

## 4C01

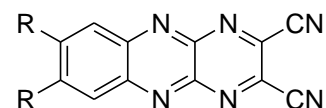
長鎖アルコキシ置換ジシアノピラジノキノキサリンが形成する多彩な分子集合体

(東北大・多元研) 武田 貴志, 星野 哲久, 芥川 智行

Diverse molecular-assemblies of dialkoxylated dicyanopyrazinoquinoxalines

(IMRAM, Tohoku Univ.) Takashi Takeda, Norihisa Hoshino, and Tomoyuki Akutagawa

【序】フレキシブル有機エレクトロニクス観点から研究が行われている有機電界トランジスタは、BTBT やオリゴチオフェン誘導体などの高い移動度を示す優れた p 型有機半導体材料の開発により研究が推進している。ウェットプロセスが適用可能な p 型半導体材料の研究の進展に対して、n 型半導体材料の開発は十分に行われていない。高移動度



- 1a: R = H
- 1b: R = OC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>
- 1c: R = OC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>
- 1d: R = OC<sub>18</sub>H<sub>37</sub>

の実現には、分子配列様式の制御と均一な結晶性薄膜の作成を可能とする分子設計が必須である。以上の観点から、液晶性物質に着目した薄膜構造の制御に関する研究が、移動度の向上に対する新規なアプローチの一つとして注目を集めている。<sup>1</sup> p 型の半導体特性を示す液晶化合物は多く報告されているのに対して、n 型の液晶半導体はペリレンビスイミド<sup>2</sup> やフラーレン誘導体<sup>3</sup> の報告に限定されている。ジシアノピラジノキノキサリン(1a)およびそのメトキシ置換体が n 型半導体特性を示すことが山下らにより報告されている<sup>4</sup>。本研究では、液晶性の発現の観点から、1a の長軸末端に長鎖アルコキシ基を導入した化合物 1b-1d を設計・合成し、その構造-物性相関に関する検討を行った。化合物 1b-1d の合成、液晶性および表面・界面で形成するミクロな分子集合体の形成に関する検討を行ったので報告する。

【実験】化合物 1b-1d は、対応するジアルコキシ-*o*-フェニレンジアミンとジクロロジシアノピラジンとの縮合反応と DDQ による酸化により合成した。新規化合物の液晶性は、DSC 測定、温度可変 XRD 測定および偏光顕微鏡観察により確認した。基板表面での分子集合体ナノ構造の形成は、親水性及び疎水性シリコン基板、HOPG およびマイカ基板上に化合物 1b-1d のクロロホルム溶液をスピコート法で塗布し、表面構造の AFM 観察を行った。

【結果・考察】化合物 1b-1d では、ニトリル基の双極子相互作用とアルコキシ鎖の van der Waals 相互作用、 $\pi$ - $\pi$  相互作用を駆動力とした集合体形成が期待できる。

図 1 に化合物 **1b** の DSC 測定結果を示す。昇温過程で、固相から等方性液体への転移に対応する吸熱ピークのみが観測された。一方、降温過程では、等方性液体—液晶—固相の転移に対応する 2 つの発熱ピークが出現した。偏光顕微鏡を用いたテクスチャー観察と温度可変 XRD 測定より、この液晶相が SmA 相である事が確認された。反射ピークから求めたレイヤー間の距離をモデリングすると、液晶状態では芳香環、アルコキシ鎖がそれぞれ重なった構造を有していることが示唆された(図 2)。アルコキシ鎖長がより長い化合物 **1b** および **1c** の液晶性から、アルコキシ鎖の伸長による液晶転移温度の低下および新たに SmC 相の出現が観測された。アルコキシ鎖が液晶相の安定化に寄与していることが示唆された。

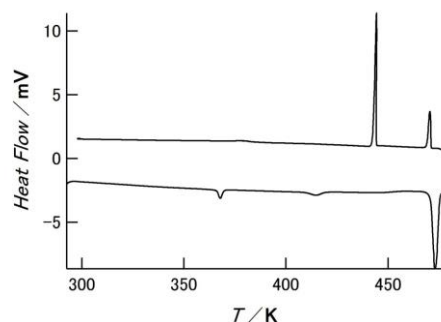


図 1. **1b**のDSCカーブ

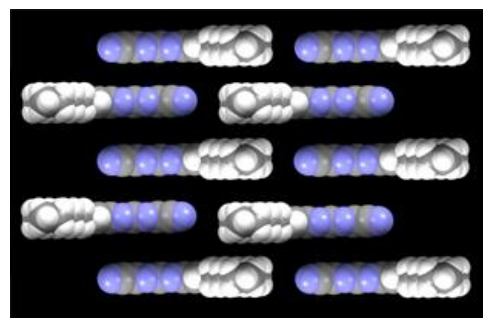


図 2. **1b**の液晶状態での集合モデル

次に、各種基板上での分子集合体ナノ構造の形成を検討した。図 3 は、親水性シリコン基板上にスピコートした化合物 **1d** の AFM 画像を示す。均一なサイズ (~15 nm) の球状ナノ

