

称号及び氏名	博士（工学） 山本 惇司
学位授与の日付	2016年3月31日
論文名	「 <b>Synthesis and Organic Semiconductor Characteristics of Thiophene-fused Compounds Obtained by Photocyclization/Aromatization Reactions</b>
	（光環化/芳香族化反応により得られるチオフェン縮環化合物の合成と有機半導体特性）」
論文審査委員	主査 池田 浩
	副査 中澄 博行
	副査 内藤 裕義

## 論文要旨

有機エレクトロニクス分野において、高性能な有機半導体（OSC）材料の開発は最重要課題の一つであり、約半世紀にわたって精力的に研究されている。大半のOSC材料は無機半導体材料に比べて現状では性能面において劣るものの、“軽量かつフレキシブルな素子を低コストで作成可能”という特徴を有するため、非常に高い応用性が期待される。実際、一部のOSC材料は無機半導体材料に迫る性能を発現するため、有機EL、有機太陽電池および有機電界効果トランジスタ（OFET）などの電子デバイスが実用化に向けて数多く開発されている。

アセン化合物の一つであるペンタセンは高いホール移動度を示すことから、p型OSCの標準材料として知られている。しかし、ペンセタンには大気安定性が低いという問題があるため、より安定かつ高性能な材料の開発が進められている。その数少ない例として、瀧宮らが開発したチエノアセン化合物 **2,7-ジフェニル [1]** ベンゾチエノ [**3,2-b**] [**1**] ベンゾチオフェン (**DP<sub>h</sub>-BTBT**) やジナフト [**2,3-b:2',3'-f**] チエノ [**3,2-b**] チオフェン (**DNTT**) などがある。これらはフェナセン化合物に類似した電子構造を有するため、**HOMO** のエネルギー準位が低く、大気安定性が高い。さらに、これらは結晶中で発現する分子間相互作用によって、ペンタセンに匹敵するほどの高いホール移動度も示す。このような状況から、近年、チオフェンを縮環させた新規 $\pi$ 電子骨格の開発が盛んに行われている。

ペリ環状反応の一つである  $6\pi$  電子環化反応は古くから研究されている。その典型例である *cis*-スチルベンの光反応は **1,3,5**-ヘキサトリエン部の環化によってジヒドロフェナントレ

ン (DHP) を与える。その後、酸素またはヨウ素存在下だと、DHP は芳香族化 (脱水素化) によってフェナントレンを与える。この光環化/芳香族化 (脱水素化) 反応は、フェナントレン骨格やその等電子構造であるジチエノベンゼン骨格を有する縮環化合物の合成法の一つとして、現在でも広く用いられている。一方、脱気条件下での *cis*-スチルベンの反応では、光環化の後の芳香族化 (脱水素化) が進行せず、DHP のみを与える。その後の、DHP は光または熱的開環によって、*cis*-スチルベンを再生する。また、ヘキサトリエン部に二つのメチル基を導入することによっても芳香族化 (脱メチル化) が抑制され、入江らはこれを利用してチオフェン系ジアリールエテン類のフォトクロミズムを実現している。

本博士論文は、緒論、3章からなる本論、および結論により構成されている。本論文では、ジチエニルエテン骨格に含まれるヘキサトリエン部の光環化/芳香族化反応を利用して種々の新規チオフェン縮環化合物を合成し、それらの OSC 材料に関する基礎物性を評価した。

緒論では、本研究の背景および概要について述べた。

第1章では、ヘキサトリエン部を分子内に二つ有する 2,5-ビス [2,2-ジ (チエン-2-イル) エテニル] チオフェン (**1a**) と、そのテトラメチル誘導体 **1b** の光反応を精査した。母体 **1a** の光反応はヘキサトリエン部の環化/芳香族化 (脱水素化) によって、7,11-ジ (チエン-2-イル) トリチア [5] ヘリセン (**2a**) を与えることが分かった。また驚くべきことに、それぞれのヘキサトリエン部にメチル基を一つずつ導入した **1b** の光反応も環化/芳香族化 (脱メチル化) によって、7,11-ビス (3-メチルチエン-2-イル) トリチア [5] ヘリセン (**2b**) を **2a** よりも高収率で与えた。

重クロロホルム中で **1a** (10mM) の光反応 [300W 高圧水銀灯 ( $\lambda_{\text{EX}} \geq 313\text{nm}$ , 10 時間)] を検討したところ、**2a** (黄色針晶, 融点 203–204°C) は収率 5% でしか生成しなかった。また、*p*-クロラニル (*p*-CA) 存在下、重ベンゼン中でも **1a** (10mM) の光反応 (300W 高圧水銀灯, 12 時間) を検討したが、**2a** は収率 9% でしか生成しなかった。一方、**1b** の光反応を重クロロホルム中および重ベンゼン中で同様に検討したところ、いずれも **1a** の系に比べて効率よく進行し、**2b** (薄黄色板晶, 融点 254–255°C) がそれぞれ収率 36% および 60% で生成した。このとき、**1b** のメチル基はヘキサトリエン部が環化した後の芳香族化過程でメチルラジカルとして脱離したと考えられる。実際、重クロロホルム中における **1b** の光反応を  $^1\text{H NMR}$  スペクトルの経時変化で追跡したところ、**2b** の他に、脱離したメチル基に由来すると考えられる塩化メチルのピークを確認した。

