

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：16201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410099

研究課題名(和文) N-Heteroaceneを基盤とした有機および有機無機機能性材料の創出

研究課題名(英文) Development of organic-inorganic materials based on N-heteroacenes

研究代表者

磯田 恭佑 (ISODA, Kyosuke)

香川大学・工学部・講師

研究者番号：20568620

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、N-heteroaceneを基盤とした有機機能性材料および有機無機複合材料の構築を目的として研究を行ってきた。1つ目は、自己組織性を有する液晶性N-heteroaceneの合成に成功した。本材料は、双極子モーメントが液晶相を安定することを解明した。2つ目は、N-heteroaceneを有機配位子とした金属錯体の構築であり、この材料合成法は新たなラジカルアニオン種を形成する手法となった。3つ目は、刺激応答性発光性N-heteroaceneの構築である。本材料は、青色発光特性を示す塗布膜を形成可能であり、この薄膜に酸蒸気を曝露することで、その発光色は橙色への変化することが確認された。

研究成果の概要(英文)：In this project, our object is to develop the organic functional materials and organic-inorganic materials based N-heteroacenes. We have synthesized self-organized liquid-crystalline N-heteroacenes. This liquid-crystalline phase should be stabilized by the induced dipole moment. Also, we have synthesized metal complexes based on N-heteroacene as organic ligand. we have synthesized stimuli-responsive fluorescent N-heteroacene showing blue emission in thin coated film. When this film is exposed to HCl vapor, the fluorescent color is changed from blue to orange.

研究分野：有機機能性材料

キーワード：N-heteroacene 有機機能性材料 有機無機機能性材料 超分子化学 刺激応答性材料 ラジカルアニオン レドックス

1. 研究開始当初の背景

N-Heteroaceneを基幹骨格とした有機および有機無機複合材料の創製を目的とする。近年、有機エレクトロニクス発展において新規有機半導体の開発は欠かすことができない。これまでペンタセンなどの正孔輸送型(p型)p共役分子は、高機能な有機半導体として電界効果トランジスタ(FET)に応用されている(*Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 452.)。一方、電子輸送型(n型)p共役分子はフラーレン誘導体(PCBM)以外開発が遅れている(*Chem. Mater.* 2011, *23*, 568. 図1右上)。しかし、フラーレンは骨格への化学修飾手法が少なく、電子輸送特性に寄与する最低空分子軌道(LUMO)の制御法が少ない。これらの問題解決のため、申請者は化学修飾が容易でLUMOの制御が簡便に行える*N*-Heteroaceneに注目した(*Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6780.)。

N-Heteroaceneはベンゼン環が直線上に縮環したAcene骨格内にN原子が置換した平面構造のp共役分子である(*Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028.)。Winklerらが、計算化学的に*N*-Heteroacene誘導体のn型半導体としての有用性を提案して以来(*JACS* **2007**, *129*, 1805.)、BunzやMiaoらが実験化学的にn型半導体特性を報告している(*Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3810; *Synlett* **2012**, 326.)。

2. 研究の目的

N-Heteroaceneによる有機および有機無機複合材料の創製を目的とする。本申請では、我々が開発した電子アクセプター型p共役分子 Tetraazanaphthacene (TANC, Isoda *et al.*, *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 937.) を基本骨格に用いて、(1)問題解決型および(2)新規材料創出型研究を提案する。(1)液晶性電子輸送型(n型)半導体の創製とその配向制御によるFET特性発現は薄膜材料により、(2)クラウンエーテル置換型単一分子性半導体の創出は

単結晶を用いて電子伝導機構の解明を行う。*N*-Heteroacene誘導体の研究は、近年国外で盛んになりつつある。国内では我々が先駆けて分子性半導体や自己組織化材料の構築を報告しているため高い独創性を有する。これら以外にも、本研究を行う中で得られた新規機能性材料を幾つか発見することができたので、報告する。

3. 研究の方法

すべての材料は、誘起合成を基盤として行った。また、得られた材料は様々な測定を行うことで、その特性を調べた。

4. 研究成果

(1) 自己組織性液晶材料の合成

本材料は、4段階の合成により得られた(Figure 1)。これらの材料は、分子内に電子供与基および電子受容基を有するため、双極子モーメントが誘起される。特に、電子受容基がないものと比較した場合、その双極子モーメントの大きさは2倍以上となっている。この双極子モーメントは自己組織化過程で非常に重要な役割を果たし、液晶相の安定化に強く影響を与えることが解明された(Table 1)。液晶相を形成している薄膜内では、その双極子モーメントを打ち消すようにアンチパラレルに配向していることがXRD測定より推察された。

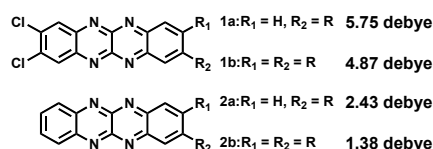


Figure 1. 分子構造

Table 1. Liquid-crystalline behavior of **1** and **2**.

