

特異な機能を示すナノサイズ  
共役パイ電子分子の設計と創製研究

(課題番号 10440189)

平成10年度～12年度科学研究費補助金基盤研究 (B) (2)  
研究成果報告書

平成13年3月

研究代表者 大坪 徹 夫  
(広島大学工学部・教授)

## は し が き

有機機能性材料は電子・光素子材料として注目されており、中でも有機 $\pi$ 共役分子は多彩で精緻な高い機能を有する材料が盛んに開発されているため、基盤的科学技术を支える次世代材料として期待されている。最近、低分子の化学とポリマー化学の境界領域に位置するナノサイズ $\pi$ 共役オリゴマーが脚光を浴びている。ナノテクノロジーの社会的ニーズの要望とともに、走査型電子顕微鏡（STM）等によるナノサイズ分子のキャラクタリゼーションとマニプレーションが可能となってきたため、剛直な一次元共役系オリゴマー分子自体を分子導線として用いる方法が提案されている。

このような状況下で、本研究では、申請者がこれまで有機伝導性材料および $\pi$ 共役オリゴマーの合成研究で培ってきた成果を活かし、ナノ分子に値する分子ワイヤー型の大きな共役分子の設計および創製研究を行った。さらに、特徴的な形状と電気・光活性部位を有する拡張 $\pi$ 共役化合物へと展開し、共役分子鎖を一次元キャリア移動系として、有機電子・光機能素子材料への利用の可能性を探求した。具体的には、棒状のオリゴチオフェン、らせん状のチエニレン=エチニレンオリゴマーの合成を行い、鎖長と物性の相関を明らかにした。特に、オリゴチオフェンの合成においては分子長が18.6 nmにおよぶ48量体までの一連のオリゴマーの合成に成功し、電導性ポリチオフェンのモデル化合物として有効共役長や電導機構に関する重要な知見を得た。また、オリゴチオフェンおよび2,3-チエニレン=エチニレンオリゴマーに電気・光活性部位として[60]フラーレンを組み込み、光物理化学的特性を解明することでこれら $\pi$ 共役オリゴマーが一次元キャリア移動系として有望であることを見い出した。また、液晶相を利用するキャリア移動系の構築として、複数のオリゴチオフェンを組み込んだディスク状分子を合成し、新しいタイプの液晶性化合物であることを見い出した。また、ディスク状分子の合成に関連して、急速熱分解を用いる含硫黄複素多環芳香族化合物の新規合成法を開発すると共に、本法を用いてトリフェニレントリチオフェンの合成に成功し、世界で初めてのボウル型複素多環芳香族であることを明らかにした。