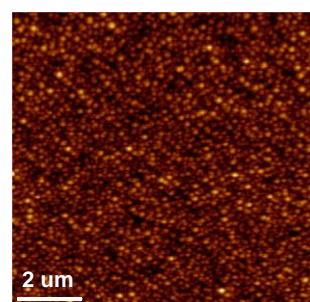


図 3. 親水性シリコン基板上での**1d**のAFM画像

構造の形成が確認された。マイカ基板上でも同様な構造の形成が見られたが、アルコキシ鎖長の短い化合物 **1c** を用いた場合や疎水性表面の HOPG や疎水化シリコン基板上では観測されなかった。動的光散乱測定では、化合物 **1d** の溶液中における特異な分子集合体構造の形成は確認されなかった。基板上で形成する球状分子集合体ナノ構造の形成と分子構造の相関についても考察する。

#### 【参考文献】

1. J. Hanna, *Opto-Electron. Rev.* **2005**, *13*, 259.
2. M. Funahashi et al. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 25190.
3. T. Nakanishi et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9236.
4. Y. Yamashita et al. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2007.

## メシチレン誘導体を用いた in-plane 分子ローターの作製と誘電応答

(東北大院・工,<sup>1</sup> 東北大・多元物質科学研究所<sup>2</sup>)

市川順一<sup>1</sup>, 星野哲久<sup>1,2</sup>, 武田貴志<sup>1,2</sup>, 芥川智行<sup>1,2</sup>

In-plane Molecular Rotator and Dielectric Responses of Mesitylene Derivatives

<sup>1</sup> Graduate School of Engineering, Tohoku University and <sup>2</sup> IMRAM, Tohoku University

Jun-ichi Ichikawa,<sup>1</sup> Norihisa Hoshino,<sup>1,2</sup> Takashi Takeda,<sup>1,2</sup>

and Tomoyuki Akutagawa<sup>1,2</sup>

【序】メシチレン誘導体である dibromiodomesitylene (DBIM) 結晶は、臭素とヨウ素の原子位置に関して配向のディスオーダーが存在する事が X 線結晶構造解析で報告されている (図 1)。<sup>1</sup> この配向ディスオーダーがベンゼン環に垂直な軸に対する

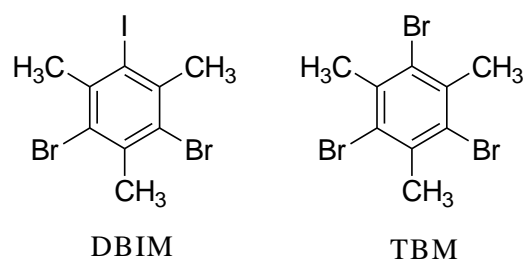


図 1 本研究で用いた分子

面内回転に起因するのであれば、面内の双極子モーメントの変化が可能となり、結晶中の分子回転運動と誘電物性が融合した新規材料の開発が期待できる。一方、tribromomesitylene (TBM) では、分子の対称性から面内回転による双極子モーメントの変化が生じない。本研究では、DBIM および TBM 結晶に対して示差走査熱量計 (DSC)、X 線結晶構造解析、誘電率測定および偏光顕微鏡を用いた観察から、両結晶の相転移挙動と誘電物性の相関について検討を行った。

【実験】DBIM と TBM は、既報に従って合成した。<sup>1,2</sup> DSC 測定は、両結晶共に 250 ~ 400 K の温度領域で掃引速度 5 K min<sup>-1</sup> で測定し、さらに温度可変粉末 X 線回折 (XRD) から相転移挙動に関する評価を行った。昇華法により作製した DBIM 単結晶を用いて、100 K における結晶中の分子配列様式を X 線結晶構造解析から検討した。誘電率の温度一周波数依存性は、ペレットと単結晶試料に関して 270 ~ 400 K、掃引速度 1 K min<sup>-1</sup>、周波数領域 1 kHz ~ 1 MHz の条件で測定した。また、セルギャップ 5 μm の液晶セルに液体状のサンプルを導入し、ドメインの温度変化を偏光顕微鏡観察した。

【結果・考察】DBIM の DSC 測定 (図 2)より、1 周目の昇温過程で~380 K に不可逆なピークが見られ、それ以降のサイクルでは~350 K に可逆なピークが出現した。~380 K の不可逆なピークは準安定秩序相から無秩序相への転移に対応し、また~350 K の可逆なピークは安定相の秩序—無秩序転移に対応する。DBIM の温度可変粉末 X 線回折から (図 3)、無秩序相では秩序相や準安定秩序相で現れていた低角側のブラッグ反射が消失し、結晶の対称性の向上が見られた。一般に、分子回転運動が生じると、分子の見かけの対称性が増加し結晶の対称性が向上する。従って、高温相は in-plane 分子回転運動に起因する無秩序相である事が示唆される。

図 4 は、DBIM ペレット試料の誘電率の温度一周波数依存性である。DSC のピークに対応する温度において誘電率の実部  $\epsilon_1$  の急激な応答が観測され、相転移に伴う誘電異常が観測された。また、低周波数における  $\epsilon_1$  の応答が大きいことから、in-plane 分子回転運動の様な遅い双極子モーメントの変化が生じていると考えられる。

当日は、単結晶の誘電率、偏光顕微鏡観察および TBM の結果との比較から、両結晶の相転移挙動と誘電応答について報告する。

## 参考文献

- [1] O. Hernandez *et al.*, *Acta Cryst*, **C65**, o498-o501 (2009).  
 [2] S. Kajigaeshi *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**,439-447(1989).

