

電子材料を指向した複数の 反芳香環を含む有機化合物 の開発

明治大学 理工学部 応用化学科
専任教授 田原一邦

2024年6月25日

有機化合物による光電子デバイス

有機EL (OEL, Organic Electro Luminescence)

≡有機発光ダイオード (OLED, Organic Light-Emitting Diode)

有機薄膜太陽電池 (OPV, Organic Photovoltaics)

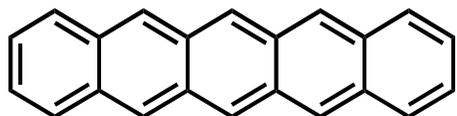
有機電界効果トランジスタ (OFET, Organic Field Effect Transistor)

π 共役化合物 (有機半導体) あるいはその金属錯体を材料とする従来の無機 (Si, GaX) デバイスに対し様々な優位性がある。

- ・ 作成・加工が容易
(真空蒸着, スピンコート, 印刷)
- ・ フレキシブル
- ・ 低コスト
- ・ 多様性と発展性 など

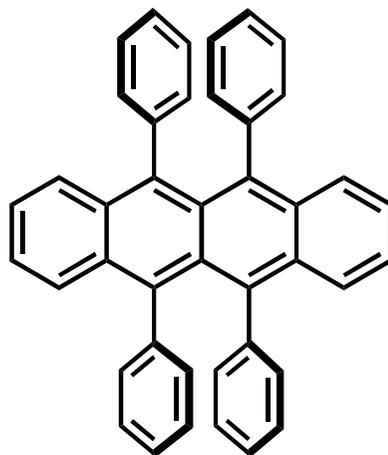
有機物の優位性はそのままに、無機物に劣る移動度を改良した材料開発が望まれる。分子レベルでの新材料の開発が必要。

多環式芳香族分子(アセン)



単結晶で FET 移動度
 $5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$

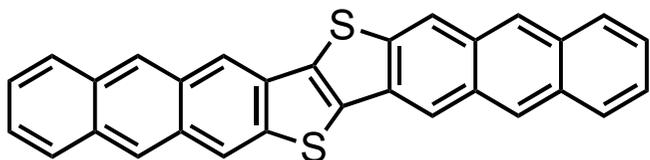
Lee, S. et al. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 162109-3.



単結晶で高い FET 移動度
 $40 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$

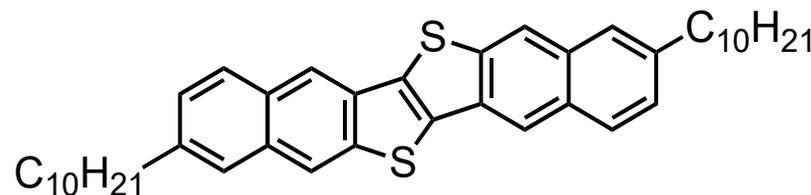
Takeya, J. et al. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 102120-3.

チオフェン環を含む芳香族分子



単結晶で FET 移動度
 $3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$

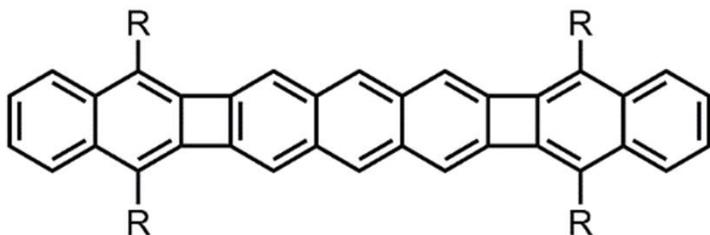
Niimi, K.; Shinamura, S.; Osaka, I.; Miyazaki, E.; Takimiya, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 8732-8739.



薄膜で FET 移動度
 $11 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$

Nakayama, K.; Takeya, J. et al. *Adv. Mater.* **2011**, 23, 1626.

反芳香族部位を含む多環式分子



単結晶で FET 移動度
 $3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$

Wang, J.; Chu, M.; Fan, J.-X.; Lau, T.-K.; Ren, A.-M.; Lu, X.; Miao, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 3589-3596.