以上のごとく、多くの成果をあげることでできた本科学研究費の交付にたいして、関係者ならびに日本学術振興会および文部省に心から感謝申し上げます。

平成13年3月 大坪 徹 夫

### 研究組織

研究代表者：大坪徹夫（広島大学工学部教授）

研究分担者：安蘇芳雄（広島大学工学部助教授）

研究分担者：瀧宮和男（広島大学工学部助手）

### 研究経費

平成10年度 2,600千円

平成11年度 1,500千円

平成12年度 1,000千円

計 5,100千円

## 研究発表

### (1) 学会誌等

1. H. Nakanishi, N. Sumi, Y. Aso, T. Otsubo, "Synthesis and Properties of the Longest Oligothiophenes: the Icosamer and Heptacosamer", *J. Org. Chem.*, **63** (24), 8632-8633 (1998).
2. K. Imamura, D. Hirayama, H. Yoshimura, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, "Application of Flash Vacuum Pyrolysis to the Synthesis of Sulfur-containing Heteroaromatic Systems", *Tetrahedron Lett.*, **40** (14), 2789-2792 (1999).
3. T. Yamashiro, Y. Aso, T. Otsubo, H. Tang, Y. Harima, K. Yamashita, "Intramolecular Energy Transfer of [60]Fullerene-linked Oligothiophenes" *Chem. Lett.*, (5), 443-444 (1999).
4. H. Nakanishi, Y. Aso, T. Otsubo, "The Longest Class of Oligothiophenes", *Synth. Met.*, **101** (1-3), 604-606 (1999).
5. H. Nakanishi, S. Inoue, Y. Aso, T. Otsubo, "Molecular and Crystal Structures of 2,2':5',2'':5'',2'''-Quatersephenophene", *Synth. Met.*, **101** (1-3), 639 (1999).
6. K. Imamura, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, "Triphenylene[1,12-bcd:4,5-b'c'd':8,9-b''c''d'']trithiophene: the First Bowl-shaped Heteroaromatic", *Chem. Commun.*, (18), 1859-1860 (1999).
7. S. Inoue, S. Nishiguchi, S. Murakami, Y. Aso, T. Otsubo, V. Vill, A. Mori, S. Ujiie, "Hexakis(terthiophenylthio)benzene as a New Class of Liquid Crystalline Molecule", *J. Chem. Res. (S)*, (10), 596-597 (1999).
8. S. Inoue, T. Jigami, H. Nozoe, Y. Aso, F. Ogura, T. Otsubo, "Syntheses, Spectroscopic Properties, and Polymerizations of 2,2'-Bitellurophene, 2,2':5',2''-Tertellurophene, and Related Hybrid Terchalcogenophenes", *Heterocycles*, **52** (1), 159-170 (2000).
9. D. Hirayama, T. Yamashiro, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, H. Norieda, H. Imahori, Y. Sakata, "Preparation and Photoelectrochemical Properties of Gold Electrodes Modified with [60]Fullerene-Linked Oligothiophenes", *Chem. Lett.*, (5), 570-571 (2000).
10. M. Fujitsuka, O. Ito, T. Yamashiro, Y. Aso, T. Otsubo, "Solvent-Polarity-Dependence of Photoinduced Charge Separation in Tetrathiophene-C60 Dyad Studies by Pico- and Nano-second Laser Flash Photolysis in Near-IR Region", *J. Phys. Chem. A*, **104** (21), 4876-4881 (2000).
11. T. Kaikawa, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, "Synthesis and Spectroscopic Properties of [2.2]Quinquethiophenophane as an Ideal  $\pi$ -Dimer Model", *Org. Lett.*, **2** (26), 4197-4199 (2000).

12. H. Nakanishi, N. Sumi, S. Ueno, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, K. Komaguchi, M. Shiotani, N. Ohta, "Spectral Properties of the Longest Oligothiophenes in the Oxidation States", *Synth. Met.*, in press (2001).
13. N. Sumi, H. Nakanishi, S. Ueno, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, "Synthesis and Properties of a Series of the Longest Oligothiophenes up to the 48-mer", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, in press (2001).
14. Y. Aso, Y. Obara, T. Okai, S. Nishiguchi, T. Otsubo, "Synthesis and Properties of Coil-Shaped 2,3-Thienylene-Ethynylene Oligomers", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, in press (2001).

