

空気中で安定な電気を流す 多環芳香族ラジカル

熊本大学 大学院先端科学研究部
基礎科学部門
教授 石川 勇人

令和元年9月26日

有機材料

- ・柔軟性に富み、軽量であり、低毒性
- ・骨格変換、置換基導入などにより多様な分子を合成可能

多環芳香族化合物

化学的安定性

広い π 共役系

→優れた光学特性(可視、蛍光特性)、半導体特性
化学安定性

応用例：色素レーザー、有機電界発光素子（有機EL）、
有機太陽電池、有機電界効果トランジスタ（FET）、



ピセン



フェナセン

有機電界効果トランジスタの活性層：ペンタセン→移動度： $\sim 1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$

・2008年、ピセンに70時間酸素を暴露

→移動度： $1.75 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ **極めて高い移動度**^{1), 2)}

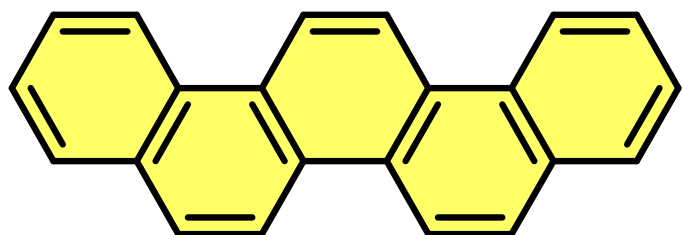
・2010年、ピセンにカリウムをドーブ

→18Kで超伝導転移が発現 **有機物としては世界最高の温度**³⁾

1) H. Okamoto et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 10470. 2) N. Kawasaki et al., *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 94, 043310.

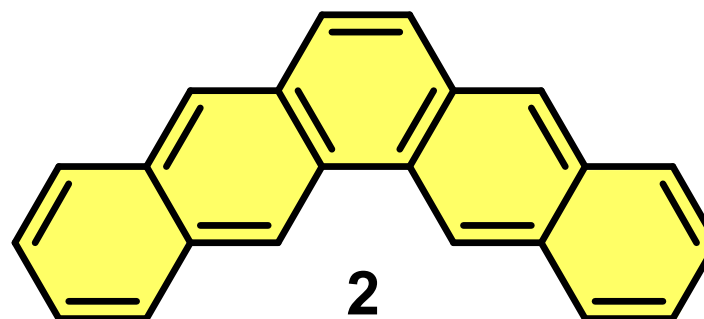
3) R. Mitsuhashi et al., *Nature* **2010**, 464, 76.

ピセン



1

ペンタフェン

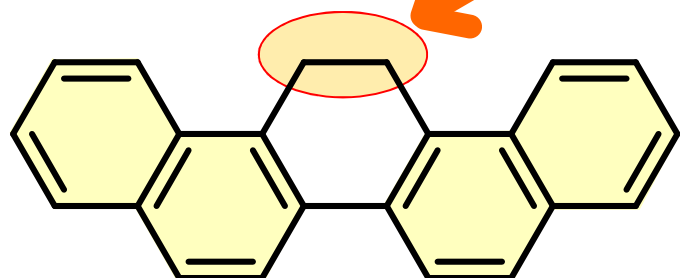


2

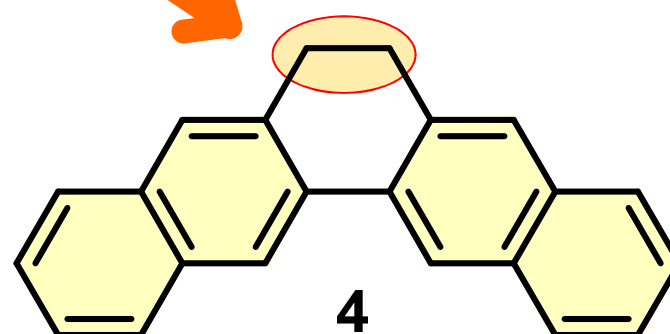


置換基の導入

オフ

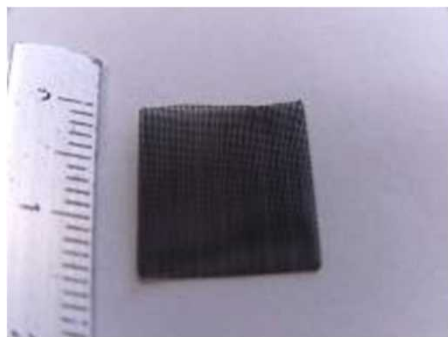
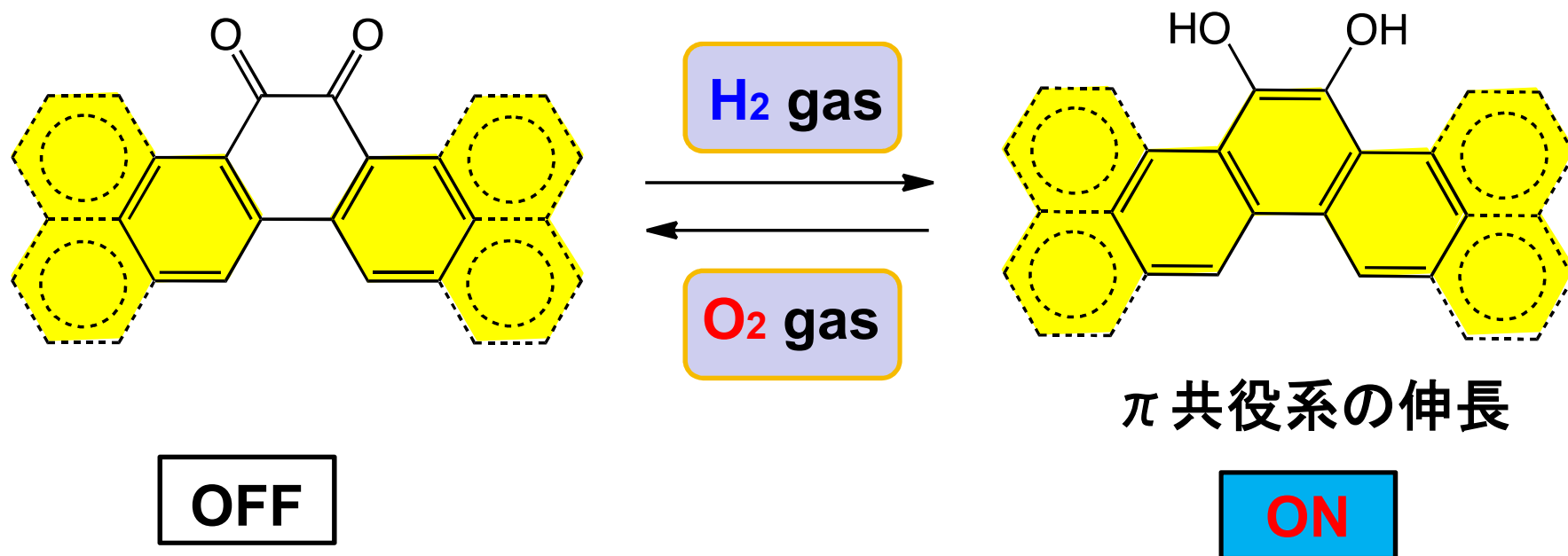