高い移動度を持つ有機半導体の設計指針

1、分子軌道エネルギーの制御。
最高被占軌道（HOMO）と最低空軌道（LUMO）のエネルギー準位が、それぞれある程度高く、低いと良い。HOMOは金属電極準位と接合しやすい $-4.8\sim-5.3$ eV程度が好ましい。

2、分子の凝集状態（結晶や液晶など）での空間配置制御。
分子が近接し、分子軌道間が相互作用して電荷を輸送する必要がある。

3、分子の安定性。
大気中での安定性や、熱耐性が望まれる。

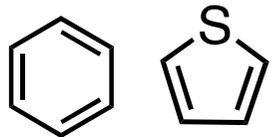
従来分子:ベンゼン環やチオフェン環などの芳香環により構成。
反芳香環を含む分子も、反芳香環一種類に限られる。

従来分子との相違点：複数の反芳香環を含む新分子の設計

芳香族性と反芳香族性

芳香族分子 ($4n+2$ 電子系)

HOMO が低く、LUMO が高い
低反応性で安定



反芳香族分子 ($4n$ 電子系)

HOMO が高く、LUMO が低い
高反応性で不安定



→ 芳香族性と反芳香族性を調整した新しい有機半導体分子を設計

新分子の設計指針



複数の異なる反芳香族部位が、ベンゼン環（芳香族部位）により連結。

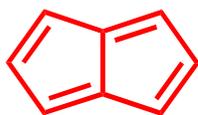
- ・ 最適な分子軌道エネルギー準位
- ・ 分子全体に HOMO が分布
- ・ 十分な安定性

反芳香族部位 A

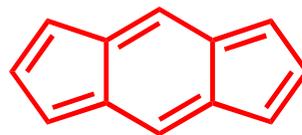


シクロブタジエン
(4π)

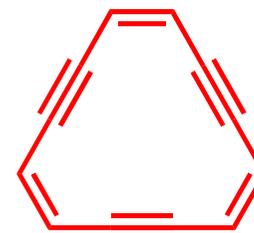
反芳香族部位 B



ペンタレン
(8π)

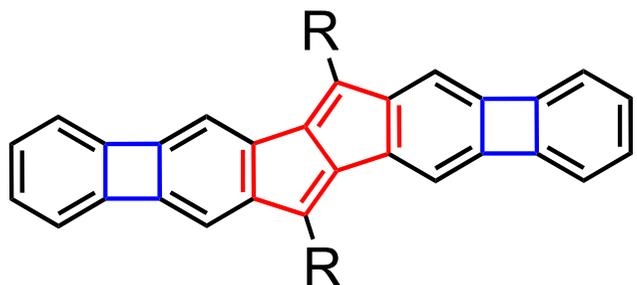


インダセン
(12π)

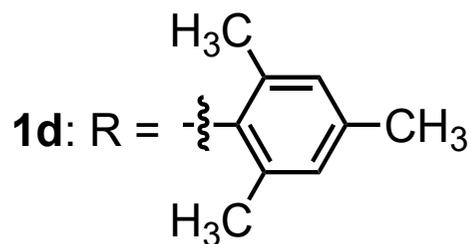
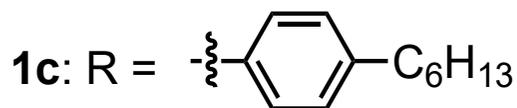
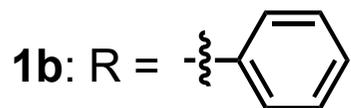


[12]アヌレン (12π)

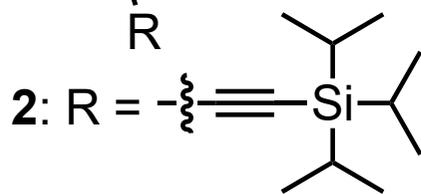
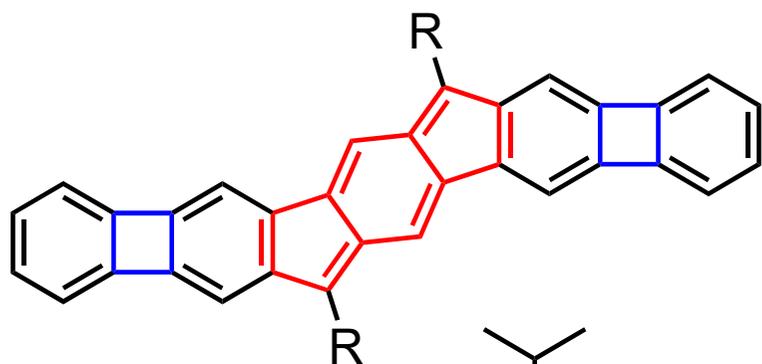
ビスビフェニレノペンタレン