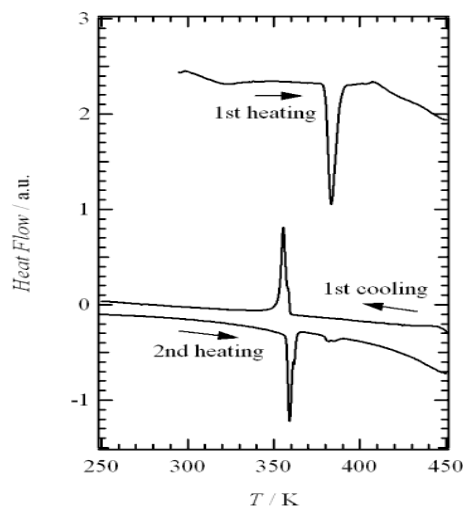


図 2 DBIM の DSC 曲線

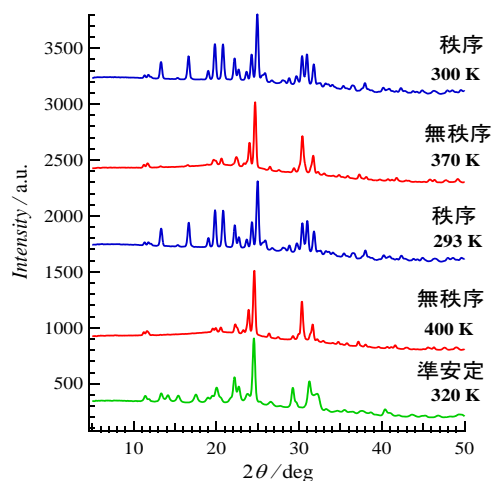


図 3 DBIM の温度可変 XRD

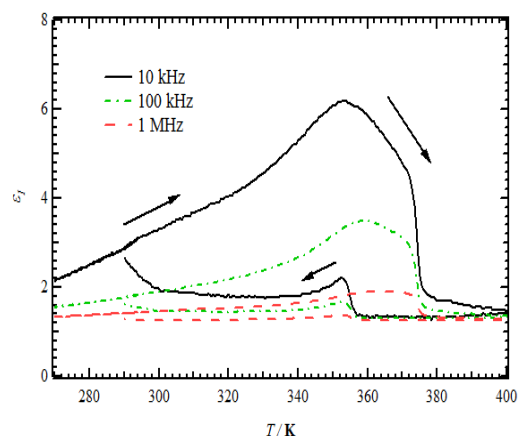


図 3 DBIM の誘電率の温度一周波数依存性

## 多様なアルキルアミド置換ベンゼン誘導体の 形成する分子集合体ナノ構造と誘電物性

(東北大院・工<sup>1</sup>, 東北大・多元物質科学研究所<sup>2</sup>)

宍戸勇太<sup>1</sup>, 星野哲久<sup>1,2</sup>, 武田貴志<sup>1,2</sup>, 芥川智行<sup>1,2</sup>

Molecular-Assembly Nanostructures and Dielectric Properties of Diverse  
Alkylamide-Substituted Benzene Derivatives

(<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Tohoku Univ. and <sup>2</sup>IMRAM, Tohoku Univ.)

Yuuta Shishido,<sup>1</sup> Norihisa Hoshino,<sup>1,2</sup> Takashi Takeda,<sup>1,2</sup> and Tomoyuki Akutagawa<sup>1,2</sup>

【序】芳香族アミド化合物は、アミド基の分子間水素結合により特徴的な分子集合体ナノ構造を形成することが知られている。特に、3回対称性の1, 3, 5-benzene tricarboxamide (BTA)では、分子間水素結合に起因したナノファイバー形成に関する報告が行われている。<sup>1</sup> また、長鎖アルキルアミド基を導入したBTA誘導体では、ディスコチック液晶状態において分子間水素結合の反転に伴う分極反転に由来した強誘電性が報告されている。<sup>2</sup> 我々は、アルキルアミド置換ベンゼン誘導体の対称性と側鎖の数が分子集合体ナノ構造や誘電物性に与える影響を評価するために図1に示す**1**から**5**の誘導体を合成し、分子構造と構造-物性相関についての考察を行った。