3



4

共役系の伸縮をコントロールできれば、
スイッチのオンーオフをコントロールすることが可能となる。

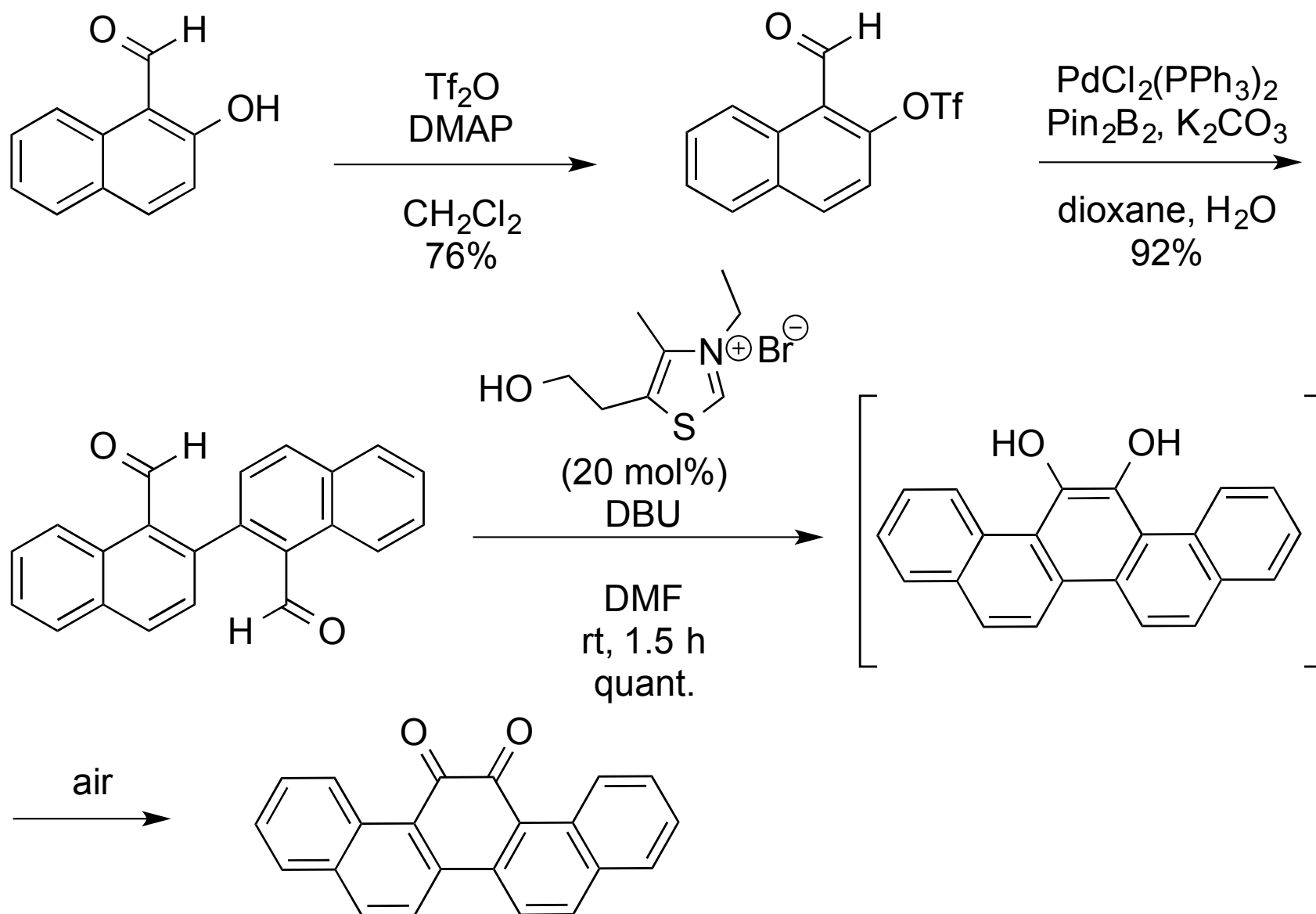


還元触媒

- ・ピンセットなどで容易に取り出し可能
- ・繰り返し使用可能
- ・原料や生成物を吸着しない

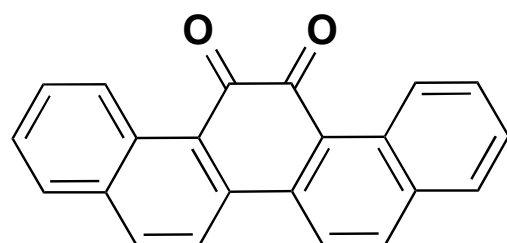
Sulfur Modified Au Supported Pd catalyst (SAPd)

Angew. Chem. Int. Ed. **2016**, *55*, 7432-7436. (特開2018-9114)

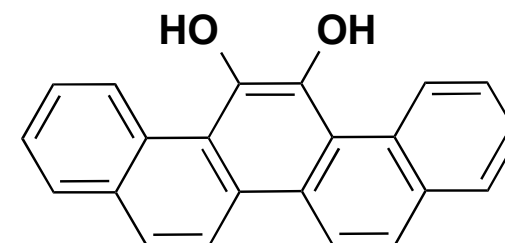


市販品から3段階、高収率、基質適応性も広い。

酸素一水素ガスを用いたスイッチング



H_2 bubbling, SAPd
 CHCl_3 , 23 °C
quant.



O_2 bubbling, SAPd
 CHCl_3 , 23 °C
quant.



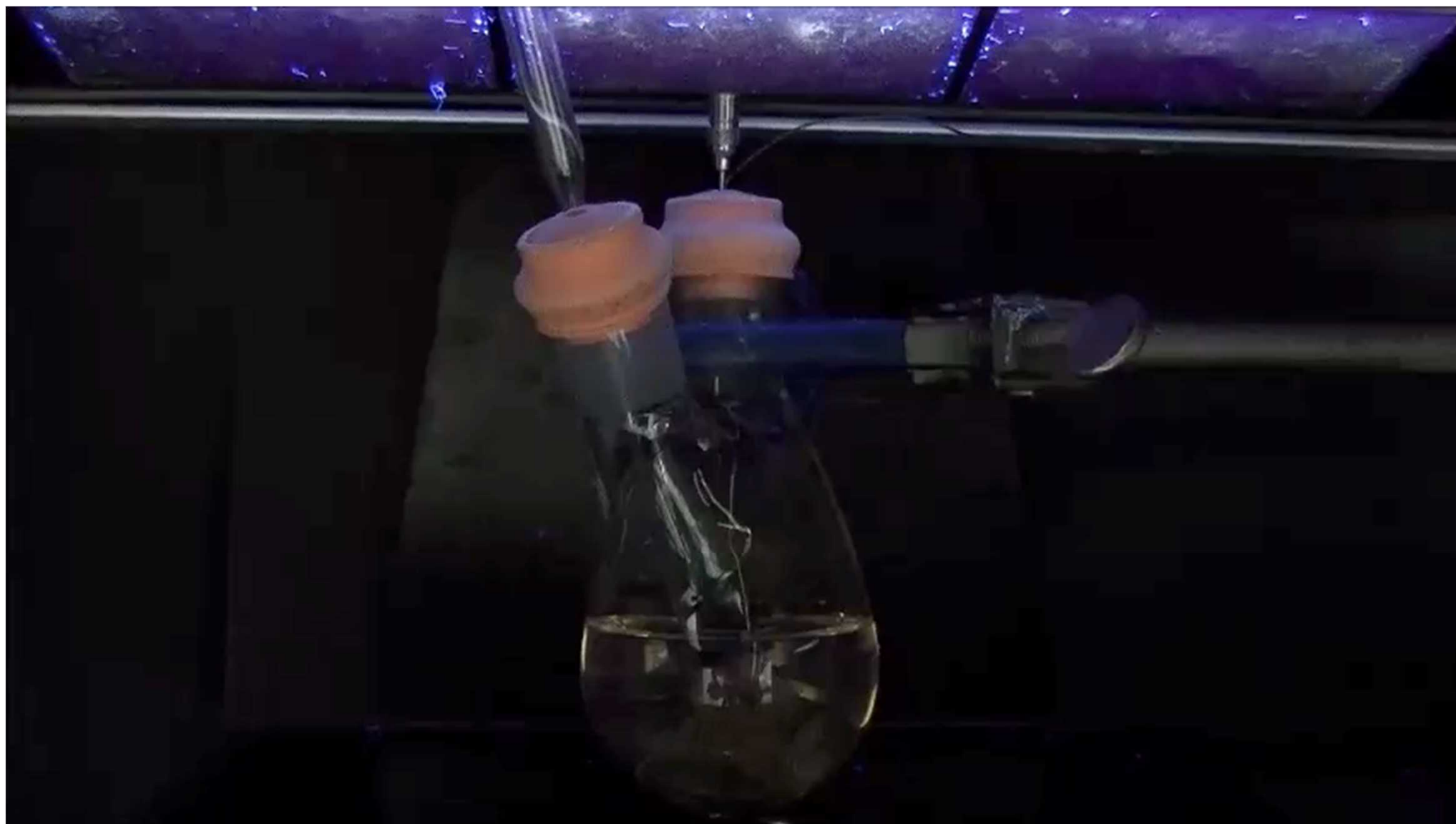
可視光条件下

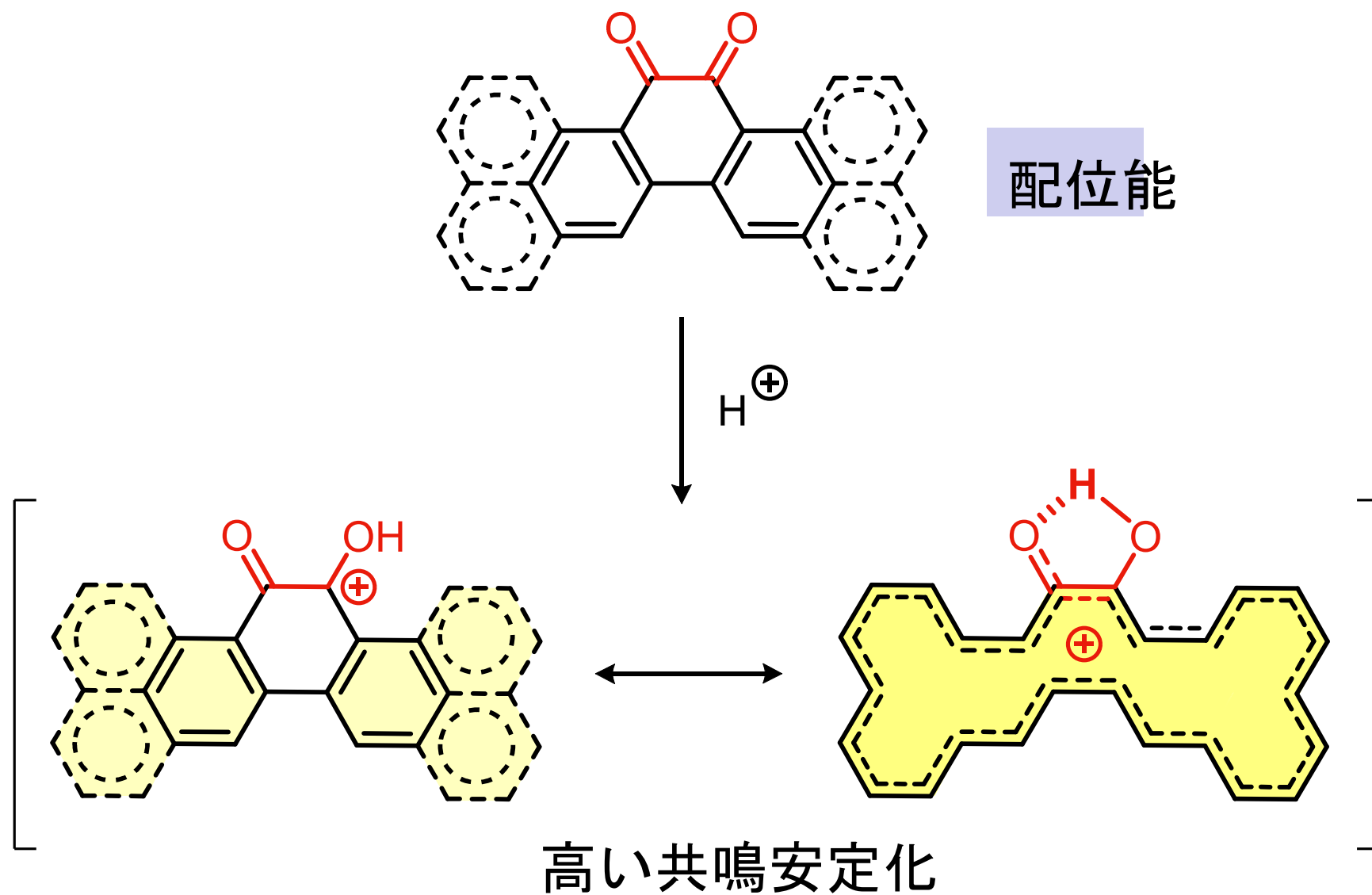


紫外光 (365nm)
照射条件下
(ブラックライト)