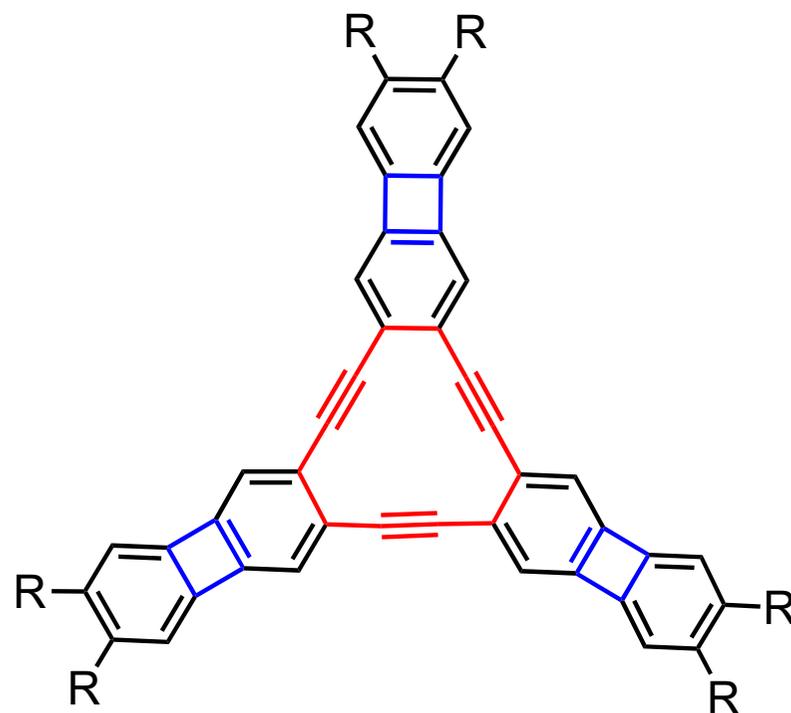
1a: R = C₆H₁₃



ビスビフェニレノインダセン

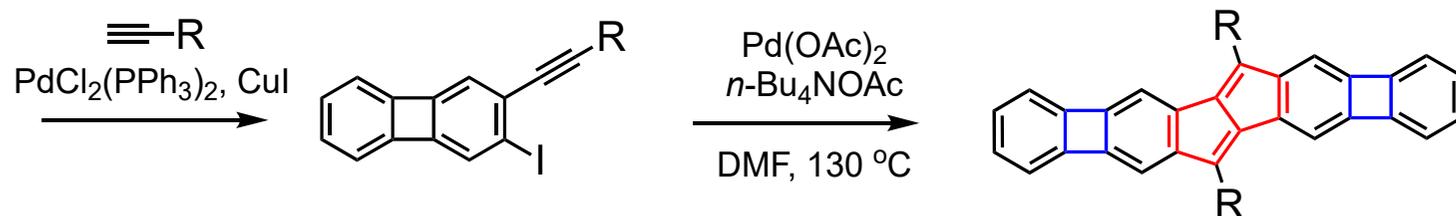
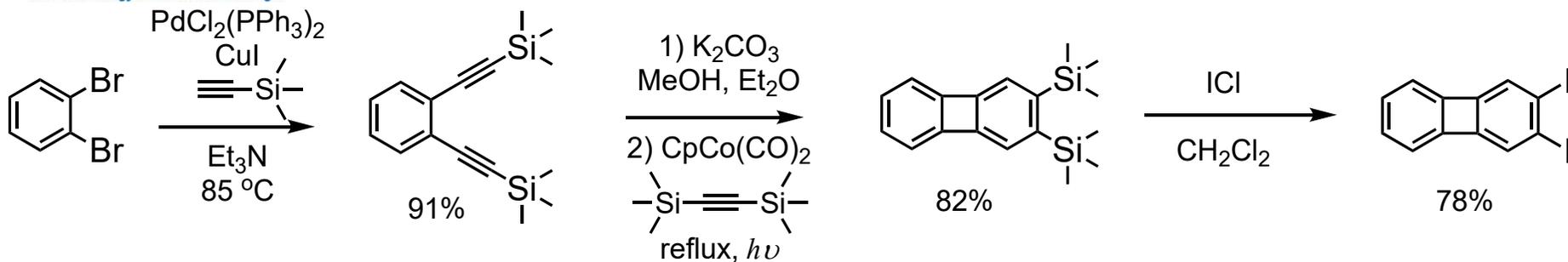


