

整理番号	H27-J-047	報告者氏名	田中大輔
------	-----------	-------	------

研究課題名

新規 n 型有機半導体の単次元電導 π システム創生

<代表研究者> 機関名：関西学院大学理工学部 職名：准教授 氏名：田中 大輔

<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>

近年、注目されている有機 n 型半導体材料の一つとしてヘキサアザトリフェニレン(HAT)誘導体が挙げられる。この分子は可逆な多段階還元能を示し、複数のキレート配位サイトを有しているために、金属イオンの配位によりエネルギー準位の制御が可能となる。さらに X に各種置換基導入が容易であるため、高い分子設計性を有している。例えば X に 6 つニトリル基を導入したヘキサアザトリフェニレンヘキサカルボニトリル HAT(CN)₆ は、-5.1 eV 程度の低い LUMO を示し、有機 EL の正孔注入層として利用されている。本研究で我々は、X にアルコキシ基とニトリル基を交互に導入したヘキサアザトリフェニレンの誘導体 HAT(CN)₃(OC_nH_{2n+1})₃ に注目した。HAT(CN)₃(OC_nH_{2n+1})₃ は低い LUMO を有するため、有機 n 型半導体特性の発現が期待される。また、この分子は電子供与基と電子吸引基を併せ持つために分子間に強い π - π 相互作用が働く。この相互作用により、分子が集合する際に、カラムナー構造をとるため、電子伝導特性や液晶相の発現も期待される。実際に n = 6 の HAT 誘導体は液晶相の発現が確認されている。HAT(CN)₆ を出発物質とした HAT(CN)₃(OC_nH_{2n+1})₃ の合成法の報告は二例ある。一例目は加熱により芳香族求核置換反応を促進する方法である。この方法では n=1 のとき収率が約 40% と高いが、不純物の精製及び、反応制御が困難であることが報告されている。二例目は銅(I)により反応性を向上させることで、室温付近の比較的温和な条件下で HAT(CN)₃(OC_nH_{2n+1})₃ を配位子として合成する方法である。この方法では合成された錯体は、脱離したニトリル基が銅(I)に配位する。生成するシアン化銅が HAT(CN)₃(OR)₃ を連結し、繰り返し構造をとることで錯体高分子を形成するが、この錯体は非常に安定であり、配位子として得られる HAT(CN)₃(OC_nH_{2n+1})₃ の単離が困難であった。そこで我々は温和な条件下で反応制御が容易な、後者の合成法の改善を試みた。本研究では、銅(I)と結合力の高い補助配位子を用いることで、錯体高分子を分解し、配位子である HAT(CN)₃(OC_nH_{2n+1})₃ を温和な条件下で、比較的簡便に合成することに成功したので、その新規合成法について報告する。また得られた HAT(CN)₃(OC_nH_{2n+1})₃ の中でも新たに n=3-6、11 の結晶構造の決定に成功したので併せて報告する。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

【口頭発表】

日本化学会第 96 春季年会 2016 年 3 月

檜本晃 田中大輔

「二種の置換基を導入した新規ヘキサアザトリフェニレン誘導体の合成と評価」

錯体化学会第 66 回討論会 2016 年 9 月

檜本晃 田中大輔

「芳香族求核置換反応を利用したヘキサアザトリフェニレン誘導体の新規合成法探索と物性評価」
学生講演賞受賞

日本化学会第 97 春季年会 2017 年 3 月

檜本晃 田中大輔

「ヘキサアザトリフェニレン誘導体と第一級アミンの方向族求核置換反応を利用した新規 π 共役分子の開発」

【ポスター発表】

第 65 回高分子学会年次大会 2016 年 5 月

檜本晃 田中大輔

「強い分子間相互作用を示す新規ヘキサアザトリフェニレン誘導体の合成と評価」

日本化学会第 97 春季年会 2017 年 3 月

小野敏典・塩尻南央・檜本晃・猪瀬朋子・雲林院宏・田中大輔

「走査型トンネル顕微鏡によるヘキサアザトリフェニレン誘導体の二次元集積構造決定」

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

【背景】近年注目されている有機 n 型半導体分子としてヘキサアザトリフェニレン (HAT) 誘導体が挙げられる。HAT は低い LUMO を有し、複数のキレート配位サイトを利用することで種々の金属イオンを導入することが可能である。また、HAT に様々な置換基を導入する合成法が多数報告されており、電子状態と集積構造を制御する事が可能である。例えば HAT に 6 個のニトリル基を導入したヘキサアザトリフェニレンヘキサカルボニトリル(HAT(CN)₆)は、電子求引性基であるニトリル基の影響で-5.1 eV の極めて低い LUMO を持つことが知られており、特に有機 EL 素子の正孔注入材料としての応用が期待されている。