基質 **1b** の環化過程において、ヘキサトリエン部のメチル基は立体障害となり遷移状態を不安定化させるため、水素原子をもつ **1a** に比べて不利になると考えられる。一方、**1b** の LUMO に注目すると、ヘキサトリエン部の末端炭素原子上の軌道係数は **1a** におけるそれよりも大きいので、メチル基は環化に対して有利になると考えられる。さらに芳香族化過程において、第三級炭素原子とメチル基間 [  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_3$  ] の結合解離エネルギーは、第三級炭素原子と水素原子間 [  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{H}$  ] のそれよりも小さいため、メチル基は水素原子に比べて効率よく脱離すると考えられる。これらの効果が総合的に働いた結果、**1b** の光反

応は **1a** のそれよりも効率よく進行したと推定できる。

第 2 章では、テトラ (チエン-3-イル) エテン (**3**) の光あるいは電子移動による環化/芳香族化 (脱化素化) 反応を用いて、中間体である **5,6**-ジ (チエン-3-イル) ジチエノ [**3,2-a:2',3'-c**] ベンゼン (**4**) および新規  $\pi$  電子系であるテトラチエノ [**3,2-a:2',3'-c:3",2"- f:2"',3"-h**] ナフタレン (**5**) を合成し、それらの基礎物性を評価した。その結果、**5** は p 型 OSC 材料の新しい基本骨格になりうることが分かった。

p-CA 存在下、塩化メチレン中で **3** (6.9mM) の光反応[104 W Rayonet ランプ (RPR-3500 A,  $\lambda_{EX} \sim 300-400\text{nm}$ ), 14 時間]を検討したところ、収率 77%で **5** (無色針晶, 融点  $> 300^\circ\text{C}$ ) が生成した。一方、(*n*-Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]存在下、塩化メチレン中で **3** (5mM) の電子移動反応を検討したところ、収率 18%で中間体 **4**(淡黄色結晶, 融点  $220-225^\circ\text{C}$ ) が生成したが、**5** は痕跡量でしか生成しなかった。したがって、電子移動反応よりも光反応の方が **5** の合成法として有用であることがわかった。

基質 **4** および **5** の塩化メチレン溶液を大気下、室温・暗所中で 48 時間放置したところ、それらの吸収スペクトルは変化せず、**4** および **5** は溶液状態で高い大気安定性を有することが分かった。また、サイクリックボルタンメトリーから得られた **4** の酸化電位  $E_{ap}$  は +1.41V vs SCE であった。一方、**5** の  $E_{ap}$  は +1.35V であり、代表的な p 型 OSC 材料である DP h-BTBT のそれ ( $E_{ap} = +1.32\text{V}$ ) に近い値であった。X 線結晶構造解析を行ったところ、**5** は結晶状態において  $\pi$  平面の重なりが大きいカラムナー構造 (面間距離 3.45 Å) を形成し、分子間で強い  $\pi-\pi$  相互作用が発現していることが分かった。さらには、量子化学計算 [B3LYP/6-31G] から、カラム内の隣接二分子における電荷移動積分  $t$  は 188.2 meV と算出され、カラム間の隣接二分子における  $t$  は約 0.6 meV と算出された。したがって、**5** の結晶構造では  $t$  の値が大きいカラム内方向において、ホール輸送が優先的に起こると考えられる。

第 3 章では、**5** の構造異性体であるテトラチエノ [**2,3-a:3',2'-c:2",3"- f:3"',2"-h**] ナフタレン (**6a**) のテトラアルキル (*n*-ヘキシル, *n*-オクチルおよび *n*-デシル) 誘導体 **6b-d** について、新規統計手法を適用し、理論シミュレーション法を用いてアモルファス構造中のホール移動度  $\mu_{am}$  を推定した。その後、マイクロフロー式光反応によって **6b-d** を合成し、それらの OFET 素子におけるホール移動度  $\mu_{OFET}$  を評価した。その結果、**6b-d** の中で一番短い鎖長である *n*-ヘキシル基を有する **6b** が、最も優れた OSC 特性を示すということが分かった。

分子動力学法を用いて 480 分子の **6b-d** からなるアモルファス固体構造を作成した。続いて、アモルファス個体構造中のある任意の分子群に対して量子化学計算 (HF/6-31G) を用いて  $t$  を算出し、Marcus 式、Stokes-Einstein 式および相乗平均法を用いて  $\mu_{am}$  を推定した。その結果、**6b-d** の  $\mu_{am}$  の値は約  $10^{-2}-10^{-3} \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  となり、 $\mu_{am}$  はアルキル基が長くなるにつれて低下した。これは、アルキル基の立体障害が増したことで、ホール移動を起こす隣接二分子間の重心距離が増加し、 $t$  の値が減少したためだと考えられ

る.

