

整理番号	2018-J-166	報告者氏名	深澤 愛子
------	------------	-------	-------

研究課題名

硫黄を含む中員環の特性を生かした高性能有機半導体の創製

<代表研究者> 機関名：京都大学 職名：教授 氏名：深澤 愛子

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

π 電子系を基本骨格とする機能性分子において、溶解性の確保や分子配列制御における置換基の果たす役割は大きい。この目的で現在最も広く用いられているのはアルキル基であるが、アルキル基の鎖長が溶解性や分子配向に及ぼす影響の予測は困難である。さらに、アルキル基は電子供与性に起因して軌道準位の上昇を招く。特に HOMO 準位の上昇は材料の酸素に対する安定性の低下に直結することから、時に深刻な問題となる。すなわち、 π 電子系の軌道準位に摂動を及ぼすことなく溶解性を担保し、かつ優れた結晶性を担保してくれるような置換基があれば理想的である。このような考えのもと我々は、硫黄を含む中員環で π 電子系をエンドキャップするという分子設計を着想した。硫黄官能基は従来、電子供与基として認識されてきたが、炭素に電気陰性度が近いことから (Pauling の値: C 2.55, S 2.58), C-S 結合は分極が小さく、誘起効果のみを考慮すると電子供与基として機能しないはずである。硫黄官能基を使い、ねじれた構造をもつ中員環に組み込む形でエンドキャップすることで、硫黄の非共有電子対と π 電子系との軌道相互作用を抑制し、 π 電子系の軌道準位への摂動を抑えることができると考えた。また、中員環の構造の柔軟性は、溶解性の向上に有効であると考えられる一方で、環構造による緩やかな構造規制によって、低温条件での優れた結晶性の発現を期待した。

この分子設計の proof-of-concept のための化合物群として、硫黄を含む 9 員環 (チアシクロノネン, TN) を両末端にもつ種々の鎖長のオリゴチオフエン TN_nT ($n=4-7$) を合成し、その物性について検討した結果、得られた TN_nT はいずれも加熱条件で有機溶媒に十分な溶解性をもつ一方で、常温では優れた結晶性を持ち、塗布法による結晶性薄膜の成膜が可能であることが確かめられた。また、TN 部位は母骨格の軌道準位に摂動を及ぼすことなく電気化学的安定性を付与できることが示された。さらに、 TN_6T は有機半導体として魅力的な herringbone 様のパッキング構造を形成し、塗布法により製膜し FET 素子への応用を検討した結果、塗布法により作成したオリゴチオフエン誘導体の FET 素子としては最高水準の性能を示したことに加え、大気に 3 週間暴露しても性能に変化がみられないことを明らかにした。また本研究では、これらの知見を他の π 共役骨格へ適用する試みを行ったほか、TN に含まれる硫黄の不斉酸化により、 π 電子系に後からキラリティーを導入する手法の開発にも取り組み、良好な条件を見出すことに成功した。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

口頭発表

1. 「硫黄の特性を活かした π 電子系の新展開」
深澤愛子
第86回有機化学研究会講演会（白鷺セミナー），2019年6月19日，大阪府立大学（招待講演）
2. 「第3周期典型元素の特性を生かした新奇電子系の創製と機能開拓」
深澤愛子
万有札幌シンポジウム，2019年7月6日，北海道大学（招待講演）
3. “Exploration of Novel π -Electron Systems toward Unusual Yet Stable Functional Materials”
Aiko Fukazawa
18th Asian Chemical Congress, December 9, 2019, Taipei, Taiwan（招待講演）
4. “Exploration of Sulfur-Containing π -Electron Systems toward Unusual Yet Stable Functional Materials”
Aiko Fukazawa
The SPIRITS International Symposium “Shaping Self-Assembled Mesoscale (Bio)Materials with Microengineering”, February 5, 2020, The 2nd JGP Chem&ChemEn International Workshop
“Sustainability-Oriented Organic Synthesis”, September 9–10, 2019, 京都大学（招待講演）
5. “Renaissance of Nonbenzenoid π -Conjugated Systems toward Functional Materials”]
Aiko Fukazawa
The SPIRITS International Symposium “Shaping Self-Assembled Mesoscale (Bio)Materials with Microengineering”, February 5, 2020, 京都大学（招待講演）
6. 「硫黄を含む中員環で片側末端をエンドキャップした液晶性 π 共役系の物性」
早川雅大，山口茂弘，深澤愛子
日本化学会第100春季年会講演要旨集，2020年3月5日（新型コロナウイルス感染症の拡大防止のため学会は中止）

ポスター発表

1. 「硫黄を含む中員環の不斉酸化を利用した π 電子系の構造修飾」
早川雅大，深澤愛子，山口茂弘
第30回基礎有機化学討論会，2019年9月25–27日，大阪国際交流センター