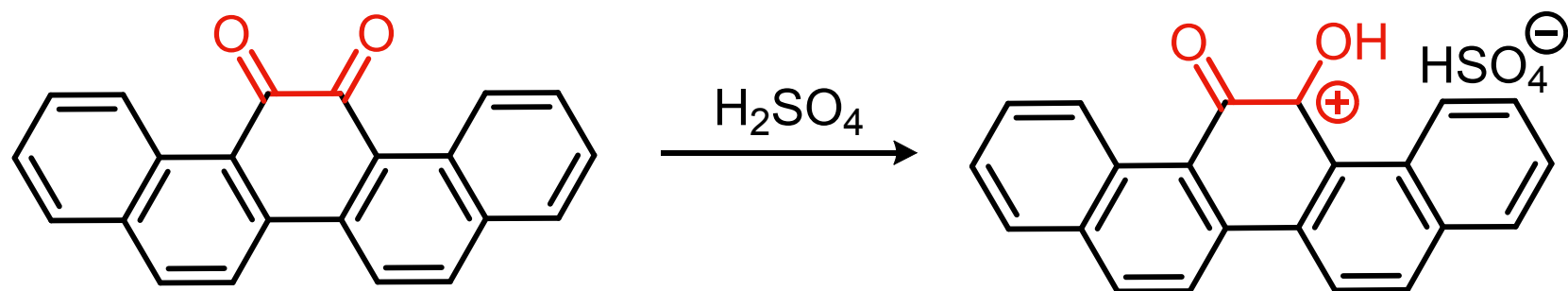


酸素—水素ガスを用いたスイッチング





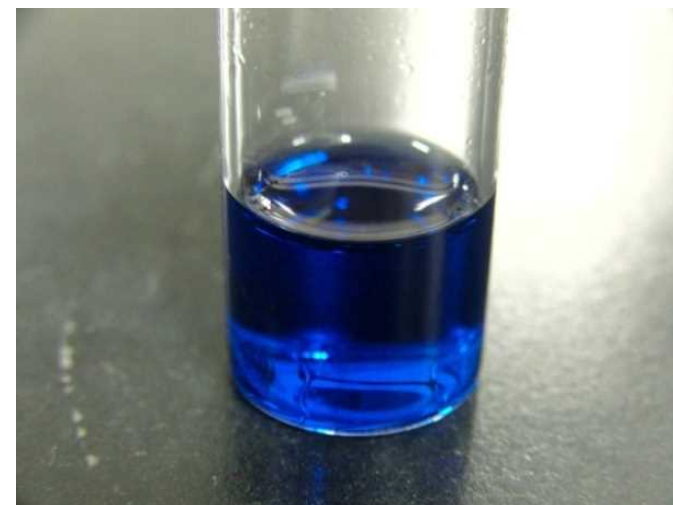
オルトキノンを足掛かりとした α -ケトカルベニウムイオン

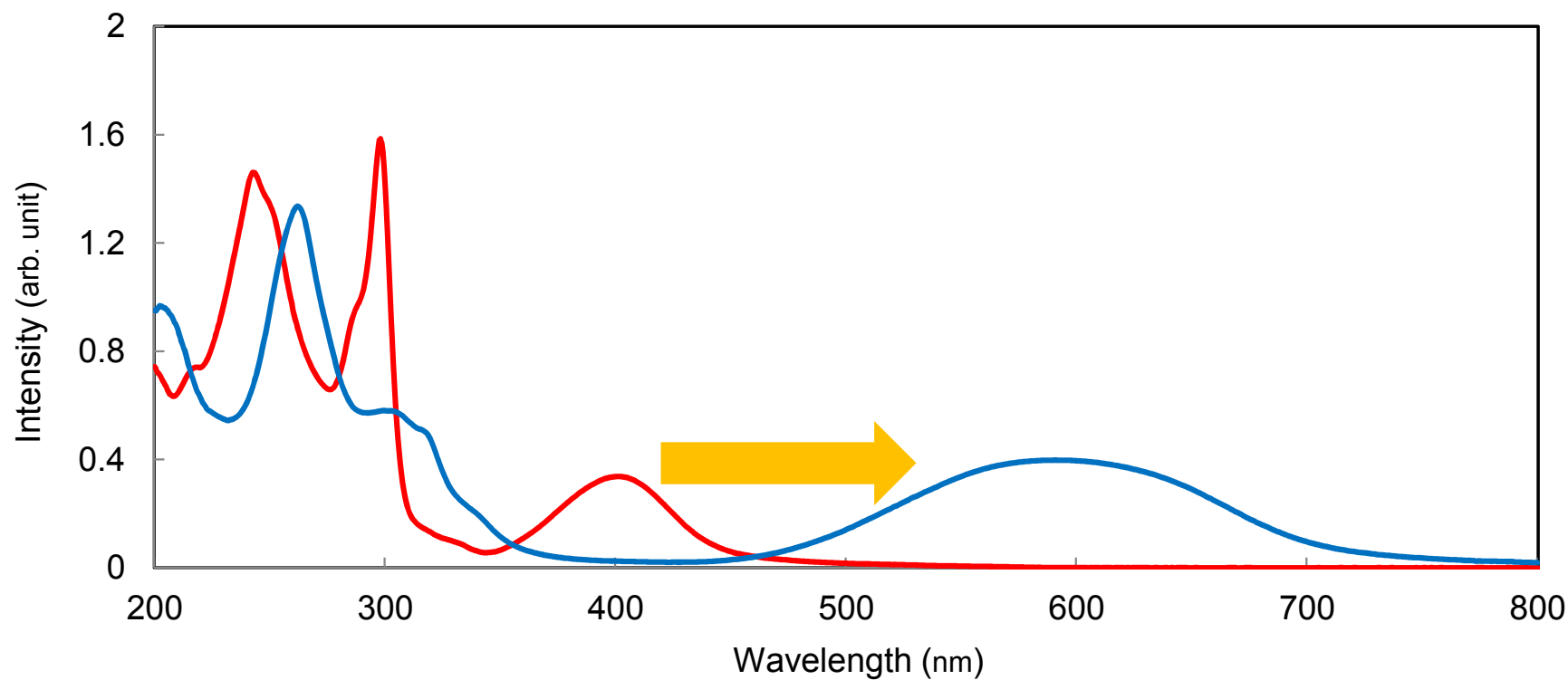
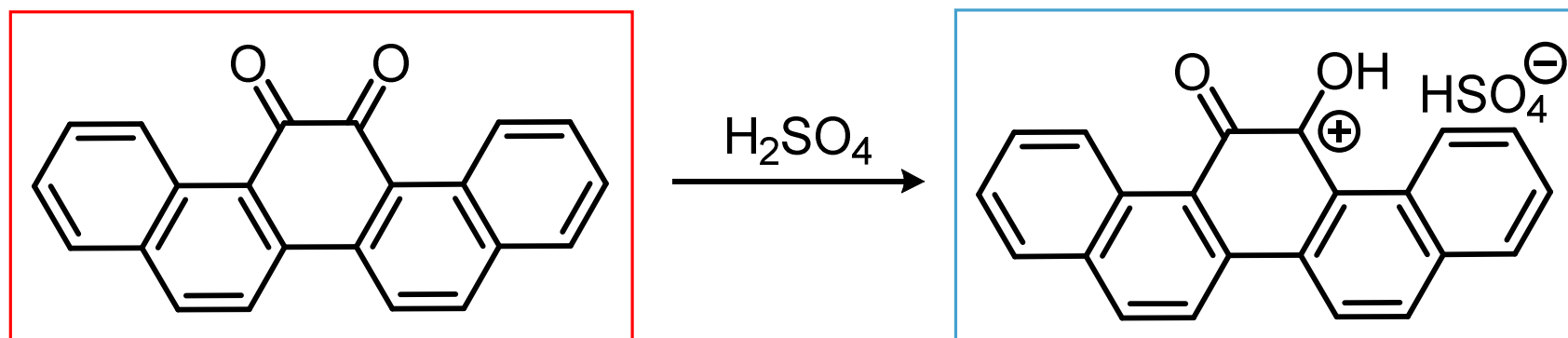