本研究では、HAT(CN)₆ を出発物質として合成される、アルコキシ基とニトリル基を交互に導入した HAT(CN)₃(OC_nH_{2n+1})₃ に着目した。この分子は、分子間で強い $\pi-\pi$ 相互作用を示し、カラム構造を形成することが知られている。この強い分子間相互作用を反映して、 $n = 6$ の時にカラムナール液晶相を発現することが報告されており、カラム方向への異方的な電気伝導特性が期待される分子である。HAT(CN)₃(OC_nH_{2n+1})₃ は過去に二例独立して合成法が報告されている。一つ目の合成法では、HAT(CN)₆ をアルコール中で加熱還流することで芳香族求核置換反応により目的分子を合成する。しかし、この反応では様々な副反応が競合して起きるため、選択的に目的物質を合成、精製することが困難であることに加え、限られたアルコールでしか反応が進行しない。二つ目の合成報告では HAT(CN)₆ に銅(I)とアルコールを加えることで HAT(CN)₃(OC_nH_{2n+1})₃ が銅錯体の配位子として合成されている。この方法では、アルコールの求核置換反応が、HAT に配位した Cu(I)イオンにより促進されるため、反応は室温近辺の比較的穏和な条件下で速やかに完了する。また、様々な種類のアルコールと反応が進行することも報告されている。しかしながら、この方法で合成した場合、得られる Cu(I)錯体の高分子が非常に安定な難溶性の黒色固体であるために配位子を単離することが困難であり、高い収率で目的分子を合成することが不可能であった。今回、我々は 後者の方法に着目し、HAT(CN)₆ を出発物質として HAT(CN)₃(OC_nH_{2n+1})₃ を比較的高い収率で系統的に合成する方法を開発した。この方法で系統的に合成した HAT(CN)₃(OC_nH_{2n+1})₃ の結晶構造の評価を単結晶 X 線構造解析により行った。さらに、得られた分子の液晶相の評価、分子間相互作用の DFT 計算による評価、高配向グラフアイト (HOPG) 上での単分子膜の構造に関する評価を行った。また、求核剤としてアルコールの代わりに 1 級アミンを用いた場合についても併せて検討を行った。

【研究内容】本研究では上記のとおり既に報告された、HAT(CN)₃(OC_nH_{2n+1})₃ の銅錯体を合成する方法に着目した。この方法では得られた錯体が非常に安定であるため、配位子を単離することが困難であった。この錯体高分子は、[Cu^I₃(CN)₃{HAT(CN)₃(OC_nH_{2n+1})₃}] の組成を持ちシアン化銅の 1 次元鎖が HAT(CN)₃(OC_nH_{2n+1})₃ を架橋することで三次元ネットワーク構造を形成している。この錯体高分子を分解し、配位子を単離するために、我々はシアン化銅と親和性のよい補助配位子と反応させ、この難溶性の錯体高分子の分解を試みた。

本研究で開発した合成法は以下のとおりである。まず、 $\text{HAT}(\text{CN})_6$ と銅(I)をエタノール中 $0\text{ }^\circ\text{C}$ で攪拌することで錯体高分子を含む黒色の懸濁液を得た。次にこの懸濁液にジフェニルホスフィン配位子を加え $0\text{ }^\circ\text{C}$ で2時間攪拌した。その後、得られた反応溶液を濃縮しシリカゲルカラムクロマトグラフィーと再結晶により精製操作を行ったところ、目的とする $\text{HAT}(\text{CN})_3(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})_3$ ($n=2-16$)を30%程度の収率で得ることに成功した。得られた化合物は ^1H NMR、 ^{13}C NMR、質量分析法、単結晶X線構造解析、元素分析、赤外分光法を用いて同定を行った。

NMR測定と単結晶X線構造解析により、得られた $\text{HAT}(\text{CN})_3(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})_3$ は全て C_3 対称性を保持した化合物である事が確認された。すべての分子が C_3 対称性を保持していた理由については反応機構から説明できる。アルコキシ基が1つ導入された反応中間体を想定した際、次の求核剤が反応する位置は、アルコキシ基と隣り合う位置か、もしくは、アルコキシ基と隣り合わない位置の2通りが想定される。これらの位置で求置換反応が進行した際、中間体の共鳴構造をそれぞれ考えた場合、アルコキシ基と隣り合わない位置に求核置換反応が起こった場合に、負電荷がニトリル基の根元に位置する共鳴構造が考えられるため、エネルギー的に優位である。その結果 C_3 対称性を有した分子が優先的に得られるのではないかと考えられる。