## (2) 口頭発表

1. Hidetaka Nakanishi, Shinobu Inoue, Yoshio Aso, Tetsuo Otsubo, "Molecular and Crystal Structure of Quaterseleophene", International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals ICSM'98, Montpellier, France, July 12-18 (1998).
2. Hidetaka Nakanishi, Yoshio Aso, Tetsuo Otsubo, "The Longest Class of Oligothiophenes", International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals ICSM'98, Montpellier, France, July 12-18 (1998).
3. 今村公一、吉村 仁、平山大悟、瀧宮和男、安蘇芳雄、大坪徹夫、「FVP法による複素多環芳香族化合物の合成とその物性研究」、日本化学会第75秋季年会、松山市(1998.9.14-19).
4. 今村公一、吉村 仁、平山大悟、瀧宮和男、安蘇芳雄、大坪徹夫、「FVP法を用いる含硫黄複素多環芳香族化合物の簡便合成」、第29回複素環化学討論会、つくば市(1998.11.17-19).
5. 中西秀高、角 直人、安蘇芳雄、大坪徹夫、「ナノサイズオリゴチオフェンの合成と物性」、第14回基礎有機化学連合討論会、東広島市(1998.11.21-23).
6. 山白高嗣、安蘇芳雄、大坪徹夫、唐和清、播磨 裕、山下和男、「フラーレンを付加したオリゴチオフェンの合成と物性」、第14回基礎有機化学連合討論会、東広島市(1998.11.21-23).
7. 井上 忍、村上悟史、西口将司、安蘇芳雄、大坪徹夫、Volkmar Vill、森章、「複数のチオフェン環を有する六置換ベンゼンの液晶性」、第14回基礎有機化学連合討論会、東広島市(1998.11.21-23).
8. 井上 忍、村上悟史、西口将司、安蘇芳雄、大坪徹夫、Volkmer Vill、森章、「液晶性オリゴチオフェン六置換ベンゼンの合成と物性」、第25回ヘテロ原子化学討論会、京都市(1998.12.9-11).
9. Hidetaka Nakanishi, Naoto Sumi, Yoshio Aso, Tetsuo Otsubo, "Nano-Scale

- Oligothiophenes as Potential Advanced Materials", The Second SANKEN International Symposium on Chemical and Physical Prospective for Molecular Devices Osaka, Japan, January 26-27 (1999).
10. Yoshio Aso, Shinobu Inoue, Satoshi Murakami, Shoji Nishiguchi, Tetsuo Otsubo, Volkmer Vill, Akira Mori, "Liquid-Crystalline Hexa-Substituted Benzenes with Several Thiophene Units", The Second SANKEN International Symposium on Chemical and Physical Prospective for Molecular Devices, Osaka, Japan, January 26-27 (1999).
  11. 平山大悟、今村公一、瀧宮和男、安蘇芳雄、大坪徹夫、「チオフェン誘導体のFVPにおける縮合多環芳香族の生成経路」、日本化学会第76春季年会、横浜市(1999.3.28-3.31).
  12. 小原裕子、岡井隆、安蘇芳雄、大坪徹夫、「2,3-チエニレンエチニレンオリゴマーの合成と性質」、日本化学会第76春季年会、横浜市(1999.3.28-3.31).
  13. 今村公一、瀧宮和男、安蘇芳雄、大坪徹夫、「拡張ベンゾトリチオフェン類の構造と物性」、日本化学会第76春季年会、横浜市(1999.3.28-3.31).
  14. 井上 忍、安蘇芳雄、大坪徹夫、武本 学、宇野克之、森 章、「オリゴチオフェンを有する三置換ベンゼンの合成と性質」、日本化学会第76春季年会、横浜市(1999.3.28-3.31).
  15. 角 直人、中西秀高、瀧宮和男、安蘇芳雄、大坪徹夫、「分子ワイヤー(1)：オリゴチオフェン 34 量体の合成と物性」、第48回高分子学会年次大会、京都市(1999.5.27-29).
  16. 景山 忠、瀧宮和男、安蘇芳雄、大坪徹夫、「分子ワイヤー(2)：テトラチアフルバレン高次オリゴマーの合成と性質」、第48回高分子学会年次大会、京都市(1999.5.27-29).
  17. Yoshio Aso, Shinobu Inoue, Satoshi Murakami, Shoji Nishiguchi, Tetsuo Otsubo, Volkmar Vill, Akira Mori, "Liquid-Crystalline Hexa-Substituted Benzenes with Several Thiophene Units", The 9th Tohwa University International Symposium - Chemistry into The 21st Century, Fukuoka, Japan, June 8-10 (1999).
  18. Koichi Imamura, Kazuo Takimiya, Yoshio Aso, Tetsuo Otsubo, "Extended Polycyclic Analogues of Benzotrithiophene", 17th International Congress of Heterocyclic Chemistry, Vienna, Austria, August 1-6 (1999).
  19. Yoshio Aso, Naoto Sumi, Hidetaka Nakanishi, Kazuo Takimiya, Tetsuo Otsubo, "Lengthy Thiophene Oligomers with Precise Structures", The 5th International Symposium on Polymers for Advanced Technologies (PAT99-Tokyo), Tokyo, Japan, August 31-September 5 (1999).
  20. 安蘇芳雄、今村公一、平山大悟、瀧宮和男、大坪徹夫、「クロロビニルチオフェン誘導体のFVPおよびトリフェニレノトリチオフェンの物性」、日本