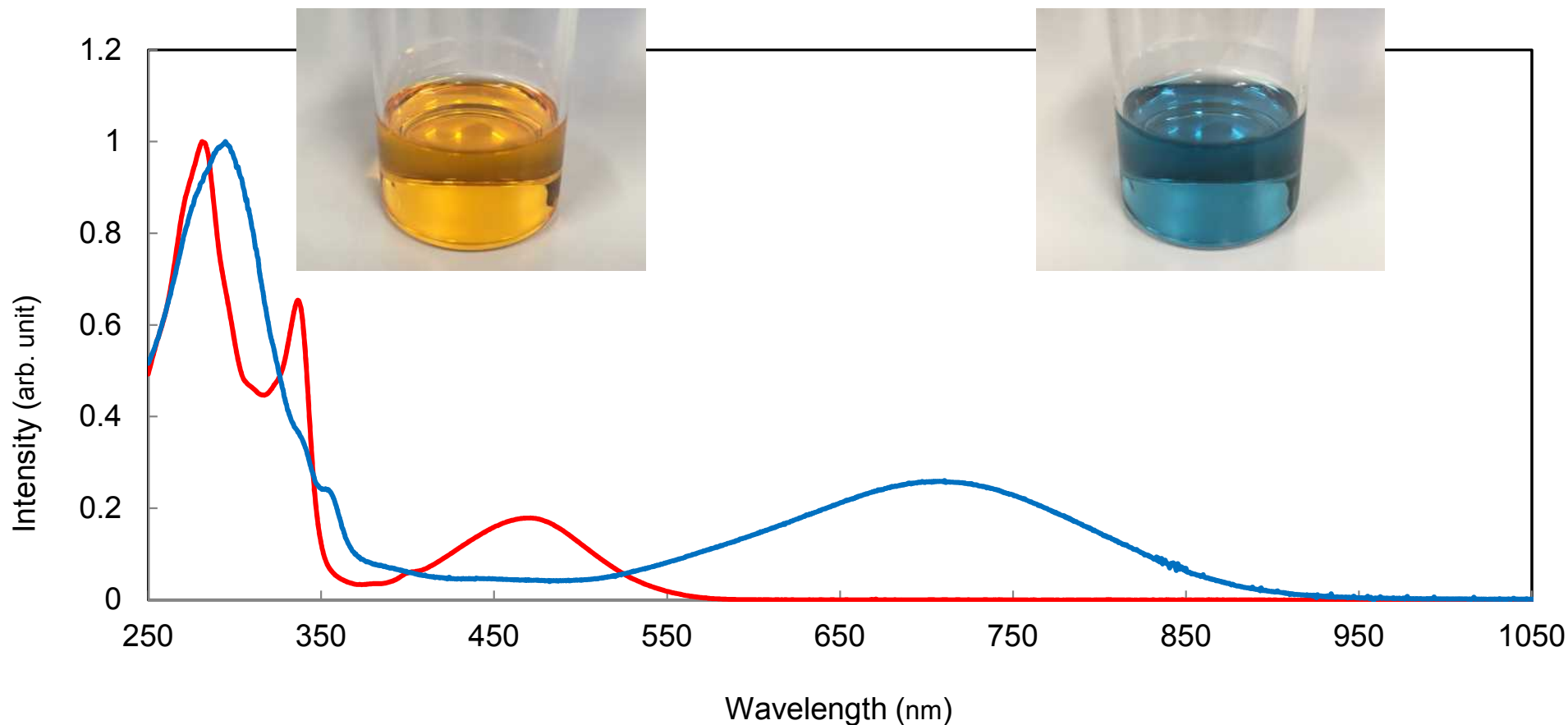
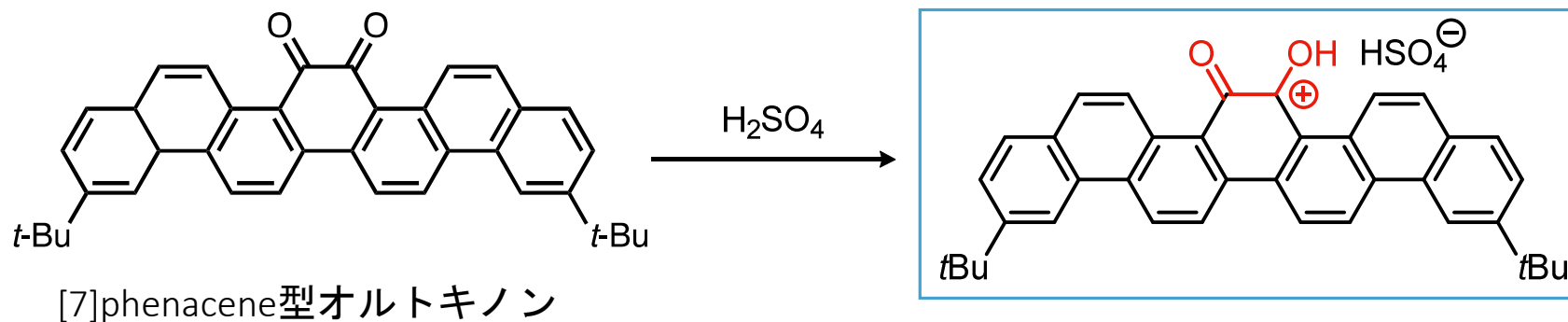
HNO_3 , TFA, AcOH $\cdots$ no reaction



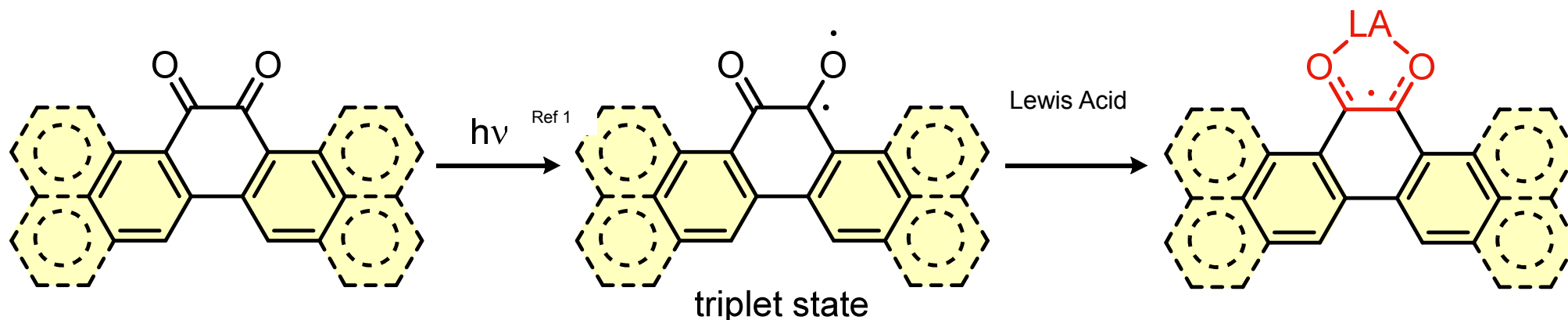
acid	pKa in H ₂ O
H ₂ SO ₄	-3.0
HNO ₃	-1.3
TFA	-0.25
AcOH	4.76



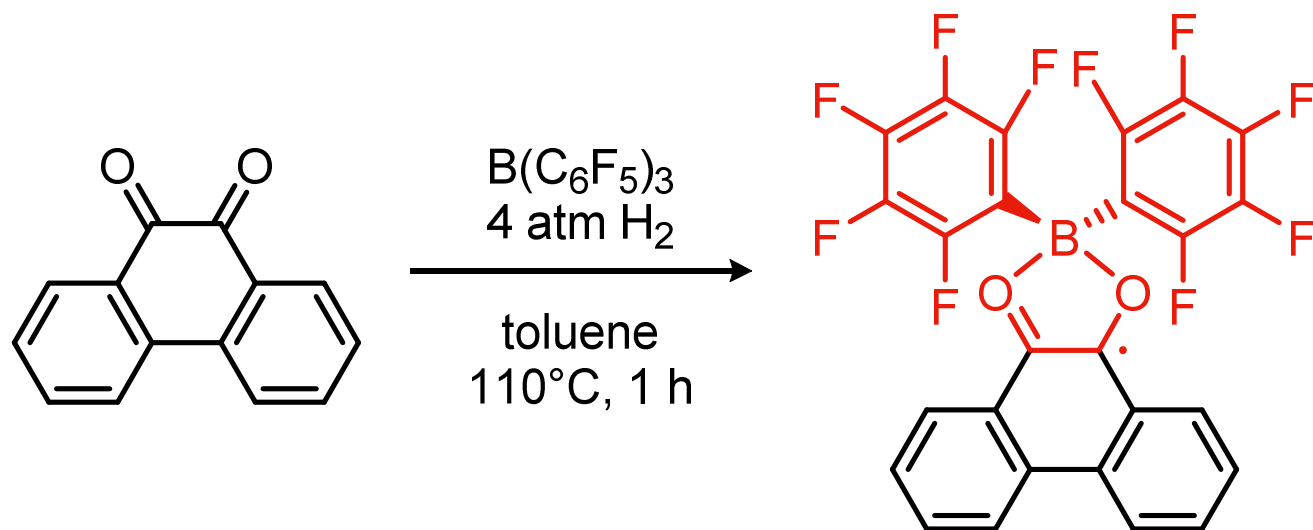




Organic Letters **2018**, 20, 2534–2537.