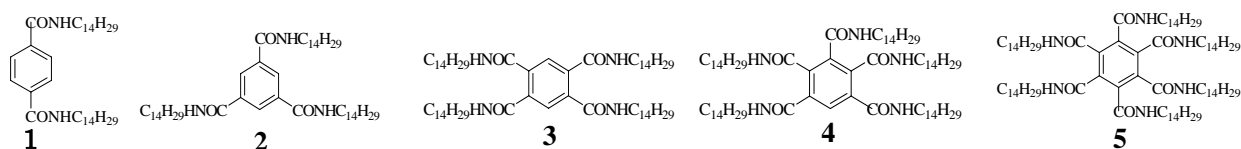


図 1. 本研究で用いた 5 種類のアリルアミド置換ベンゼン誘導体

【実験】化合物**1-5**は、対応する酸クロライドとテトラデシルアミンによる縮合反応により合成した。**1-5**の様々な溶媒に対する溶解度とそのゲル化挙動に関する検討を行った。また、**1-5**の希薄トルエン溶液(0.1 mM)を用いて、マイカ基板上に500~2000 rpmの回転数でスピコートし、基板上に分子集合体ナノ構造を形成させ、そのAFM観察を行った。さらに、高濃度溶液(5 mM)をHOPG基板上にキャストし、キセロゲル状態における集積化構造のSEM観察を行った。薄膜状態の誘電物性は、液晶セルを用いて化合物**1-5**の薄膜を作製し、その温度-周波数依存性と電場-分極 (*P-E*) ヒステリシスの測定を行った。

【結果・考察】化合物 **2** は、エタノールや DMF などの極性溶媒中で不透明なゲルを形成した。一方、化合物 **3** と **5** は、トルエン中で透明なオルガノゲルの形成が確認された。次に、化合物 **1-5** のトルエン溶液(0.1 mM)を用いて、スピンの回転数を変化させて、マイカ基板上にスピコート膜を作製した。結果、鎖の数が4本以上の誘導体である **3, 4** および **5** において、二次元的な網目状ネットワークの形成が観測された。ナノファイバーの形態は、スピンの回転数に依存して変化し、2000 rpm では均一なクモの巣状ネットワークが観測された(図 2a)。一方、高濃度のトルエン溶液(5 mM)を用いて、HOPG 基板上に作製したキセ

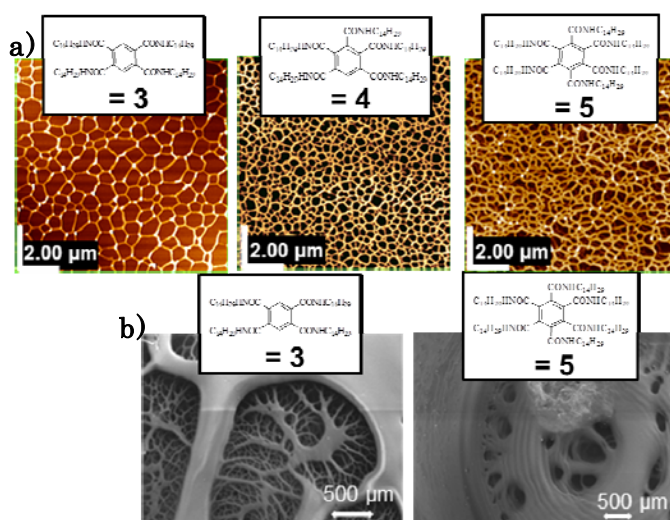


図 2. a)マイカ基板上に 2000 rpm で作製したナノファイバーの AFM 画像(**3, 4, 5**)。 b)HOPG 基板上に作製した高次集積化構造の SEM 画像(**3, 5**)。

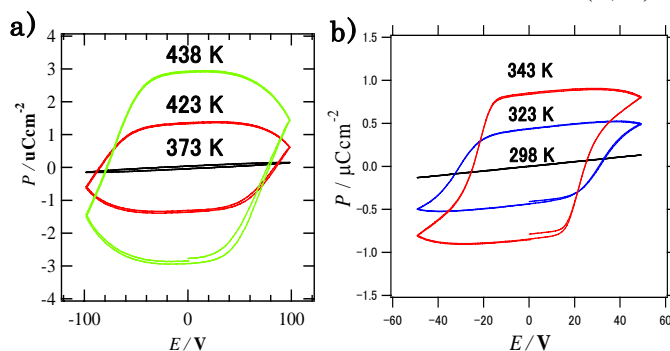


図 3. a) **1** の  $P$ - $E$  ヒステリシス(200  $V_{p-p}$ , 1 Hz) b) **2** の  $P$ - $E$  ヒステリシス(100  $V_{p-p}$ , 1 Hz)

ロゲルの SEM 観察から、化合物 **3** および **5** において、メソスケールの三次元網目状ネットワークの形成が観測された(図 2b)。ファイバー状の三次元ネットワーク構造は、オルガノゲルの安定化に大きく寄与していると考えられる。薄膜状態における化合物 **1** から **5** の  $P$ - $E$  ヒステリシス曲線の測定から、化合物 **1** と **2** において抗電場を有するヒステリシスループを出現した(図 3)。一方、化合物 **3, 4** および **5** では同様な測定条件でヒステリシスが出現しなかった。以上の結果から、アルキルアミド鎖の本数の増加は、非極性溶媒中でのオルガノゲル化やナノネットワーク構造の形成を促進させる事が判明した。また、隣接するアルキルアミド基は、分子間水素結合の反転障壁となり、強誘電性の発現を阻害する事が示唆された。

[1] Yoshiaki Yasuda, Eiichi Iishi, Hiroshi Inada, and Yasuhiko Shirota, *Chem. Lett.*, **1996**, 576.