- 化学会第77秋季年会、札幌市(1999.9.23-26).
21. 大坪徹夫、中西秀高、角 直人、瀧宮和男、安蘇芳雄、「分子ワイヤーとしてのナノスケールオリゴチオフエン」、第48回高分子討論会、新潟市(1999.10.6-8).
  22. 安蘇芳雄、小原裕子、岡井 隆、西口将司、大坪徹夫、「分子コイルを指向したチエニレン=エチニレンオリゴマーの合成と性質」、第26回ヘテロ原子化学討論会、岐阜市(1999.12.8-10).
  23. 中西秀高、角 直人、瀧宮和男、安蘇芳雄、大坪徹夫、駒口健治、塩谷 優、「長鎖オリゴチオフエンの酸化種の性質」、日本化学会第78春季年会、船橋市(2000.3.28-3.31).
  24. 平山大悟、山白高嗣、瀧宮和男、安蘇芳雄、大坪徹夫、則枝博之、今堀 博、坂田祥光、「フラーレン連結オリゴチオフエン単分子膜の作製と光電気化学特性」、日本化学会第78春季年会、船橋市(2000.3.28-3.31).
  25. 小原裕子、瀧宮和男、安蘇芳雄、大坪徹夫、唐 和清、播磨 裕、「2, 3-チエニレンエチニレンオリゴマー-[60]フラーレン連結分子の合成と性質」、日本化学会第78春季年会、船橋市(2000.3.28-3.31).
  26. 開川武史、角 直人、瀧宮和男、安蘇芳雄、大坪徹夫、「パイダイマーのモデル化合物としてのシクロファン型オリゴチオフエンの合成」、日本化学会第78春季年会、船橋市(2000.3.28-3.31).
  27. 景山 忠、瀧宮和男、安蘇芳雄、大坪徹夫、「テトラチアフルバレン高次オリゴマーの合成と性質」、日本化学会第78春季年会、船橋市(2000.3.28-3.31).
  28. 小橋聖治、瀧宮和男、安蘇芳雄、大坪徹夫、「オリゴチオフエンユニットとジアセチレンユニットから成るナノスケール分子ワイヤの物性と合成」、日本化学会第78春季年会、船橋市(2000.3.28-3.31).
  29. 藤塚 守、松本桂典、伊藤 攻、山白高嗣、安蘇芳雄、大坪徹夫、「オクタチオフエン-C60連結分子の光誘起電荷分離過程」、日本化学会第78春季年会、船橋市(2000.3.28-3.31).
  30. 角 直人、中西秀高、瀧宮和男、安蘇芳雄、大坪徹夫、「オリゴチオフエン48量体の合成と性質」、第49回高分子学会年次大会、名古屋市(2000.5.29-31).
  31. Hidetaka Nakanishi, Naoto Sumi, Kazuo Takimiya, Yoshio Aso, Tetsuo Otsubo, Kenji Komaguchi, Masaru Shiotani, "Spectral Properties of the Longest Oligothiophenes in the Oxidation States", International Congress on Science and Technology of Synthetic Metals, Gastein, Austria, July 15-21 (1999).
  32. 大坪徹夫、中西秀高、角 直人、開川武史、瀧宮和男、安蘇芳雄、「ナノスケールオリゴチオフエンの電導機構」、第49回高分子討論会、仙台市(2000.9.27-29).