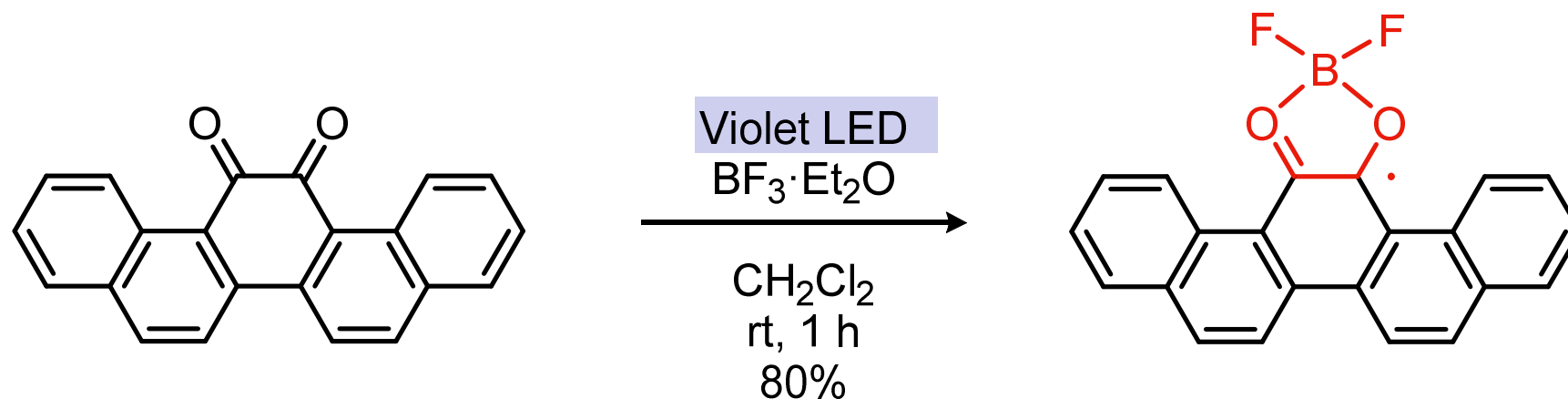
Stephan's reported borocyclic radical Ref 2



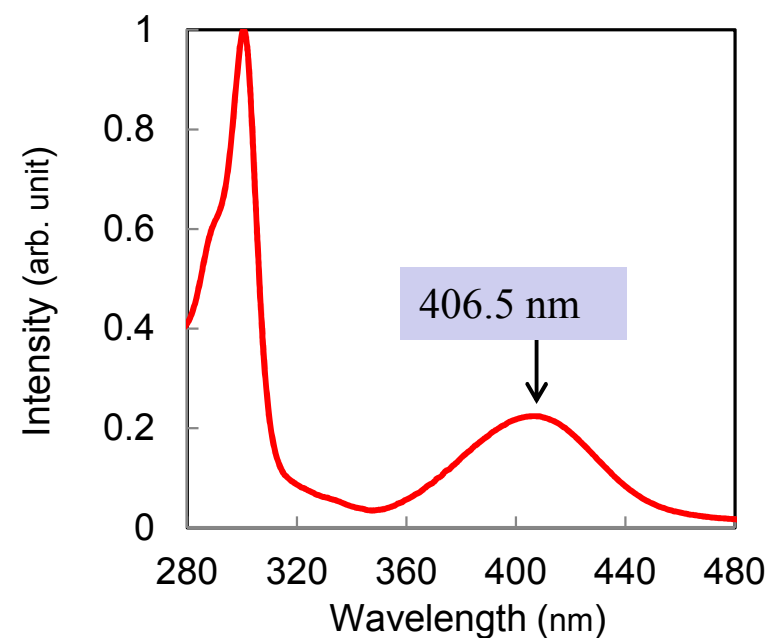
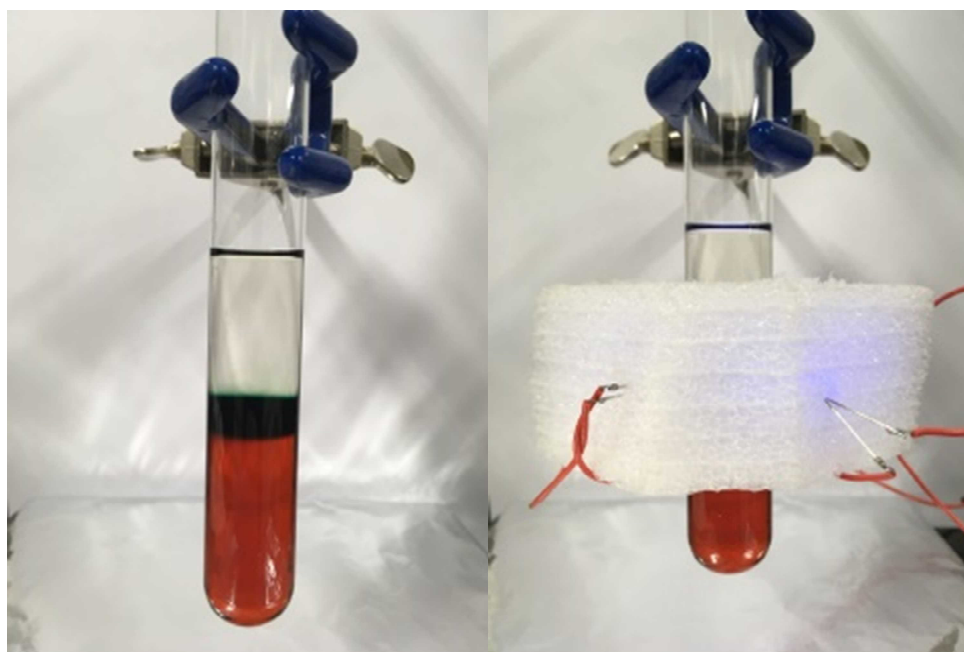
窒素雰囲気下、35 °Cで
安定に存在

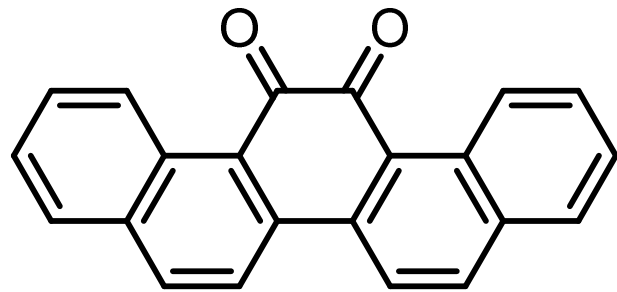
Ref 1) A. Alberti, G. F. Pedulli, *J. Orgmet. Chem.* **1985**, 297, 13.

Ref 2) L. E. Longobardi, L. Liu, S. Grimme, and D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 2500.