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

【目的】

有機ELディスプレイや有機トランジスタ、有機太陽電池などの有機エレクトロニクスは、低コスト、省エネルギーといった利点に加え、有機化合物ならではの軽い、折り曲げられるといった特性を生かすことで、社会の生活形態そのものを一変させるような様々な応用展開が考えられることから、大きな期待を集めている。この分野の主演となるのは π 電子化合物であり、真に優れた一つの分子の登場がこの分野の発展を左右する潜在性をもつことから、世界中で研究競争が繰り広げられている。優れた分子系の開発において重要なのは、固体状態をはじめとする凝集系において優れた物性を発現させることであり、分子配列はもとより結晶性、成膜性、有機溶媒に対する溶解性、相転移挙動などの物理的性質まで考慮に入れた分子設計が求められる。この分子設計において、溶解性の確保や分子配列制御における置換基の果たす役割は大きい。この目的で現在最も広く用いられているのはアルキル基であるが、アルキル基の鎖長が溶解性や分子配向に及ぼす影響の予測は困難である。さらに、アルキル基は電子供与性に起因して軌道準位の上昇を招く、特にHOMO準位の上昇は材料の酸素に対する安定性の低下に直結し、時に深刻な問題となる。上述のような背景のもと本研究では、 π 電子系の軌道準位に摂動を及ぼすことなく溶解性を付与し、かつ優れた結晶性を担保できる新たな置換基の開発に取り組んだ。

【結果と考察】

1) 硫黄を含む9員環でエンドキャップしたオリゴチオフェンの合成と物性

上述の目的のもと我々は、硫黄を含む中員環で π 電子系をエンドキャップするという分子設計を着想した(図1)。縮環構造の形成により高い電気化学的安定性を実現できることに加え、チオアルキル基を中員環に組み込むことで立体電子効果によって $n-\pi$ 相互作用が抑制できると考えた。硫黄の電気陰性度は炭素と同程度であるため(Paulingの値: C 2.55, S 2.58)、軌道相互作用を抑制できれば電子供与基として機能しないはずである。また、中員環の柔軟な非平面構造由来して、高い溶解性や特徴的なパッキング構造の形成も期待できる。この分子設計の proof-of-concept のための化合物群として、硫黄を含む9員環(チアシクロノネン, TN)を両末端にもつ種々の鎖長のオリゴチオフェン TN_nT ($n=4-7$) を設計し、その物性について検討した。

オレフィンメタセシスを鍵とする中員環形成および続く水添により、鍵となるチアシクロノネン縮環チオフェン(TN)の効率的合成に成功した。この置換基の設計の proof-of-concept のための化合物群として、TNを両末端にもつ種々の鎖長のオリゴチオフェン TN_nT ($n=4-7$) を合成し、電気化学特性に及ぼす末端基の効果について検討した。得られた TN_nT はいずれも有機溶媒に十分な溶解性をもち、溶液法による成膜が可能であることが示された。また、量子化学計算および電気化学測定により、TNは母骨格の軌道準位に摂動を及ぼすことなく電気化学的安定性や溶解性を付与できる優れた置換基であることを示した。 TN_4T および TN_6T の単結晶X線構造解析の結果、硫黄原子同士が分子間で近接した特徴的な構造がみられ、結果としてherringbone様のパッキング構造を形成することを見出した。中でも高い電荷移動度が期待できる TN_6T を用い、塗布型有機FET素子への応用を検討した結果、比較的優れたp型FET特性を示すことがわかった(キャリア移動度 $\mu=0.15\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, 閾値電圧 $V_{th}=-23\text{ V}$)。この特性は、塗布法により作成したオリゴチオフェン誘導体のFET素子としては最高水準の値であることに加え、大気下でも高い安定性をもつという重要な知見を得た。これは、対応するアルキル置換オリゴチオフェンのFET素子が大気下では速やかに劣化するのとは対照

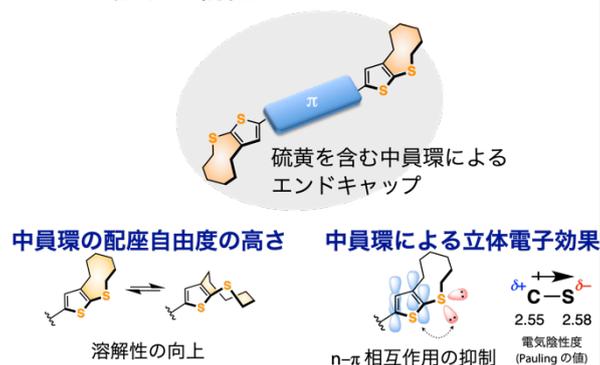


図1. 分子設計のコンセプト。

的な結果である。アルキル基の電子供与性が HOMO 準位を上昇させるのに対して TcN-T がほとんど電子効果を及ぼさないことに起因すると考えられ、本分子設計の優位性を実験的に支持する結果であるといえる。

