B5(Ph), 5TQ-B3(Ph), 5TQ-BBB(Ph) のクロロホルム溶液の吸収極大波長はそれぞれ 757, 829, 830 nm に観測された (図 2(c))。

微分パルスボルタメトリー測定において、5TQ-B5(Ph), 5TQ-B3(Ph), 5TQ-BBB(Ph) の還元電位はそれぞれ、-1.06, -0.76, -0.81 V に観測された。一方、酸化電位は 0.30, 0.35, 0.21 V に観測された。

有機電界効果トランジスタにおいて 5TQ-B5(EH) が p 型特性 (正孔移動度: $6.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) を示したのに対して、5TQ-B3(EH) (正孔移動度: $1.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、電子移動度: $1.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) と 5TQ-BBB(EH) (正孔移動度: $2.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、電子移動度: $4.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) は両極性特性を発現した。

5TQ-B5(EH) は薄膜状態の電子吸収スペクトル測定において、近赤外領域の 806 nm に吸収極大を示す光吸収特性を有しており、p 型のトランジスタ特性を示したことから、近赤外応答フォトトランジスタとしての評価を行った。その結果、5TQ-B5(EH) と 2CF₃-BP の混合薄膜に対して、810 nm の近赤外光を照射すると、これに反応した電流特性が観測された (図 2(d))。

以上、本研究では、ピラジカル性制御に向けてベンゼン縮環を導入したキノイド構造チオフェン 5 量体の系統的な開発を行い、その分子構造と基礎物性の相関を明らかとした。さらに、この分子の光物性とキャリア輸送特性を活かすことで、近赤外応答フォトトランジスタの機能開発にも成功した。

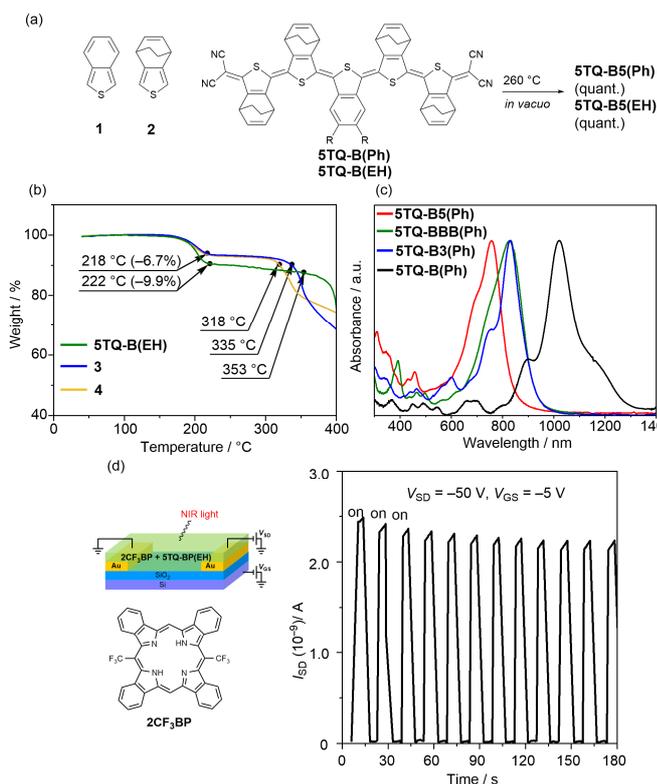


図 2 (a)キノイド構造オリゴチオフェンの分子構造と鍵となる変換反応、(b) TGA 測定、(c) UV-vis 測定、(d) 近赤外応答フォトトランジスタ特性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 S. Chatterjee, T. Ohto, H. Tada, S. Jinnai, Y. Ie	4. 巻 8
2. 論文標題 Correlation between the Dipole Moment of Nonfullerene Acceptors and the Active Layer Morphology of Green-Solvent-Processed P3HT-Based Organic Solar Cells	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Sustainable Chem. Eng.	6. 最初と最後の頁 19013-19022
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acssuschemeng.0c07114	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Y. Ie, Y. Okamoto, T. Inoue, T. Seo, T. Ohto, R. Yamada, H. Tada, Y. Aso	4. 巻 143
2. 論文標題 Improving Intramolecular Hopping Charge Transport via Periodical Segmentation of π -Conjugation in a Molecule	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Am. Chem. Soc.	6. 最初と最後の頁 599-603
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c10560	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 T. Ohto, A. Tashiro, T. Seo, N. Kawaguchi, Y. Numai, J. Tokumoto, S. Yamaguchi, R. Yamada, H. Tada, Y. Aso, Y. Ie	4. 巻 17
2. 論文標題 Single-Molecule Conductance of a π -Hybridized Tripodal Anchor while Maintaining Electronic Communication	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Small	6. 最初と最後の頁 2006709
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/smll.202006709	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 S. Moles, Sergio; J. L. Zafra, K. Yamamoto, Y. Aso, Y. Ie, J. Casado	4. 巻 9
2. 論文標題 Oligoene and Cyanine Features of Tetracyano Quinoidal Oligothiophenes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Mater. Chem. C	6. 最初と最後の頁 10727-10740
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1TC01436F	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 K. Yamamoto, S. M. Quintero, S. Jinnai, E. Jeong, K. Matsuo, M. Suzuki, H. Yamada, J. Casado, Y. Ie	4. 巻 10
2. 論文標題 Cross-conjugated Isothianaphthene Quinoids: A Versatile Strategy for Controlling Electronic Structures	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 J. Mater. Chem. C	6. 最初と最後の頁 4424-4433
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1TC05794D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 S. Jinnai, Y. Ie	4. 巻 34
2. 論文標題 Synthesis, Properties, and Photovoltaic Characteristics of Arch-and S-shaped Naphthobisthiadiazole-based Acceptors	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Photopolym. Sci. Technol.	6. 最初と最後の頁 285-290
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2494/photopolymer.34.285	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 S. Jinnai, A. Oi, T. Seo, T. Moriyama, R. Minami, S. Higashida, Y. Ie	4. 巻 53
2. 論文標題 Electron-Accepting -Conjugated Compound Containing Cyano-Substituted Naphthobisthiadiazole as Nonfullerene Acceptor in Organic Solar Cells	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Synthesis	6. 最初と最後の頁 3390-3396
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1055/a-1528-1632	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 山本 恵太郎、家 裕隆
2. 発表標題 ピラジカル性を制御したベンゾ縮環型キノイドオリゴチオフェンの合成と物性
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山本 恵太郎、安蘇 芳雄、家 裕隆
2. 発表標題 キノイド構造の安定化に基づくキノイドオリゴチオフェンの機能化
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 家 裕隆
2. 発表標題 非フラーレン型アクセプターへの応用に向けた新規 共役分子の開発
3. 学会等名 2021年光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 家 裕隆
2. 発表標題 エレクトロニクス応用に向けた精密設計に基づく機能性 π 共役分子の開発
3. 学会等名 M&BE 6月研究会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yutaka Ie
2. 発表標題 Dipole Moment of Nonfullerene Acceptors: A Strategy for Green-Solvent Processed P3HT-Based Organic Solar Cells
3. 学会等名 239th ECS Meeting (招待講演)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------