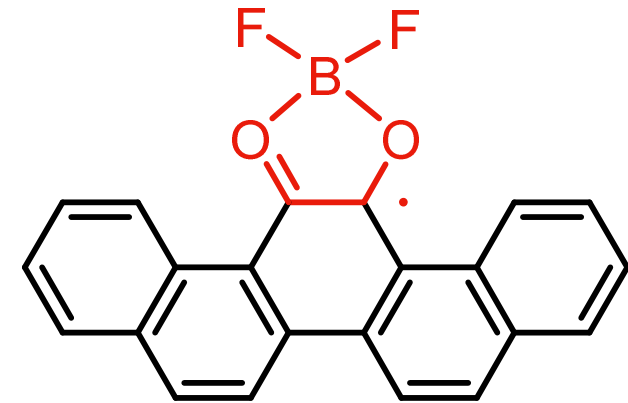
ピセン-13,14-ジオン
UV-Visスペクトル



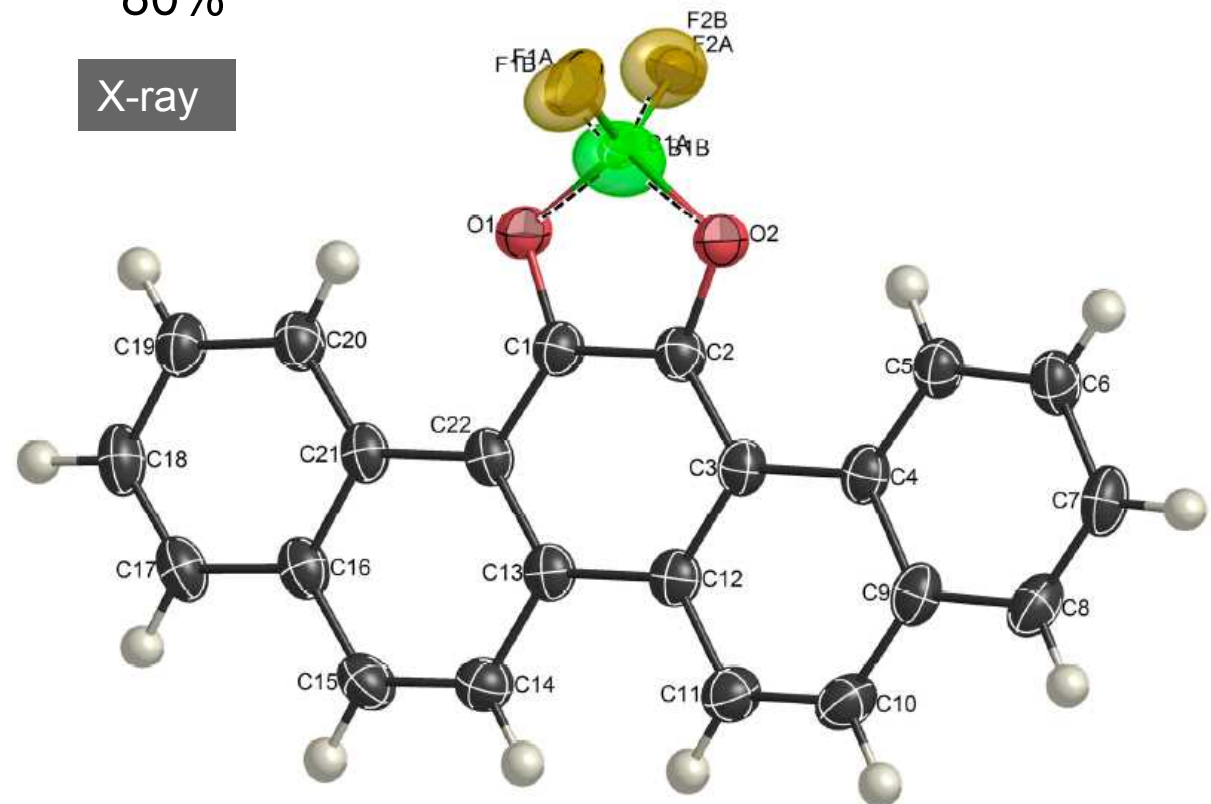


Violet LED
 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$

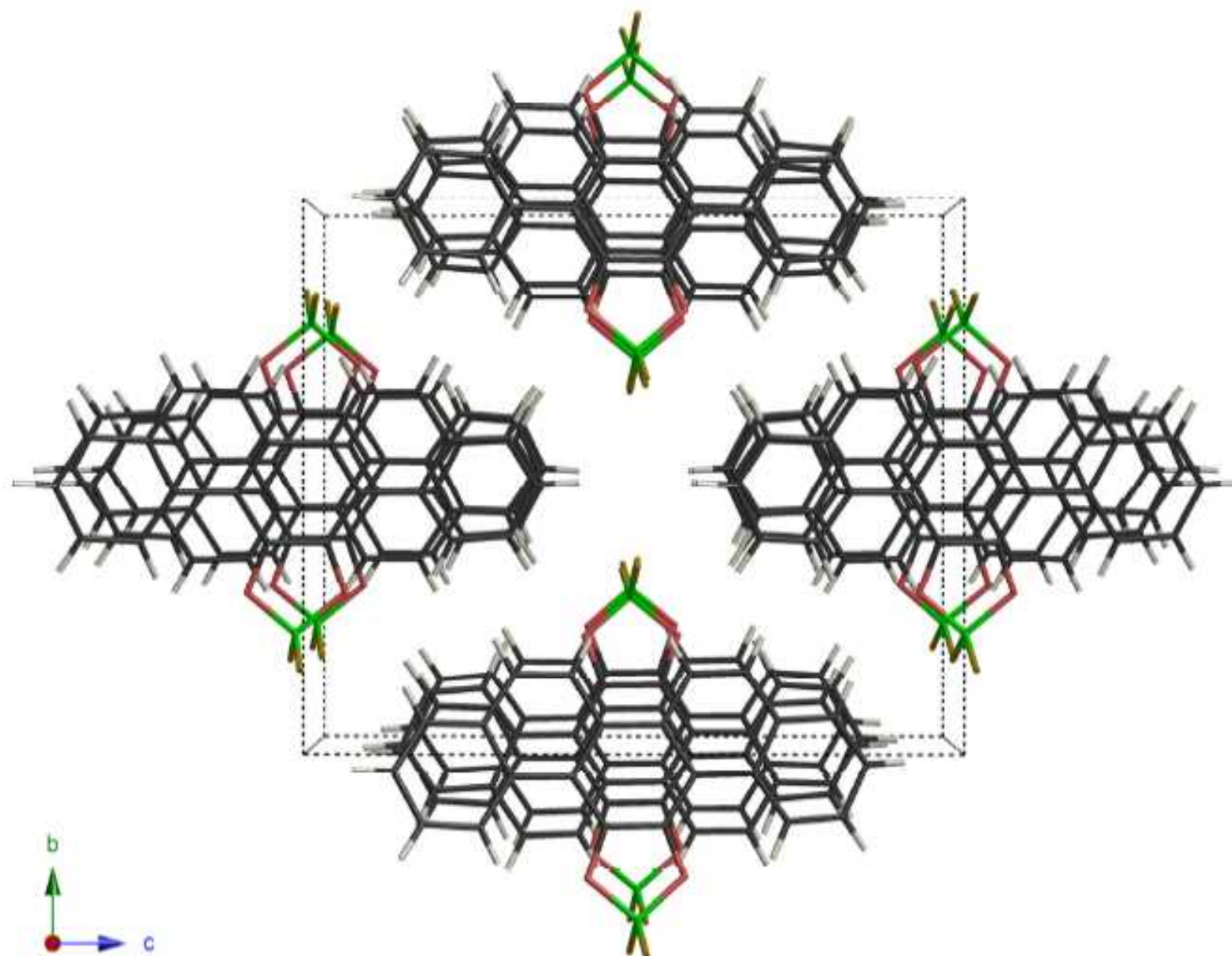
CH_2Cl_2
rt, 1 h
80%

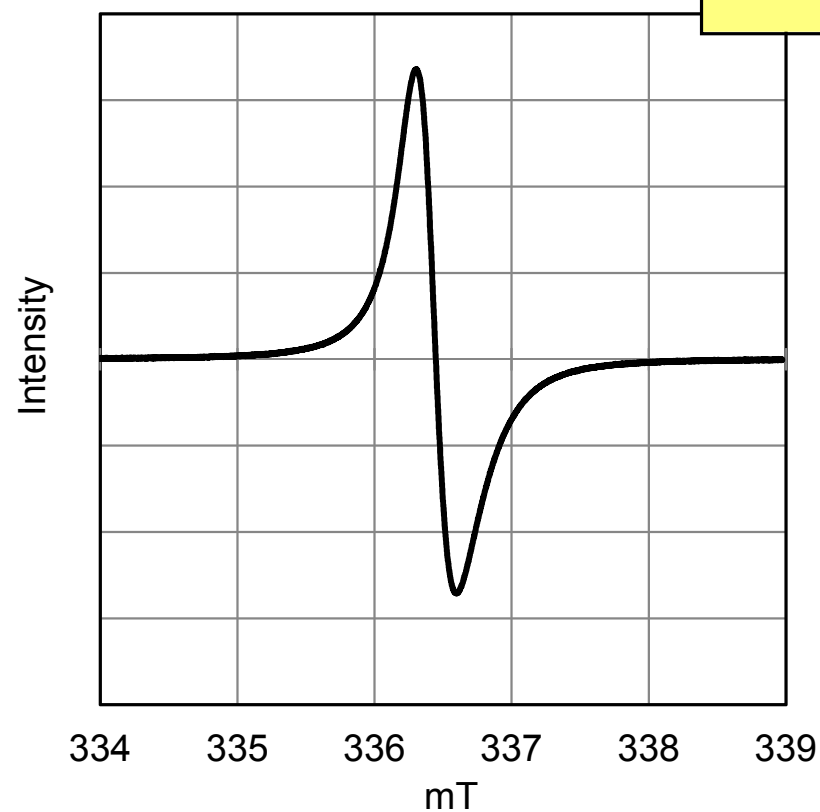
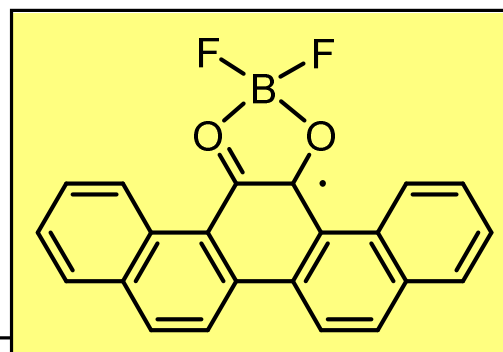


X-ray

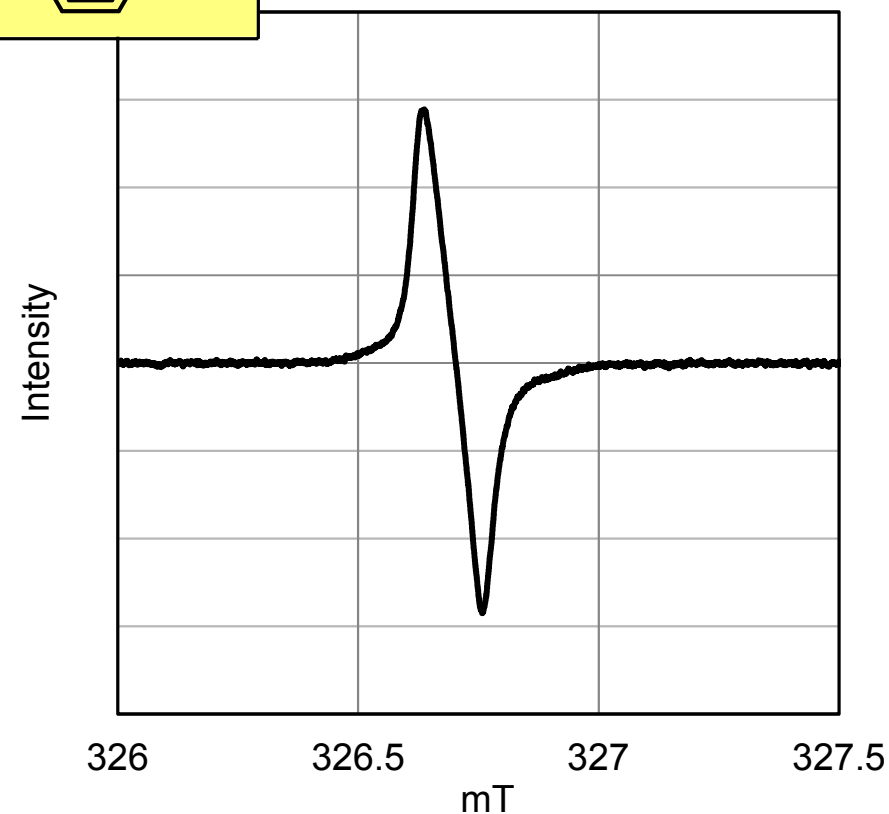


2年間デシケーター、大気雰囲気下で安定！！

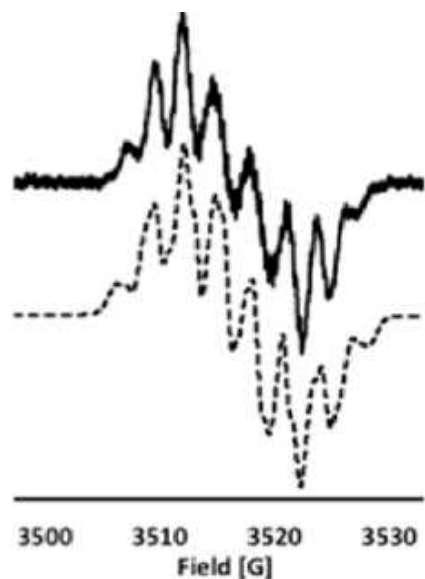
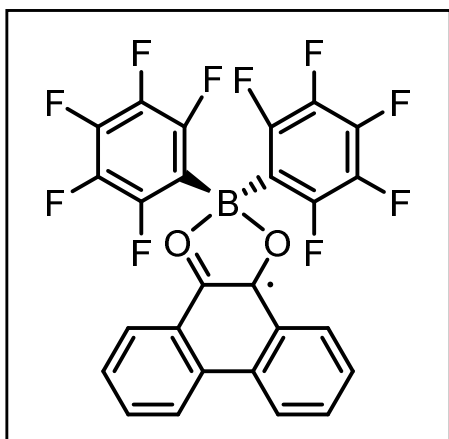