[2] Carel F. C. Fitié, W. S. Christian Roelofs, Martijn Kemerink, and Rint P. Sijbesma, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 6892.

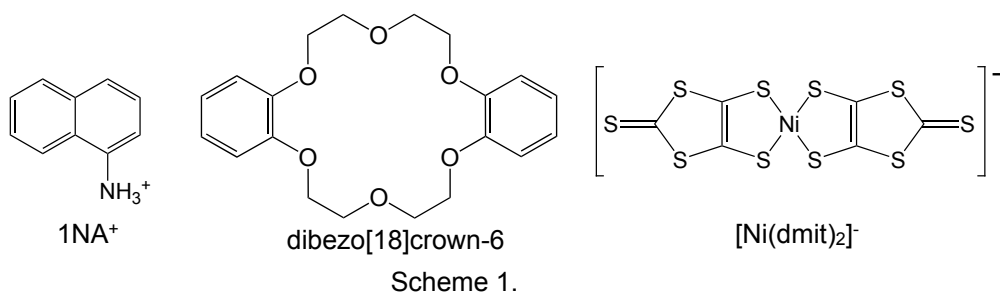
(naphthalene-1-aminium)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]結晶の構造と物性

(北大院環境科学<sup>1</sup>, 東北大多元研<sup>2</sup>, 北大電子研<sup>3</sup>) ○巖 寅男<sup>1</sup>, 芥川 智行<sup>2</sup>,  
久保 和也<sup>1,3</sup>, 野呂 真一郎<sup>1,3</sup>, 中村 貴義<sup>1,3</sup>

### Crystal structure and physical properties of (naphthalene-1-aminium) (dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]

(<sup>1</sup>Graduate School of Environmental Sci. Hokkaido Univ.; <sup>2</sup>IMRAM, Tohoku Univ.;  
<sup>3</sup>RIES, Hokkaido Univ.) Yin-Nan YAN,<sup>1</sup> Tomoyuki AKUTAGAWA,<sup>2</sup> Kazuya KUBO,<sup>1,3</sup>  
Shin-ichiro NORO,<sup>1,3</sup> Takayoshi NAKAMURA<sup>1,3</sup>

**【序論】** [18]crown-6誘導体は水素結合を介して有機アンモニウムを包接し、超分子カチオンを形成する。有機アンモニウムは動的な自由度をもち、カチオンの双極子モーメントを外部電場で制御することにより分子回転に伴う強誘電性の発現などが可能となる<sup>[1]</sup>。我々の研究室では既にカチオン分子のflip-flop運動に基づく強誘電体として(*m*-fluoroanilinium)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]を報告している<sup>[2]</sup>。本研究では、*m*-fluoroaniliniumの代わりにナフタレン環を有するnaphthalene-1-aminium (1NA<sup>+</sup>)分子に着目し、1NA分子の振り子運動などに基づく双極子モーメントの変化と誘電性との相関について検討した。



#### 【結果と考察】

**(結晶構造)** (1NA<sup>+</sup>)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (**1**)はH型セルを用いた拡散法で合成した。(薄い板状晶、monoclinic、空間群P2<sub>1</sub>) 173 Kにおける結晶構造をFig.1に示す。(1NA<sup>+</sup>)(dibenzo[18]crown-6)超分子カチオンはa軸方向に1NA<sup>+</sup>とdibenzo[18]crown-6が交互に配列した、一次元のカラムを形成し、それらがc軸方向に配列しac面上で2次元層を形成していた。[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>もac面上に2次元層を形成し、それらがb軸方向に交互積層構造を形成している。結晶**1**内の1NA分子はdibenzo[18]crown-6によって包接され、ナフタレン環がクラウンエーテルの酸素面に対して直立したような

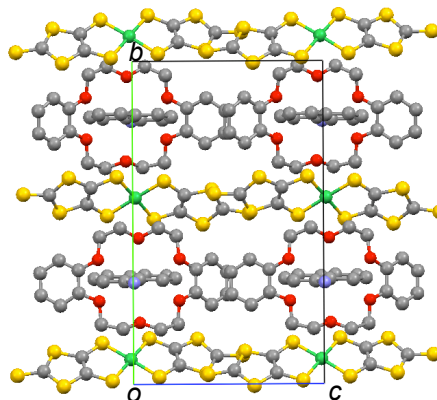


Fig.1 結晶**1**のa軸投影図(173 K)