33. 上野晋平、中西秀高、瀧宮和男、安蘇芳雄、大坪徹夫、巧刀義人、播磨 裕、山下和男、「固体状態におけるオリゴチオフェンの酸化還元挙動」、第15回基礎有機化学連合討論会（第30回構造有機化学討論会）、京都市(2000,9.29-10.1).
34. 安蘇芳雄、中西秀高、角 直人、開川武史、瀧宮和男、大坪徹夫、「ナノスケールオリゴチオフェンの合成と酸化種の性質」、第31回複素環化学討論会、北九州市(2000.10.2-4).
35. Yoshio Aso, Yuko Obara, Takashi Okai, Shoji Nishiguchi, Tetsuo Otsubo, Heqing Tang, Yutaka Harima, "Synthesis and properties of coil-type thienylene=ethynylene oligomers", The 2000 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, Hawaii, USA, December 14-19 (2000).

## 研究概要

### 1) 長鎖オリゴチオフェンの合成と物性

最近、単分散性の共役オリゴマーの研究が盛んである。中でも、ナノメートルサイズの分子長を有する長鎖共役オリゴマーは分子ワイヤと称され、分子素子への応用から興味もたれている。本研究では、分子長が10 nmを越える分子ワイヤの開発を目的して長鎖オリゴチオフェンの合成および鎖長と物性の相関に関して研究を行った。長鎖オリゴマーの溶解性を確保するために4個のオクチル基を導入したチオフェン6量体を出発原料として、13量体、20量体、27量体、34量体、41量体、48量体の一連のオリゴチオフェンの合成に成功した。ランダムな構造をもつポリスチレンを基準とするGPC分子量分析を行ったところ、実際の分子量に対して二倍程度の分子量を示し、これらがワイヤ型の剛直な構造をとっていることが支持された。分子モデルの上では48量体の鎖長は18.6 nmに達すると見積もることができた。

電子吸収スペクトルおよび蛍光スペクトル測定から有効共役長はチオフェン単位20個程度であることが分かった。一方、サイクリックボルタモグラムでは、それらの第一酸化ピーク電位は環数の増加に従って順次低下する傾向があり、酸化種の有効共役長は27量体程度に延びていると推測された。キャスト方で作成したオリゴチオフェンフィルムのドーピング下による電気伝導度測定、塩化メチレン中での酸化種の電子吸収スペクトル、及び、ESR測定から、6量体ではポーラロンが主体的キャリアであり、13量体以上では二量化ポーラロンがキャリアの主役であると推定された。

二量化ポーラロンの構造に対して、これまでパイダイマー、パイポーラロン、ツイーパーラロンが提案されている。実際のキャリア活性種を明かにするために、パイダイマーのモデルとなる[2.2]オリゴチオフェノファンを作り、パイダイマーが容易に形成されることを明らかとした。また、パイダイマーの形成が立体的に不可能な、デンドロンでブロックされたオリゴチオフェン12量体を作り、その酸化スペクトルからパイポーラロンの吸収を検出した。このことから、ドーピング下のポリチオフェンや長鎖オリゴチオフェンでは、パイダイマーとパイポーラロンの二量化ポーラロンが共存しており、相互の変換でキャリア移動が起こると結論できた。

### 2) オリゴチオフェンを分子ワイヤとする光誘起エネルギーおよび電子移動系の構築

オリゴチオフェンの分子ワイヤとしての機能を評価するために、4量体、8量体、12量体とC60分子を共有結合で連結した化合物を合成し、光物性を研究した。トルエン溶液中で連結化合物のオリゴチオフェン部を光励起すると、オリゴチオフェンに由来する蛍光が著しく消光され、C60部からの蛍光が観測された。このことから、オリゴチオフェンの励起状態からC60部への高効率のエネルギー移動が起こることが明らかとなった。一方、THFのような極性溶媒中で測定するとエネルギー移動に引き続いて電子移動が起こることを見出した。蛍光寿命の測定から、エネルギー移動の速度はオリゴチオフェンの鎖長に依存するという、分子素子を設計する上での重要な知見を得た。