2) 硫黄を含む中員環でエンドキャップしたチエノアセンの合成と物性

TN の特徴をさらに高性能な塗布型有機半導体へ展開することを目的に、p 型有機半導体のベンチマーク化合物として広く知られる π 共役系の両末端に TN を導入した化合物 **TN-BTBT** および **TN-NDT** を合成し、結晶中での分子配向および製膜性、ならびに半導体特性の評価を行った。X 線結晶構造解析の結果、**TN-BTBT** および **TN-NDT** はいずれも分子長軸方向にずれた face-to-face 型の積層構造をもっており、以前合成した TN 置換オリゴチオフェンが herringbone 型の配向をとるのとは異なるパッキング様式をもつことがわかった (図 2)。このパッキング様式を反映して、これら二種類の化合物は結晶成長の異方性が大きな針状結晶を与え、製膜条件を種々検討したものの良好な薄膜の形成は認められなかった。

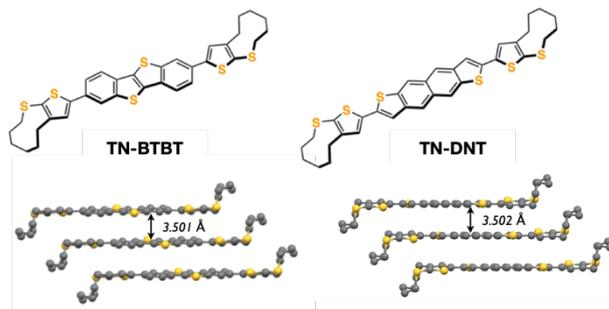
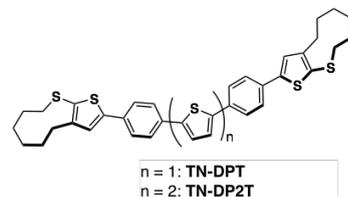


図 2. TN-BTBT および TN-NDT の X 線結晶構造。

多結晶性の薄膜を用いて FET 特性を評価した結果、いずれも p 型の FET 特性を示したものの電荷移動度は $\mu = 2.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ (**TN-BTBT**) および $\mu = 1.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ (**TN-NDT**) と低い結果にとどまった。以上の結果から、TN を π 電子系の両末端に導入した際の分子配向はいつでも herringbone 型に誘起されるわけではなく、ずれた face-to-face 型の結晶構造を与える分子系は塗布型半導体には適さないことがわかった。以上の結果を踏まえ、より塗布型半導体に適した置換基構造を探索することを目的に、硫黄の数や環員数の異なる中員環の創製に現在取り組んでいる。

3) チアシクロノネン縮環チオフェンを両末端にもつ非晶質半導体の特性評価

チアシクロノネン縮環チオフェンを両末端にもつ種々の π 電子系を合成する過程において、フェニレンチエニレンオリゴマーを基本骨格にもつ分子系は溶液からの再結晶、昇華のいずれの条件でも全く結晶化せず、非晶質固体のみが得られることがわかってきた。**TN-DP2T** は分子量が大きく、真空蒸着による製膜ができなかったため、種々の有機溶媒を用いてドロップキャスト法により製膜を行い、トップコンタクト・ボトムゲート型の FET 素子を作製しトランジスタ特性を評価した。その結果、**TN-DP2T** は p 型のトランジスタ特性を示したものの、そのホール移動度は $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であり、残念ながら従来の非晶質半導体と同程度の低い値に留まることがわかった。原因の解明のためには非晶質中での分子配向に関する知見を得る必要があるものの、両末端に導入したチアシクロノネン同士の立体反発により中央の π 骨格どうしが十分に近接できないことが原因の一つとして考えられる。一方で、本分子は、 π 骨格ではなく共役に関与していない置換基の構造特性により非晶質性を生じているという点で、従来の非晶質半導体とは大きく異なる構造特性をもつ。 π 共役系への中員環の導入により非晶質性が発現するという知見は興味深いため、(1) TN 縮環チオフェンを末端ではなく側鎖に導入する、(2) π 電子系の両末端ではなく片側のみを導入する、(3) 硫黄を含む中員環に拘らず、より簡単かつ大量に合成可能な中員環骨格に目を向ける、というアプローチにも取り組んでみたい。



4) チアシクロノネン縮環チオフェンの硫黄上の酸化を鍵とする物性チューニング

16 族元素である硫黄の重要な特徴は非共有電子対をもつことであり、硫黄の酸化による化学変換を独自の可溶性置換基であるチアシクロノネン (TN) に適用することを着想した。すなわち、TN を末端に導入した π 電子系をもちい、TN 環内の硫黄原子をスルホキドやスルホンに酸化すること