結晶条件
照射マイクロ波：周波数 9.43793 GHz

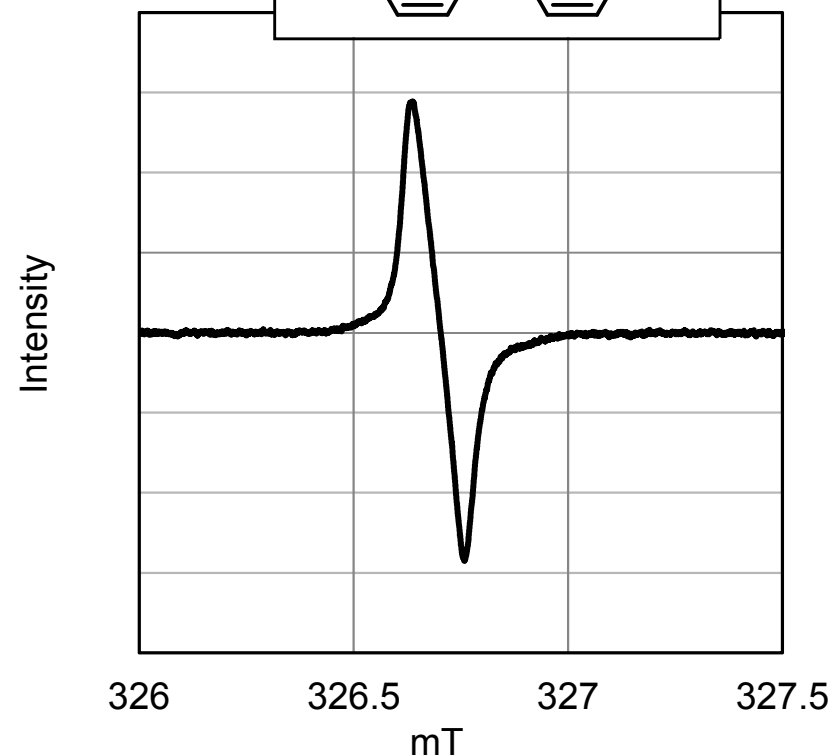
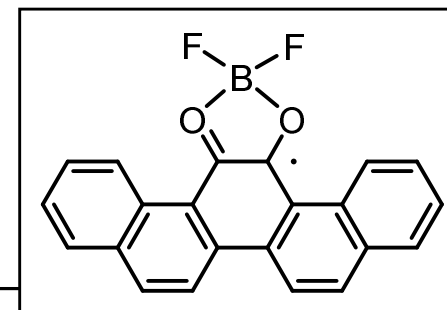


ジクロロメタン溶液条件 (6.16×10^{-7} M)
照射マイクロ波：周波数 9.39503 GHz



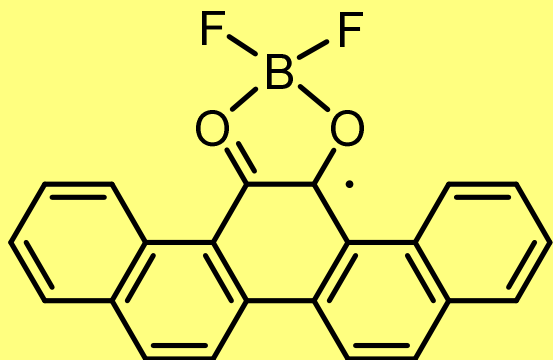
トルエン溶液条件
実測値：実線、計算値：点線

L. E. Longobardi, L. Liu, S. Grimme, and D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 2500.

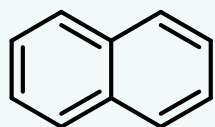
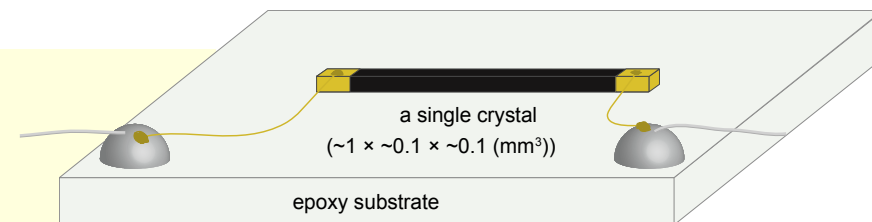


ジクロロメタン溶液条件 (6.16×10^{-7} M)
照射マイクロ波：周波数 9.39503 GHz

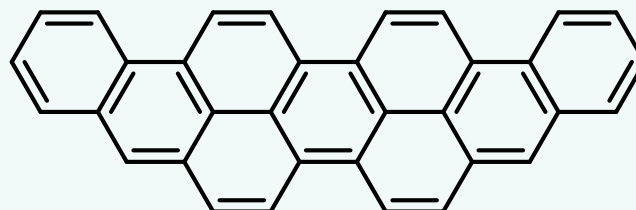
高度に非局在化している可能性



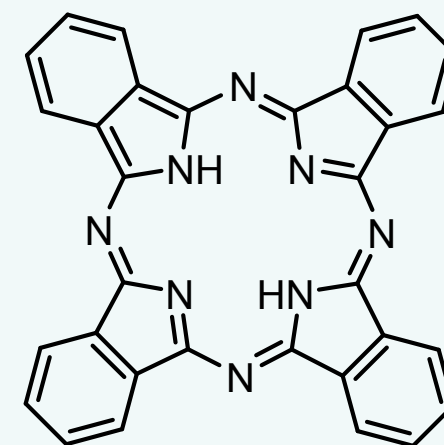
測定法：単結晶二端子法
比抵抗： $\sim 10^6 \Omega\text{cm}$