アルキル長鎖が比較的短い分子の結晶は、針状結晶とブロック状のモルフォロジーをした結晶の2種類の結晶が観察された。このブロック状結晶の構造では、HATが強い π 相互作用によりダイマー構造を形成していることが単結晶構造解析の結果明らかとなった。一方、側鎖の炭素数が増加するに伴い、針状結晶以外のモルフォロジーを持つ結晶は得ることができなくなった。この針状結晶の構造解析を行ったところ、すべての結晶で分子が擬ヘキサゴナルカラムナー構造でパッキングしていることが確認された。これは、側鎖の炭素数の増加に伴い、アルキル-アルキル相互作用が増大し、その結果カラムナー構造が安定化されたことを示唆している。また一般的に面間距離が 3.4 \AA 以下の場合 π - π 相互作用が存在すると言われていたが、本分子の場合、面間距離は 3.2 \AA 程度と非常に近接しており、 π - π 相互作用が非常に強く働いていることが示唆された。これは、本分子が電子供与性基であるアルコキシ基と電子吸引性基であるシアノ基を有しているため、分子内に強い電荷の偏りが生じたことに起因するものと考えられる。これらの擬ヘキサゴナルカラムナー構造をした結晶の単結晶X線構造解析より結晶の長軸方向の面を決定したところ、結晶の長軸方向に沿って π - π 相互作用によりカラムが形成していることが明らかになった。これは強い π - π 相互作用によって異方性の高い結晶成長が誘起されたことを示唆している。

次にアルキル側鎖が相転移挙動に与える影響について述べる。アルキル側鎖の長さが相転移に与える影響を調べるために $\text{HAT}(\text{CN})_3(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})_3$ の POM, DSC 測定を行った。これらの測定により $n=6-9$ の時にディスコチック液晶相が発現することが明らかとなった。また降温時の液晶-結晶相転移温度と相転移に伴うエントロピー変化に偶奇性が見られた。これは結晶構造中での末端メチル基の配座の違いに由来していることが示唆された。

ため DFT 計算によりその起源の解明を試みた。計算では、結晶構造からダイマー構造を切り取り、一点計算を行った。その結果 HATCNOC_n は電荷が対称的に偏りうまく正電荷と負電荷が重なり合うことができるため、静電反発が緩和されて分子間距離が短くなり、強い π - π 相互作用が誘起されたことが示唆された。静電ポテンシャルの分布と結晶構造を HAT(CN)₆ と比較すると HAT(CN)₆ ではカラムナー構造は形成せず、HAT(CN)₆ の外周は赤色の負電荷が存在していた。一方で HAT(CN)₃(OMe)₃ ではカラムナー構造を形成し HAT の外周は青色の正電荷と赤色の負電荷が交互に現れており対称的に偏っていた。この化合物に着目し、結晶構造からダイマーを切り取り、一点計算を行った結果、正電荷と負電荷がうまくオーバーラップすることができるため強い分子間相互作用が働いていることが示唆された。

HAT(CN)₃(OC_nH_{2n+1})₃ ($n = 11, 12, 13, 14, 15, 16$) の 1,2,4-トリクロロベンゼン溶液を HOPG 上に滴下し、その固液界面を室温大気下にて STM で観察した。 $n = 12, 14, 16$ では、広いドメインで周期構造をとる分子像を得ることは出来なかった。一方、 $n = 15$ については広い範囲で均一な周期構造をとることが確認され、得られた STM 像から、HOPG 上で分子がカゴメ型格子の配列することを見出した。このカゴメ型格子を形成する三角形上には HAT の π 共役系に対応する構造が明るい三点のスポットとして観測された。また、カゴメ型格子中の六角形のサイズと本分子のアルキル長鎖の長さがよく一致していることが、安定な集積構造の形成に寄与していると考えられる。さらに、分子モデルと分子像を比較したところ、この集積構造は水素結合によって安定化されていることが示唆された。

また、核剤としてアルコールの代わりに第一級アミンであるプロピルアミンを用い、HAT(CN)₆ とアミンの反応性を検討した。HAT(CN)₆ をプロピルアミン中に懸濁させ、2 時間加熱還流した。その後アルミナを用いたカラムクロマトグラフィーと再結晶により精製を行い、黄色粉末結晶を得ることに成功した。¹H NMR、¹³C NMR、質量分析法、赤外分光法、元素分析、単結晶 X 線構造解析により同定を行ったところ、得られた化合物は、アミンが 6 分子導入された HAT(CNH₂NC₃H₇)₃(NHC₃H₇)₃ であることが明らかとなった。一般的にアミンはアルコールよりも求核性が高いため、芳香族求核置換反応後に残ったニトリル基とアミンが反応していることが示唆された。またイミン形成は可逆的な反応であることが広く知られているが、この反応では平衡がイミン形成の方向へシフトしたことが示唆された。この理由を結晶構造から考察した。分子内に存在する第一級アミンと第二級アミンが HAT 環に存在している窒素原子と分子内で水素結合を形成することで、この分子が安定化され、イミン形成の方向に平衡が偏ったことが示唆された。また分子内水素結合に関しては IR からその存在を支持する結果が得られた。

【おわりに】 本研究では、HAT(CN)₃(OC_nH_{2n+1})₃ 及びその誘導体の新規合成法の開発に成功し、この方法により系統的に合成した HA 誘導体の特性の詳細を明らかにした。今後は、これらの化合物の物性を利用した、新規電子材料の開発につなげていくことを目指す。