構造を採っている。dibenzo[18]crown-6により[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>層間に空間が確保され、1NA<sup>+</sup>は面内および面外方向に振り子運動が可能である。1NA分子は上下にディスオーダーを示しており、N1とN2の占有率はサンプルによって異なっていた。(0.5 ≤ N1 ≤ 1) ディスオーダーしている2つの1NA分子の傾きは異なっている。N1を含む超分子カチオンはクラウンエーテルの酸素面から**b**軸方向に傾いているのに対して、N2を含む超分子カチオンはほぼ直立していた。DSC測定によりこの結晶は243 K付近に相転移を示し、300 Kでの単結晶X線構造解析から空間群はP2<sub>1</sub>/mに変化した。173 Kと300 Kにおける超分子構造をFig.3に示す。173 Kでは1NA分子がクラウンエーテルの酸素面に対して**b**軸方向に傾いているのに対して、300 Kではほぼ直立していた。これにより、結晶の対称性が上がったと見られる。相転移により空間群がP2<sub>1</sub> → P2<sub>1</sub>/mに変化することから、結晶1は強誘電転移を示す可能性がある。

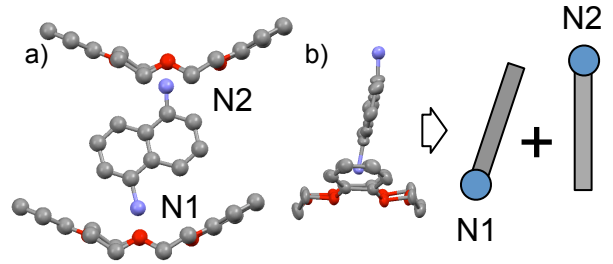


Fig.2 (1NA<sup>+</sup>)(dibenzo[18]crown-6)超分子カチオンのディスオーダー

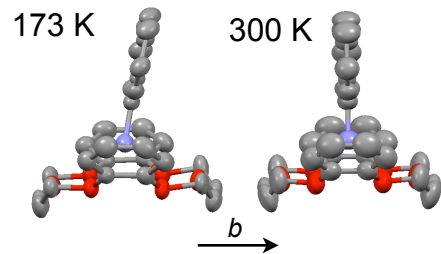


Fig.3 173 Kと300 Kにおける(1NA<sup>+</sup>)(dibenzo[18]crown-6)超分子カチオン

**(誘電率)** 単結晶を2端子交流インピーダンス法で測定した。各軸方向に10 kHzで測定した結果をFig.4に示す。**a**軸方向と**c**軸方向への電場印加に対して温度依存性を伴う大きな誘電応答が見られた。**b**軸方向で誘電率の温度依存性があまり見られなかったことから、相転移に伴って観察される1NA分子の面外方向の運動は、誘電率変化にあまり寄与していないものと考えられる。従って、1NA分子の面内方向の運動に伴う双極子モーメントの変化が、大きな誘電応答の起源であることが示唆される。今後、面内運動の詳細について検討するとともに、強誘電転移の可能性について精査する予定である。

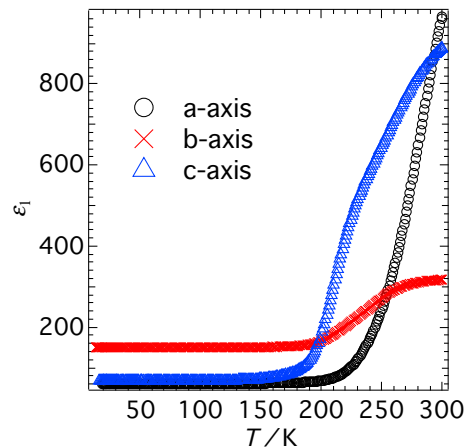


Fig.4 結晶1の誘電応答 (10 kHz)

**【参考文献】** [1] a) T. Akutagawa *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 5897 b) T. Akutagawa *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **1997**, *7*, 183. [2] T. Akutagawa *et al.*, *Nature Mater. J.*, **2009**, *8*, 342



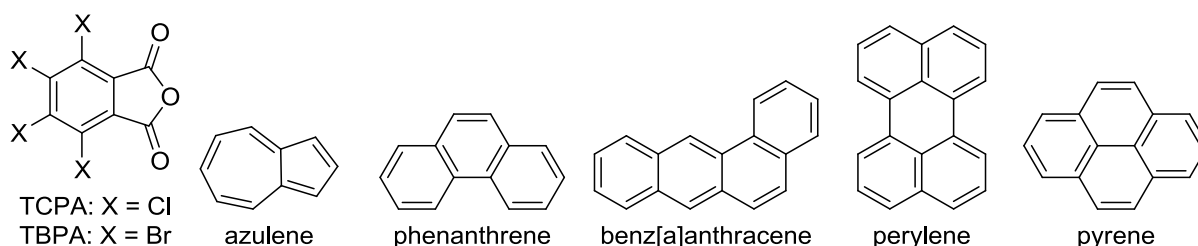
## 電荷移動錯体結晶中での分子運動を利用した有機強誘電体の開発

(北大院・理<sup>1</sup>, 北大院・総化<sup>2</sup>, 北大・理<sup>3</sup>) ○原田 潤<sup>1,2,3</sup>, 足達 俊祐<sup>2</sup>, 佐藤 祥太<sup>2</sup>,  
大谷 将基<sup>3</sup>, 高橋 幸裕<sup>1,2,3</sup>, 稲辺 保<sup>1,2,3</sup>