また、オリゴチオフェン4量体と8量体のC60連結化合物に金電極との接合のためのジスルフィド基を導入した化合物を合成し、修飾金電極を作成した。4量体化合物は、金電極状に密な膜を形成しなかったが、8量体化合物からは緊密な自己集合単分子膜が得られた。この修飾金電極を用いて光起電力を測定したところ、電子キャリアとしてのメチルピオロゲンの存在下、オリゴチオフェン部の光励起によって顕著な光陰極電流が観測され、オリゴチオフェンが単分子光電池系のドナー部位として、さらに、電荷キャリア移動の分子ワイヤとして高い機能を有していることを明らかにした。

### 3) 分子コイルを指向したチエニレン=エチニレンオリゴマーの合成と性質

ワイヤ型の剛直なオリゴチオフェンに対し、より柔軟な形で $\pi$ 共役系を連結することでコンフォメーションの自由度が高まり、分子コイルの形成や種々の相互作用に起因する動的な挙動が期待できる。本研究では、分子コイルの候補として、一連の3,4-チエニレン=エチニレンオリゴマー、および、2,3-チエニレン=エチニレンオリゴマーの合成を行い、構造と性質に関して研究した。3,4-チエニレン系はチオフェンユニットを9個まで有するオリゴマーを、2,3-チエニレン系は16個までのオリゴマーの合成に成功した。一連のオリゴマーの電子吸収および蛍光スペクトルの測定では、3,4-チエニレン系のオリゴマーでは、鎖長の伸張によっても共役系が拡張されていないことを示しているが、2,3-チエニレン系オリゴマーでは有効な共役が存在することを示している。3,4-チエニレン系のオリゴマーの固体状態のコンフォメーションを、X線結晶構造解析により明らかにすることができ、完全な螺旋構造を有していることが分かった。NMRの詳細な比較とNOE測定から溶液状態でもコイル状の配座が優位であることが示唆された。GPC分析から2,3-チエニレン系オリゴマーでも同様なコイル型の配座をとっていることが示唆された。

本系の応用として、2,3-チエニレン系オリゴマーとC60を連結した化合物を合成して、光挙動を調べた。トルエン中で400 nmの光で励起すると、オリゴマー部に由来する蛍光の強度が1/100以下となり、C60部由来の蛍光が観測された。このことは、オリゴマー部に生成した励起子が空間の電子移動を介してC60部によって有効にクエンチされたことを示しており、新しいエネルギー/電子伝達系になることを明らかにした。

### 4) 新規ボウル型複素多環芳香族化合物の合成と性質

複素多環芳香族は様々な電子・光機能材料への応用の可能性を有していることから、新規化合物の合成、物性探求が活発に行われている。本研究では、急速真空熱分解(FVP)法を用いる含イオウ複素多環芳香族の簡便合成法の開発を系統的に検討し、効率よくチオフェン縮合多環系を合成できることを見出した。本法を用いることで、ベンゾトリチオフェン誘導体からトリフェニレノトリチオフェンを合成することに成功した。トリフェニレノトリチオフェンは等電子構造を反映してコロネンとよく似た電子吸収と蛍光スペクトルを示した。X線構造解析の結果、六方晶系をとり、ボウル型に約18度歪んだ分子構造を有する初めてのボウル型含硫黄複素多環芳香族化合物で

あることが分かった。全ての分子は S···S 接触を介して一方向に concave-convex 様式で積層しており、自発分極を有する焦電効果や圧電効果の期待できる興味深い構造であることが明らかとなった。