トリスビフェニレノ デヒドロ[12]アヌレン



3a: R = H, 3b: R = C₆H₁₃, 3c: R = Si(CH₃)₃

4 員環とペンタレンを含む新分子 1 の合成



R = C₆H₁₃, 16%

R = c1ccc(cc1), 31%

R = c1ccc(cc1)C6H13, 8%

R = Cc1cc(C)c(C)cc1, 24%

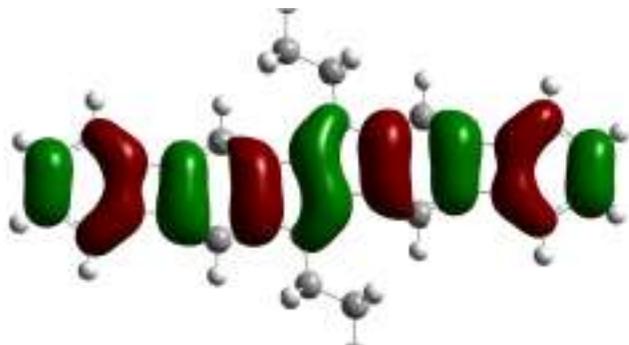
R = C₆H₁₃, 12%

R = c1ccc(cc1), <1%

R = c1ccc(cc1)C6H13, 19%

R = Cc1cc(C)c(C)cc1, 27%

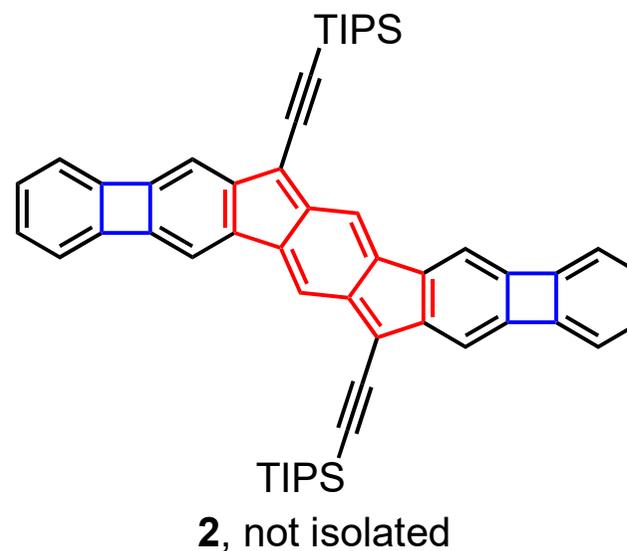
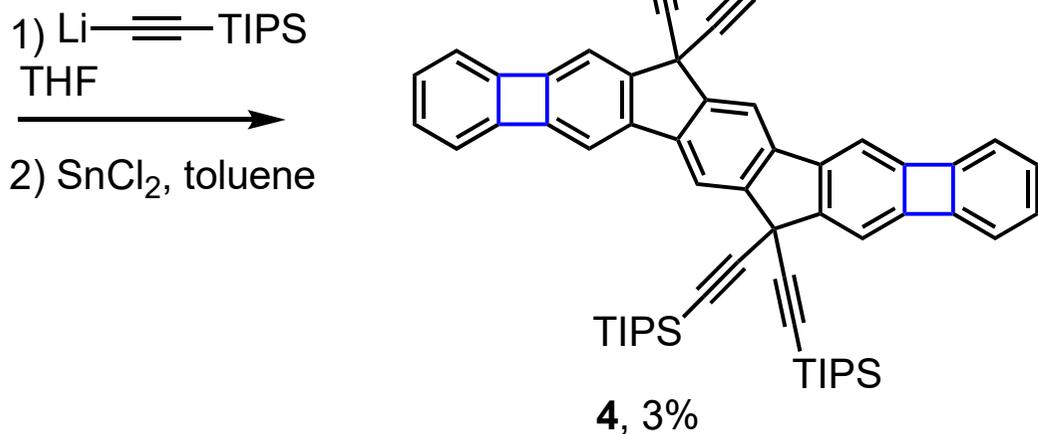
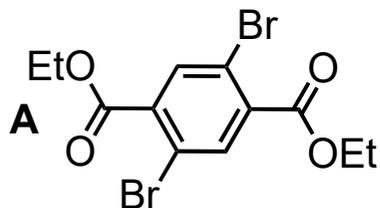
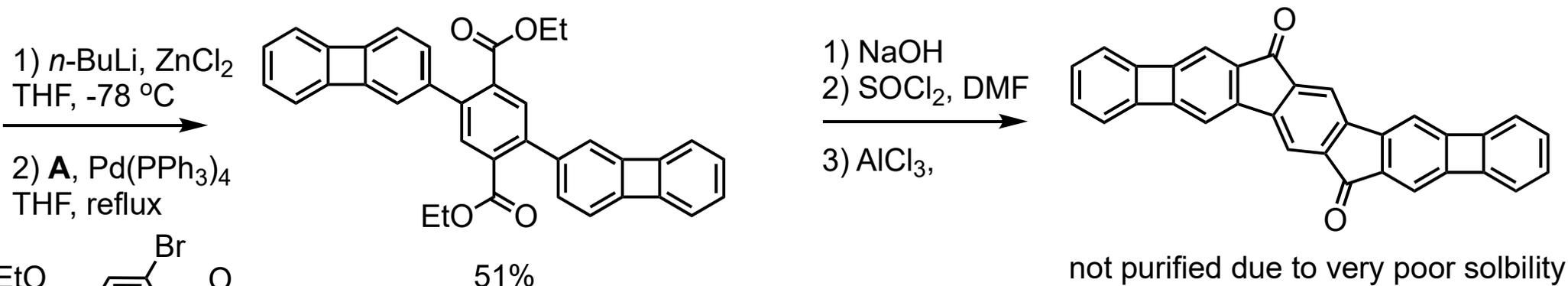
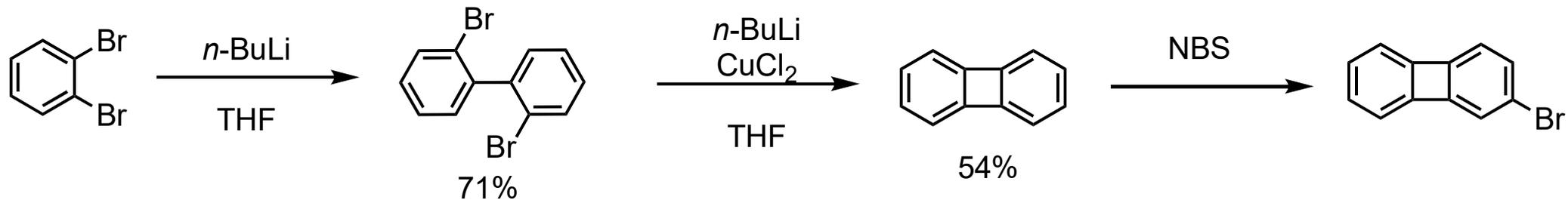
市販品より
六段階で
合成