Compound	Phase transition ^[a]
1a	[b] SmC 152.8 (8.01) Iso
1b	[b] SmC 109.9 (22.6) Iso
2a	[b] SmA 91.3 (18.2) Iso
2b	[b] Col _h 73.6 (8.30) Iso

[a] Phase transition temperatures (°C) and enthalpy

changes in parentheses ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) determined by DSC on a second heating at the scanning velocity of $10\text{ }^{\circ}\text{C}\text{ min}^{-1}$. SmA: smectic A; SmC: smectic C; Col_h : hexagonal columnar; Iso: isotropic. [b] No distinct transition peaks are detected on DSC measurement below $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

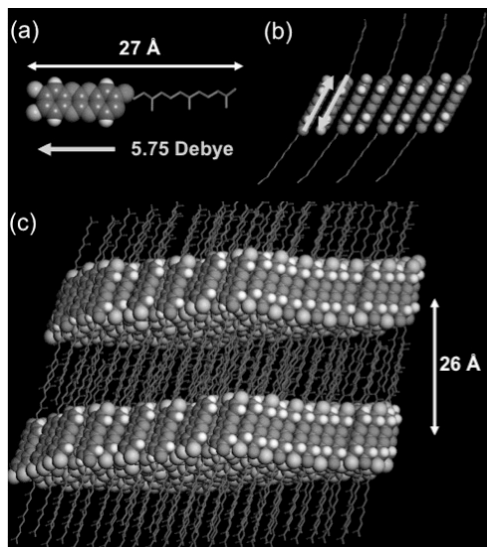


Figure 2. 液晶相内での分子配列

(2) N-Heteroacene からなるラジカルアニオンの構築

N-Heteroacene を有機配位子とした新規ラジカルアニオンの合成に成功した。この材料は、クラウンエーテルと N-heteroacene からなる電子アクセプターを用いて、それを窒素雰囲気下のグローブボックス中にて電解を行うことで、合成を行った。得られた結晶は黒緑色結晶であり、ラジカルアニオン状態であることがわかった。さらに、これらの単結晶 X 線構造解析を行ったところ、電解質として使用した Na^+ イオンがクラウンエーテルおよび N-heteroacene の imino-N に配位した特異な構造を形成していることが確認された。

(3) 刺激応答性発光材料の合成

本研究では、N-heteroacene からなる刺激応答性発光性材料の構築に成功した。用いた化合物は非常に簡単な構造からなり、その合成も非常に簡便に行うことが可能である。この材料は有機溶媒に対して溶解性が高く、その

塗布膜は青色発光を示す。一方で、この薄膜は酸蒸気に曝露するとその発光色は、その曝露時間に伴い変化していく。1 秒後は、白色発光に近い色を示し、その後橙色へと変化することが確認されている (Figure 3)。

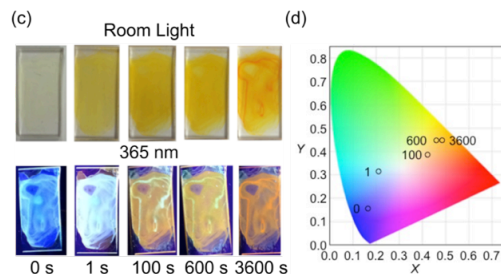


Figure 3. 酸曝露に伴う発光色の変化と色度図

この材料は、加熱による真空乾燥により元の状態に戻すことが可能であるため、可逆性を有する新規刺激応答性発光材料として機能することが解明された。

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 5 件)

1. Acid-Responsive N-Heteroacene-based Material Showing Multi-Emission Colors

Kyosuke Isoda,

ChemistryOpen (Wiley-VCH), 2017, 6, 242-246.

(査読あり)

2. Dipole-Driven Self-Organization of Liquid-Crystalline N-Heteroacene Derivatives Showing Redox-Properties

Kyosuke Isoda*, Ippei Kawamoto, Atsushi Seki, Masafumi Funahashi, and Makoto Tadokoro*

ChemistrySelect (Wiley-VCH), 2017, 2, 300-303.

(査読あり)

3. Electron Transport of Photoconductive n-Type Liquid Crystals Based on a Redox-Active Tetraazanaphthacene Framework

Kyosuke Isoda*, Tomonori Abe, Masahiro

Funahashi, and Makoto Tadokoro*, *Chemistry -European Journal* (WILEY-VCH), 2014, 20, 7232-7235. (査読あり)

〔学会発表〕 (計 10 件)

1. 磯田恭佑、刺激応答型発光性 N-Heteroacene の創製 (2016.11.5.、2016 年日本化学会中国四国支部大会 香川大会、香川大学幸町キャンパス)
2. 磯田恭佑、N-Heteroacene 骨格を用いた新規機能性材料の創製 (2016.9.6.、徳島大学常三島キャンパス、公益社団法人化学工学会第 48 回秋季大会 (徳島県・徳島市))
3. 磯田恭佑、N-Heteroacene を基軸とした材料創製 (2016.1.29.、文部科学省 科学研究費新学術領域研究「元素ブロック高分子材料の創出」第 7 回公開シンポジウム、東京ビッグサイト (東京都・江東区))
4. 磯田恭佑、N-Heteroacene を用いた化学 — 基礎から機能性材料へ — (2014.6.7.、錯体若手の会、早稲田大学 (東京都・新宿区))

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○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

磯田 恭佑 (ISODA, Kyosuke)

東京理科大学・理学部・助教(H26-27)

香川大学・工学部・講師(H27-28)

研究者番号：20568620

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者

田所 誠 (TADOKORO, Makoto)

東京理科大学・理学部・教授

研究者番号：60249951

(4)研究協力者

()