Design of organic ferroelectrics based on molecular motions  
in charge transfer crystals

(Faculty of Science, Hokkaido Univ.<sup>1</sup>, Graduate School of Chemical Sciences and  
Engineering, Hokkaido Univ.<sup>2</sup>, Faculty of Science, Hokkaido Univ.<sup>3</sup>)  
○Jun Harada<sup>1,2,3</sup>, Shunsuke Ashidate<sup>2</sup>, Shota Sato<sup>2</sup>, Masaki Ohtani<sup>3</sup>,  
Yukihiro Takahashi<sup>1,2,3</sup>, Tamotsu Inabe<sup>1,2,3</sup>

【序】強誘電体とは、自発的な分極を持ち、その分極を電場によって反転できる物質である。これまで数多くの強誘電体が報告されているが、そのほとんどが無機物質であり、純粋な有機分子からなる強誘電体を設計するのは困難とされている。我々は最近、結晶中での分子運動を利用して、有機強誘電体を設計・開発することを目指して研究を行っている。本研究では、極性分子からなる電荷移動錯体結晶を対象としている。弱い電荷移動相互作用を持つドナー分子とアクセプター分子の組み合わせからなる電荷移動錯体結晶では、電荷移動量は非常に小さく、ほぼ中性の分子から構成される交互積層型構造をとる。このような弱い電荷移動錯体結晶において、平面分子が面内回転運動を行っている例が数多く知られている。従って、極性分子からなる電荷移動錯体結晶を作製すれば、結晶中で極性分子が面内回転運動を行い、結晶が誘電的挙動を示すことが期待できる。また、分子が面内回転運動を行うことが知られている電荷移動錯体結晶の多くにおいて、分子の配向が高温で乱れ、低温で整列することによる相転移が報告されている。従って、本研究で対象とする極性分子の電荷移動錯体結晶では、結晶構造の対称性によっては、その相転移が強誘電転移となり得る。これまで、いくつかの電荷移動錯体結晶を作製し、X線結晶解析、DSC測定を行ったところ、多くの結晶において極性アクセプター分子の配向変化に関連する相転移が観測された。また、結晶構造の変化としては強誘電転移の条件を満たしている構造相転移を見出した。本講演では、これらの電荷移動錯体の結晶構造、分子配向の乱れ、および相転移に伴う配向変化を中心に議論する。



【実験】 アクセプター分子としてテトラクロロ無水フタル酸(TCPA)およびテトラブロモ無水フタル酸(TBPA)を用い, ドナー分子として azulene, phenanthrene, benz[a]anthracene, perylene および pyrene を用いて, 再結晶法あるいは共昇華法で電荷移動錯体の単結晶を作成した. それぞれの結晶について温度変化単結晶 X 線構造解析および DSC 測定を行った.

【結果と考察】 いずれのドナーおよびアクセプターの組み合わせにおいても, 結晶は双晶として得られることが多く, 結晶構造決定は容易ではなかった. しかし, これまで解析に成功しているすべての錯体結晶において, 室温あるいは高温で, TCPA 分子または TBPA 分子の配向に乱れ(disorder)があることがわかった. つまり, 観測された分子構造は, 無水カルボン酸部位の向きが異なる 2~6 種類の分子がベンゼン環をほぼ共有するように重なったものであった. これらの結晶ではアクセプター分子がとる配向の数, あるいはその存在割合が温度によって変化すること, そして, 配向の数の変化に伴う相転移が起こることがわかった. また, 多くの結晶においてドナー分子にも配向の乱れが観測された.

今回調べた錯体結晶のうち, pyrene と TCPA から形成される結晶は 180 K において結晶構造の変化としては強誘電転移の条件を満たしている構造相転移を示すことがわかった. 高温相の 185 K では, 空間群は  $P2_1/c$  であり, 単位格子中には独立な 2 種類の pyrene 分子(A, B)が対称心上に存在し, そのうち 1 方の分子(A)には配向の乱れが観測された(図 1). また, TCPA は対称心の上になく, 向きが約 60 度異なる 2 つの配向をとっていた. 一方, 低温相の 90 K では,  $a$  軸の長さがほぼ半分となり, 空間群は  $Pc$  で, TCPA 分子の向きが 1 つにそろった構造をとっていることがわかった(図 2). つまり, 180 K における相転移は, 高温相の無極性結晶から, 低温で TCPA の向きがそろった極性結晶へと変化するものであり, 結晶構造変化としては強誘電転移の条件を満たしている. また, この相転移は単結晶状態を保ったまま可逆的に起こることが確認できた.

合成した 10 種類の電荷移動錯体結晶について DSC 測定(160 K 以上)を行ったところ, 8 種類の結晶において相転移が観測された. また, 結晶構造解析により, そのうちのいくつかについては, 相転移に伴って極性アクセプター分子の配向の数が変化していることがわかった. この結果は, これらの弱い電荷移動錯体の結晶では, アクセプター分子の配向変化(極性の向きの変化)と結晶構造変化(相転移)が連動していることを示しており, 強誘電結晶開発に有望な系となり得ることを示している.