HOMO (-4.9 eV) の分布

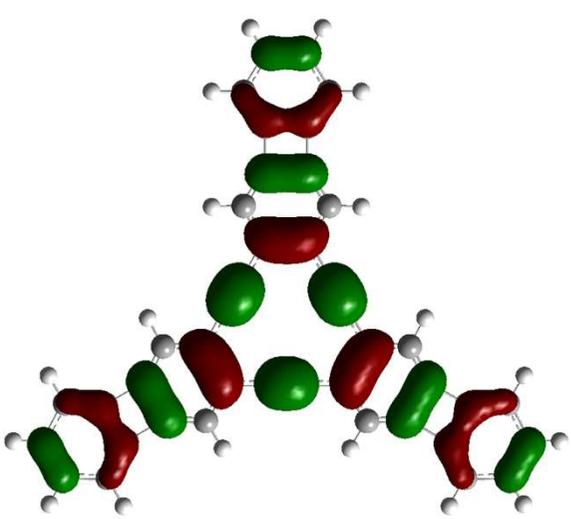
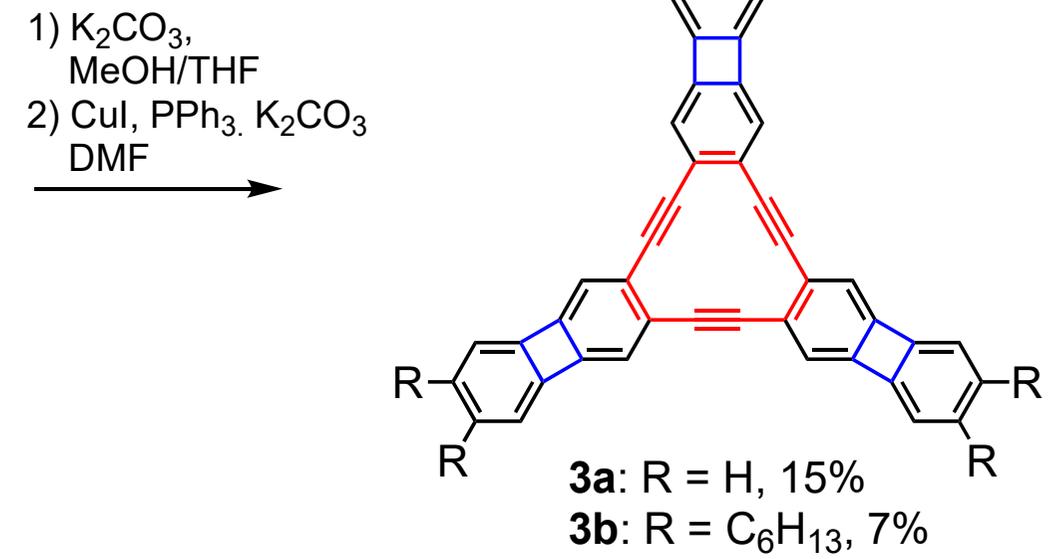
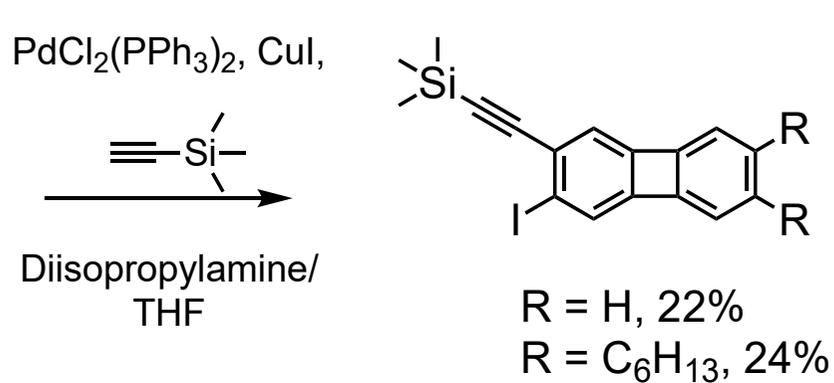
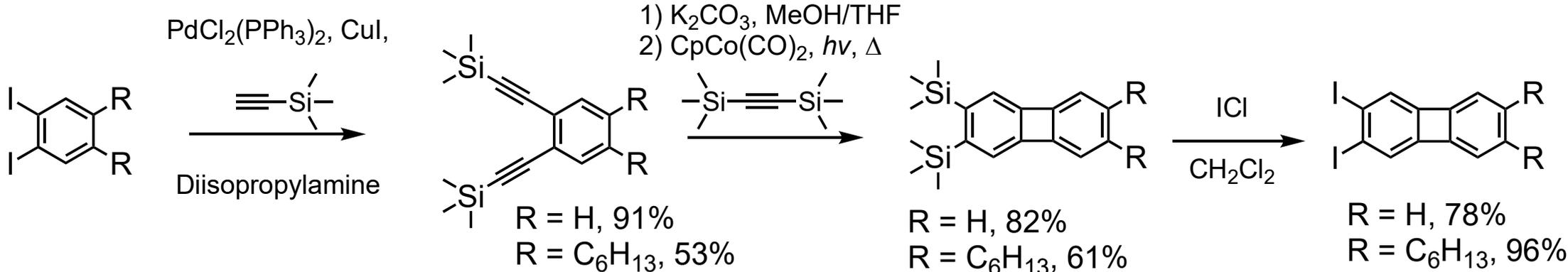
DFT calculations at the B3LYP-D3BJ/6-311G(d,p) level of theory.