**p-CA** 存在下, 塩化メチレン中で対応する前駆体 (**2–5mM**) のバッチ式光反応 (**300W** 高圧水銀灯, **3–6** 時間) を検討したところ, 中程度の収率 (**24–58%**) で **6b–d** (淡黄色粉末, 融点 **6b : 119–122°C**, **6c : 110–112°C**, **6d : 106–107°C**) 生成した. さらに, 同様の条件下でマイクロフロー式光反応 [**300mW UV-LED** ランプ ( $\lambda_{\text{EX}}=365\text{nm}$ ) または **80W** 中圧水銀灯 ( $\lambda_{\text{EX}}\geq 313\text{nm}$ ), **1** 分間] を検討したところ, **6b–d** の収率 (**36–73%**) はバッチ式光反応に比べて向上した.

基質 **6b** のトルエン溶液 (**1wt%**) を用いて, スピンコート法によりガラス基板上に成膜し, 面外の X 線回析測定 ( $\text{CuK}\alpha$  線) を行ったところ, 回析角  $2\theta$  が **5.35 deg** であるピークが観測された. この  $2\theta$  から算出した薄膜の層間距離  $d_{\text{out}}$  は **16.68 Å** となり, 直線状に伸びたアルキル基を含む分子長 **20.36 Å** [B3LYP/6-31G (d, p)] よりやや短いことが分かった. また, **6c** および **6d** の X 線回析測定でも **6b** と同様の結果が得られた. したがって, **6b–d** はアルキル基の一部が噛み合いながら基板上で edge-on 配向していると考えられる. 一方, 面内の X 線回析測定によって得られた層間距離  $d_{\text{in}}$  は約 **3.8–3.9 Å** となり, アルキル基が長くなるにつれて広がった. さらに, 同様にスピンコート法を用いて作製した **6b–d** の top-gate bottom-contact 型 OFET 素子における  $\mu_{\text{OFET}}$  は約  **$10^{-2}$ – $10^{-3}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$**  となり, 理論シミュレーションで推定した  $\mu_{\text{am}}$  と良い相関があることが分かった. これは,  $d_{\text{in}}$  の値が増加したことや, ソース電極から **6b–d** の薄膜へのホール注入効率が低下したことなどが, 原因だと考えられる. したがって, シミュレーションで作成したアモルファス固体構造と実際の薄膜構造に違いはあるものの, 本シミュレーション法を用いることで OSC 材料に関する有用な開発指針を得ることができた.

結論では, 第 1 章から第 3 章で扱ったチオフェン縮環化合物の合成と OSC 材料に関する基礎物性の総括を行った.

## 審査結果の要旨

本論文には, 光環化/芳香族化反応により得られる様々なチオフェン縮環化合物について, それらの合成と有機半導体特性に関する研究結果が述べられている. その結果は, 以下の項目に要約できる.

- (1) 第 1 章では, **1,3,5-**ヘキサトリエン部の末端に水素原子あるいはメチル基を有するビス (ジチエニルエテニル) チオフェン誘導体の光環化/芳香族化反応に関する研究について述べられている. 上記反応を  $^1\text{H NMR}$  スペクトルの経時変化によって追跡することによって, トリチア [**5**]ヘリセン誘導体が生成することを確認している. さらに, その推定反応機構や光反応におけるメチル基の効果を考察することで, 水素原子あるいはメチル基がもたらす光反応性の違いについて議論している.

- (2) 第2章では,テトラチエニルエテンの光環化/芳香族化反応を用いて得られた新規 $\pi$ 電子系であるテトラチエノナフタレンの合成と基礎物性に関する研究について述べられている. 反応条件を精査することで,選択的に目的化合物を得る方法を見出している. さらに,その光学特性,電気化学的特性および結晶特性を精査したところ,テトラチエノナフタレンが有機半導体材料の新しい基本骨格になりうることを明らかにしている.
- (3) 第3章では,理論的手法および実験的手法を用いてアルキル置換型テトラチエノナフタレンの有機半導体特性を評価する研究について述べられている. 新規な統計的手法を組み合わせた理論シミュレーション法によってアモルファス固体構造におけるアルキル置換型テトラチエノナフタレンのホール移動度を推定している. さらに,マイクロフローシステムを用いて合成条件の最適化を行っている. そして,これら材料を用いた有機電界効果トランジスタ素子の特性を評価したところ,アルキル置換型テトラチエノナフタレンの開発指針に関する有用な知見を明らかにしている.

以上の研究成果は,有機半導体材料の設計指針や合成法に新たな知見を与えるものであり,この分野に対する貢献は十分に大きいといえる. また,申請者が自立して研究活動を行うのに十分な能力と学識を有することを証したものである.