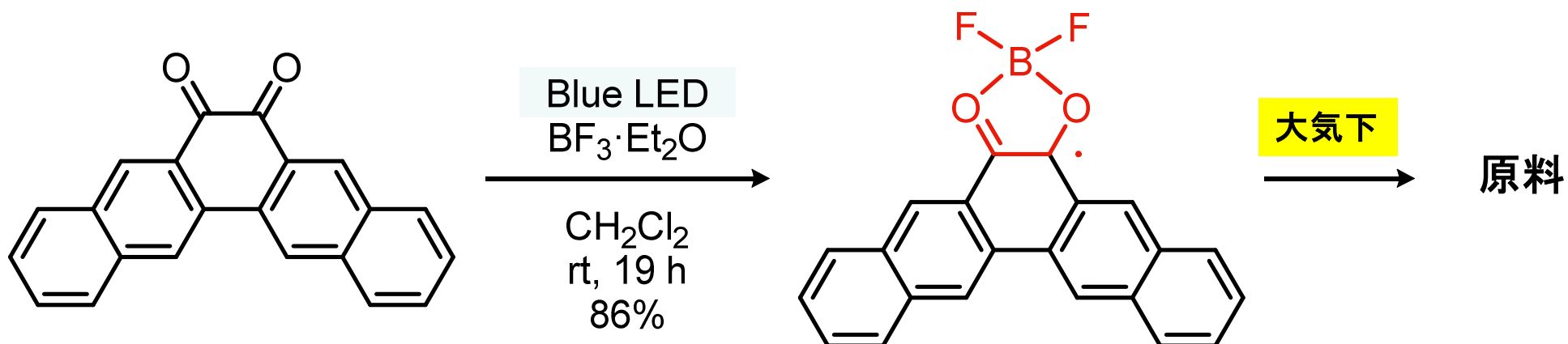
ナフタレン
 $\sim 10^{19} \Omega\text{cm}$



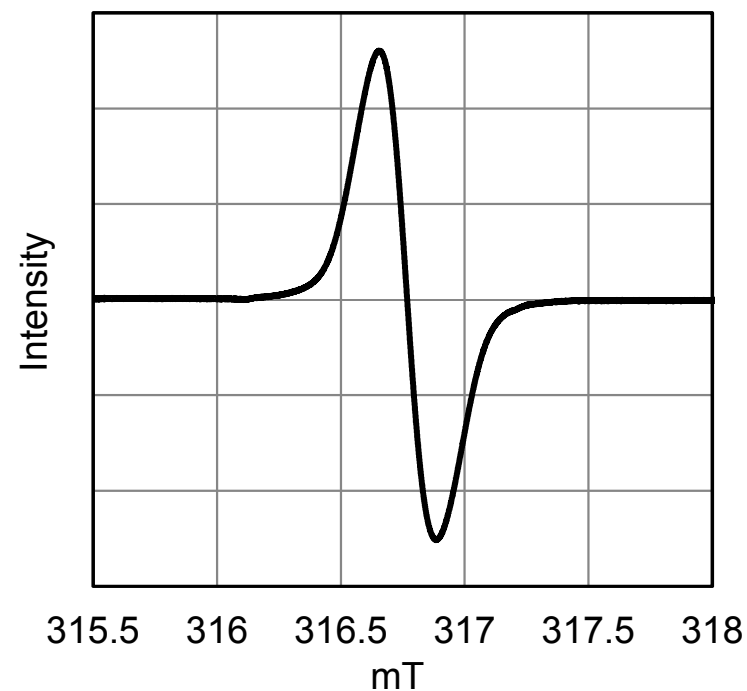
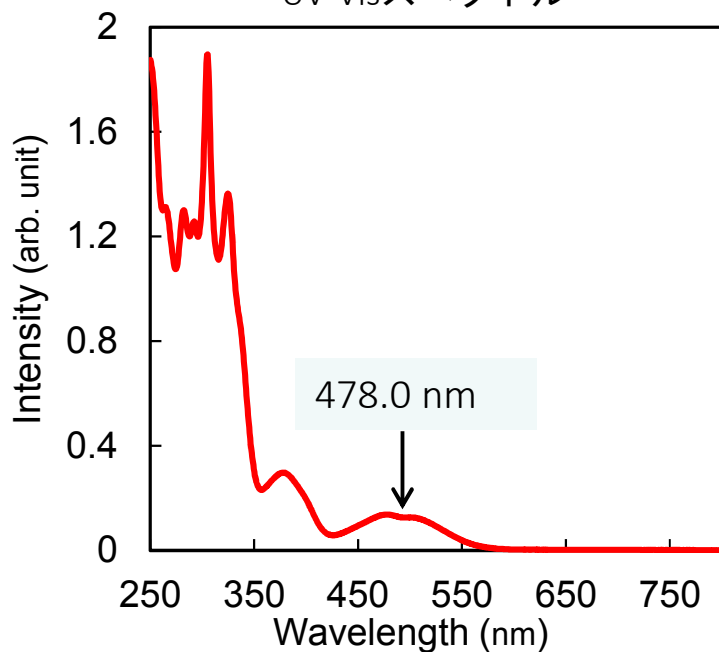
ビオラントレン
 $\sim 10^{16} \Omega\text{cm}$

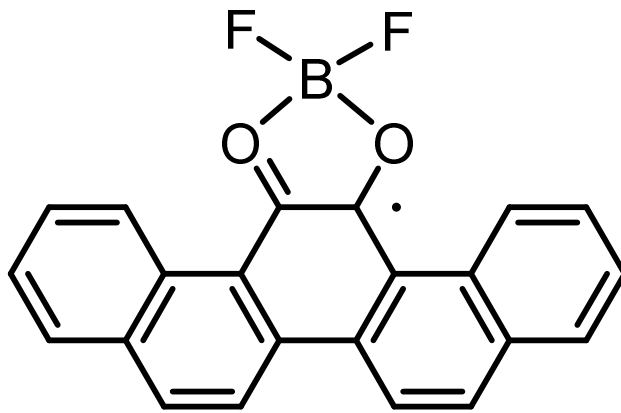


フタロシアニン
 $\sim 10^{12} \Omega\text{cm}$



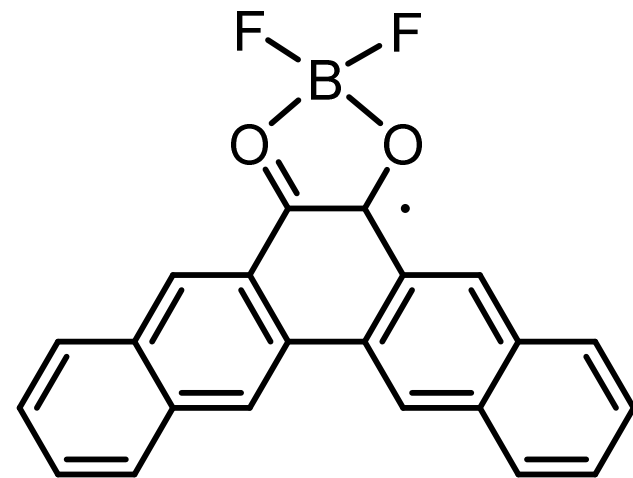
ペンタフェン-6,7-ジオン
UV-Visスペクトル



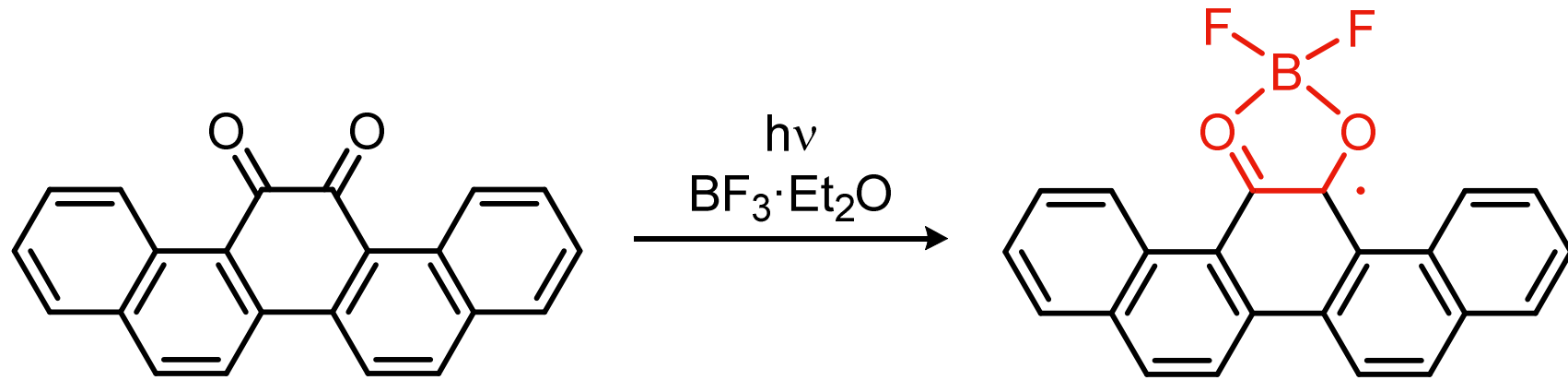


> >

安定性



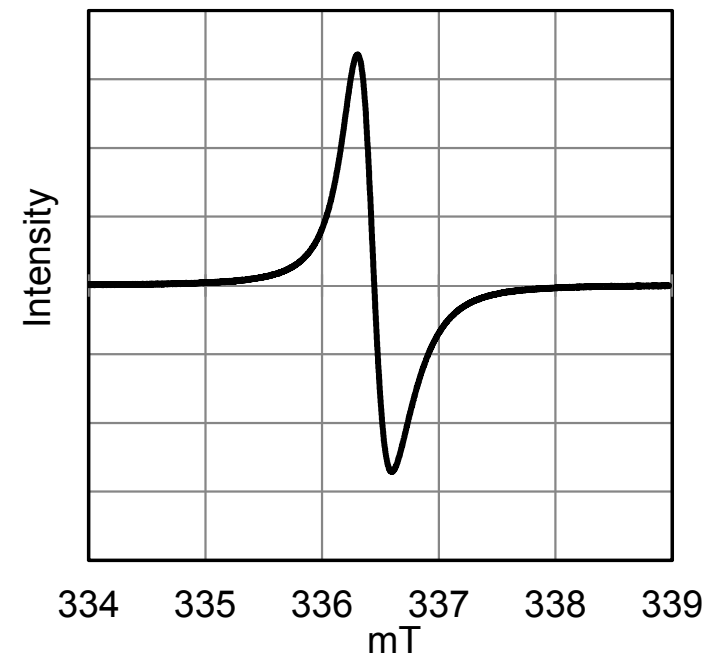
室温で
2年以上安定に保存可能



安定な環状ホウ素ラジカル

測定法：単結晶二端子法

比抵抗： $\sim 10^6 \Omega\text{cm}$



- 有機ラジカルは、分子内、分子間の双方で電子の授受が可能であるため、半導体などの有機電子材料として大きな可能性を秘めている。しかし、通常は大気中（酸素）で不安定なため、実用化に際し大きな障害がある。
- 多環芳香族で安定なラジカルを有するものの報告例は極めて少ない。
- 不安定なため、合成そのものに厳密な条件が必要である。

- ・ 通常、大気中で不安定な有機ラジカルは安定性の点で有機電導物質としての利用には大きな制限があったが、今回の開発で、結晶として安定に取り扱えることが可能となった。
- ・ 本技術では、オルトキノンラジカルは市販品から簡便に合成することができる（全工程四段階、総収率70%）。
- ・ 様々な誘導体を調整できるため、安定性、耐久性、電気伝導性などをチューニング可能。

- 半導体
- 磁性体
- 蓄電材料
- Etc...

- 現在、大量合成法の確立に向けて検討している。大量のラジカル結晶は間もなく合成可能となる。
- 合成した結晶の成膜法などが今後の検討課題。
- ポリマーの分散膜での機能獲得

- 未解決の実用化に向けた成膜法については、企業の技術により克服できると考えている。
例：ポリマーへの分散膜の利用など
- 有機半導体、有機磁性体を有機エレクトロニクス・有機スピントロニクスなどへ展開することを志向している企業様には本技術の検討をお願いしたい。

- 発明の名称 : 有機半導体用組成物、ラジカル化合物とその製造方法およびデバイス
- 出願番号 : 特願2018-007665
- 出願人 : 国立大学法人熊本大学
- 発明者 : 石川 勇人、松田 真生

熊本大学 熊本創生推進機構

主任リサーチ・アドミニストレーター

松浦 佳子

TEL 096－342－3145

FAX 096－342－3300

e-mail liaison@jimu.kumamoto-u.ac.jp