4員環とインダセンを含む新分子の合成



目的分子とは異なる四置換体が生成した。

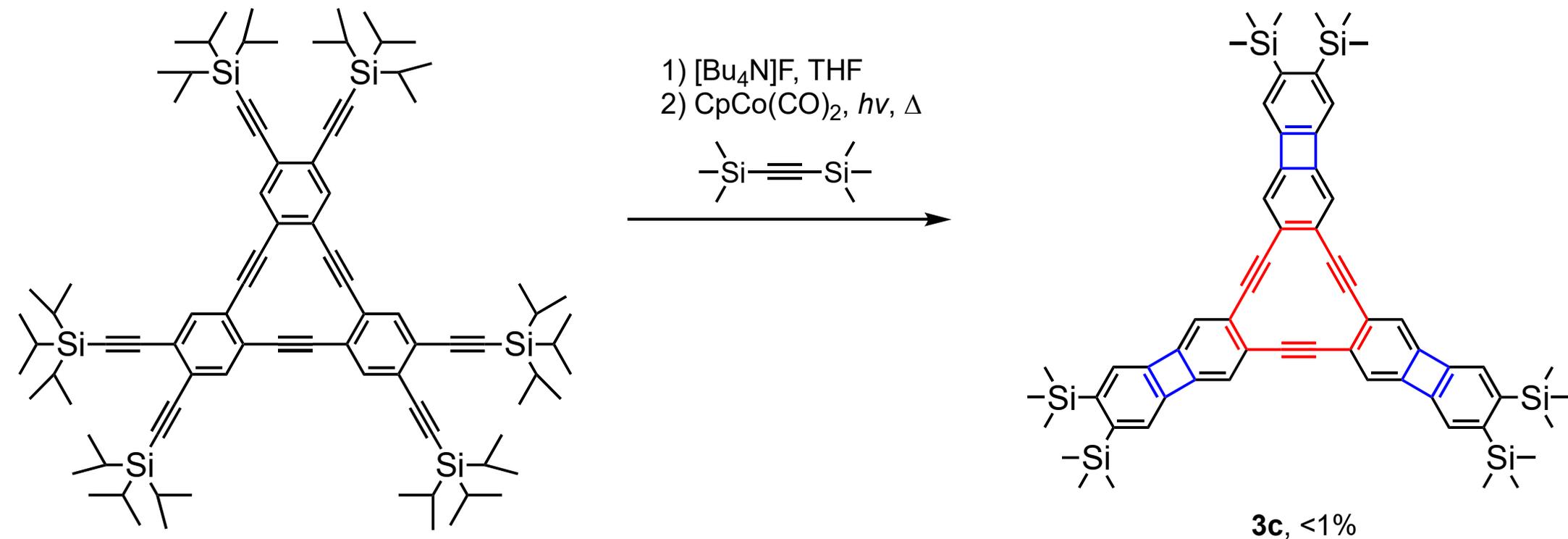
4員環と12員環を含む新分子の合成



HOMO (-5.0 eV) の分布

DFT calculations at the B3LYP-D3BJ/6-311G(d,p) level of theory.

市販品より七段階で合成



既知化合物より二段階で合成

提案する複数の異なる反芳香族部位が、ベンゼン環（芳香族部位）により連結された新分子群の特徴。

1、分子軌道エネルギーレベル

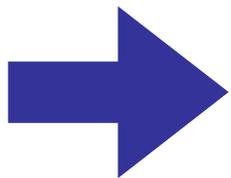
合成した分子の最高被占軌道（HOMO）と最低空軌道（LUMO）のエネルギー準位が、それぞれある程度高く、低いと良い。HOMO は金属電極準位と接合しやすい。

2、分子の凝集状態（結晶や液晶など）での空間配置制御。

置換基の調整により凝集状態がある程度制御できる。

3、分子の安定性。

大気中で十分な熱安定性がある。



有機半導体として、トランジスタへの応用や、有機太陽電池素子としての利用が期待される。

- 1、単結晶で電界効果トランジスタ（FET）を作成して移動度の評価。
- 2、塗布プロセスによる成膜し、薄膜状態での FET 特性の調査。
- 3、他の半導体素子との混合や、結合形成による複合化による有機太陽電池素子としての応用の可能性を評価。
- 4、他の置換基を持つ分子の開発。

有機電子材料に関して経験豊富な企業との共同研究により、上記1,2の調べ、実用化の可能性があるかの評価等を実施。

本技術に関する知的財産権

- **発明の名称** : **化合物及び有機半導体材料**
- **出願番号** : **特願2023-191746**
- **出願人** : **学校法人明治大学**
- **発明者** : **田原一邦、黒岩立、鈴木小鞠**

お問い合わせ先

明治大学 研究推進部
生田研究知財事務室

T E L 044 – 934 – 7639

F A X 044 – 934 – 7917

e-mail tlo-ikuta@mics.meiji.ac.jp