で、置換基の電子求引性の向上に基づく電子構造のチューニングが可能になると考えた。特に、硫黄の酸化により得られるスルホキンドは、硫黄原子上に不斉中心をもつ光学活性化合物であることから、そのキラリティーに起因する光吸収や発光の円二色性の発現や、凝集状態での特徴的な集積構造の形成が期待できる。特に、可溶性置換基の事後化学修飾によりキラリティーを導入することができれば、合成の初期段階から導入する必要のあるキラルなアルキル基とは相補的な、 π 電子系の分子配向制御のための置換基として有用性が高まると考えた。

第一に、チアシクロノネン縮環チオフェンのスルホキンドをラセミ体として合成し、光学分割により各鏡像異性体の単離を試みた。モデル化合物として、クロスカップリング反応の共通の合成中間体となる臭素化チアシクロノネン縮環チオフェン **TNT-Br** を用い、ジクロロメタン / 2,2,2-トリフルオロエタノール混合溶媒中で過酸化水素を 1.8 当量作用させることで、対応するスルホキンド体 **oxTNT-Br** をラセミ体として得た。キラルカラムを備えた高速液体クロマトグラフィーにより *rac*-**oxTNT-Br** の光学分割をおこない、単結晶 X 線構造解析により得られた *R* 体および *S* 体それぞれの絶対立体配置を明らかにした。

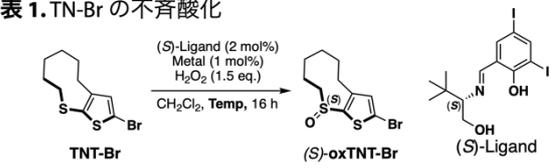
次に、チアシクロノネン縮環チオフェンの不斉酸化に取り組んだ。光学活性スルホキンドは、立体反転の活性化エネルギーが $145\text{--}180\text{ kJ mol}^{-1}$ と大きく通常の条件下ではラセミ化しないことから、医薬品候補化合物や不斉配位子としての有用性が盛んに研究されており、その不斉合成法も数多く開発されている。これらの条件のうち、多くの π 共役化合物が可溶性ハロゲン系溶媒と、入手容易なシッフ塩基 **1** を配位子にもちいる既報の条件を参考に、反応条件の最適化をおこなった。

その結果、室温で酸化バナジルアセチルアセトナートをもちいた際に収率、エナンチオ選択性共に最良の結果が得られた (表 1)。予備的な結果ではあるものの、*S* 体を 90% *ee* で含む **oxTNT-Br** をメタノール中 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ で再結晶することで、99% *ee* まで *S* 体を濃縮できることが確認できている。

なお、興味深いことに、本反応条件では反応温度を $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで下げると *ee* の低下がみられたことから、動的速度論分割を伴っていることが示唆された。すなわち、**TNT-Br** の 9 員環の環反転を伴うラセミ化速度 (k_{inv}) が十分に速い場合は、より熱力学的に有利な (*S*)-**oxTNT-Br** の生成が優先する方向に **TNT-Br** の配座間平衡が移動するのに対し、低温においてはこの過程が抑制されることで、収率の低下を伴い速度論的生成物である (*R*)-**oxTNT-Br** の生成が競合すると考えられる (図 3)。上述で最適化をおこなった不斉酸化の反応条件を様々な π 電子系の末端にチアシク

ロノネン縮環チオフェンを導入した化合物に適用した際にも、良好なエナンチオ選択性で光学活性スルホキンドに変換できることが明らかになりつつある。得られた光学活性スルホキンドは、いずれも多くの汎用有機溶媒に高い溶解性を持ち、可溶性とキラリティーを付与する置換基として有用であるといえる。現在、光学活性スルホキンド部位の導入が、固体状態をはじめとする凝集系での分子配列や物性にどのような影響を与えるかについて検討中である。

表 1. TNT-Br の不斉酸化



Entry	Metal source	Temp.	conversion ^[a]	<i>ee</i> ^[b]	isolated yield
1	Cu(acac) ₂	rt	0%	-	-
2	Fe(acac) ₃	rt	40%	86%	40%
3	VO(acac) ₂	rt	93%	90%	95%
4	VO(acac) ₂	0 °C	17%	68%	8%

[a] Determined by ¹H NMR ratio. [b] Determined by HPLC the products after column chromatography on a chiral stationary phase using a DAICEL Chiralpak IG column.

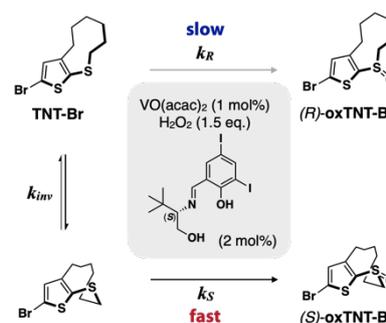


図 3. TNT-Br の不斉酸化における動的速度論分割。