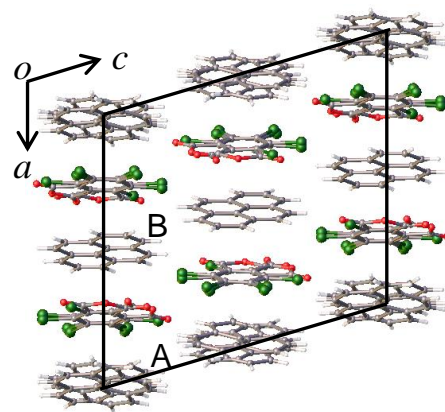


図1 pyrene-TCPA の結晶構造 (185 K, 空間群  $P2_1/c$ ).

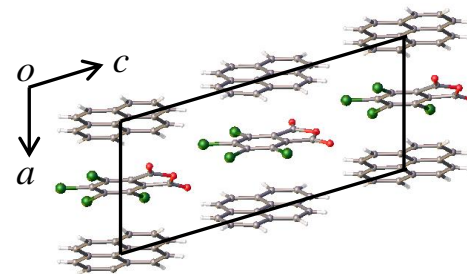


図 2 pyrene-TCPA の結晶構造 (90 K, 空間群  $Pc$ ).

## 有機多環縮合炭化水素のエレクトロニクス応用と超伝導

(岡山大院自然) ○久保園芳博, 江口律子, 後藤秀徳, 神戸高志

## Application of phenacene molecules toward electronic devices and their superconductivity

(Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama

University) ○Yoshihiro Kubozono, Ritsuko Eguchi, Hidenori Goto

and Takashi Kambe

有機多環縮合炭化水素のエレクトロニクス応用と超伝導特性に関して報告する。有機多環縮合炭化水素分子のうち、ベンゼン環がW型につながった構造を有する分子系列をフェナセンと称する。これは、グラフェンをアームチェア型に切り取った構造を持ち、ベンゼン環が直線状につながった分子であるアセンとは異なる電子的特性を示す。たとえば、フェナセン分子の HOMO レベルはアセンに比べて深く、HOMO-LUMO ギャップは広い。また、アセンではベンゼン環数が増大すると急激に HOMO-LUMO ギャップが小さくなるのに対して、フェナセン分子ではほとんど変化が起こらないという特徴を有する。このため、分子が空気中でも安定であり、トランジスタを始めとするエレクトロニクス応用に適している。しかしながら、フェナセンをエレクトロニクス材料として用いる試みは、これまでほとんど行われてこなかった。これは、これらの試料の合成がほとんど手を付けてこられなかったからである。

我々は、2008年に5個のベンゼン環がW型につながった[5]フェナセン(ピセンと呼ばれる)の電界効果トランジスタ(FET)を初めて作製し、同じく5個のベンゼン環を有するアセン型分子であるペンタセンと同様か、それ以上の電界効果移動度が得られることを示した。<sup>1)</sup> これ以降、我々の研究グループを中心にフェナセンを活性層とする薄膜ならびに単結晶を使った FET に関する研究が行われ、この分子系列において非常に興味深い特性が得られることが明らかになってきた。まず、FET の動作速度の指標になる移動度に関しては、6個のベンゼン環を持つ[6]フェナセンの薄膜 FET において、 $7.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  が得られている。<sup>2)</sup> これは、これまでに有機 FET で記録された世界最高の移動度に匹敵するものである。さらに、単結晶 FET においては、 $8.6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  の移動度が記録されている。実際には、フェナセン FET の性能を引き出すために、絶縁膜-活性層界面や電極-活性層界面において様々な工夫(界面制御)が施されている。上記に示した高い移動度を得られているのは、フェナセン分子がヘリングボーンスタッキング面(単斜晶結晶の *ab* 面)の *b* 軸方向に非常に大きなトランスファー積分を有することに起因する。フェナセン薄膜は、伝導が生じる *ab* 面を絶縁膜に平行に配置した形で成長しており、これは FET デバイスを作製する上で非常

に有効である。結晶も薄い平板結晶として成長するために、伝導面を絶縁膜界面に平行にしてデバイス作製することが可能である。フェナセン FET デバイスは単に移動度が高いだけではなく、酸素の吸収によって、FET の特性が飛躍的に向上するという興味深い特徴を持っている。<sup>3)</sup> 実際には酸素センシング特性は、光照射下においてのみ得られることがわかっており、<sup>4)</sup> どのような機構で生じるかもわかってきた。

本シンポジウムでは、我々がフェナセン系列の分子を使ってこれまで明らかにしてきたデバイスの興味深い特性と、デバイスの高度化のための用いてきた様々な手法について述べることにする。報告する内容は、(1) フェナセン FET のデバイス特性、(2) 酸素応答特性、(3) 低電圧駆動デバイス、(4) バイアスストレス効果の克服、(5) フレキシブル化、(6) 高濃度キャリア蓄積ならびに(7)アンバイポーラ特性の実現などである。これらの研究成果を示すことは、フェナセンの FET への可能性を示すだけでなく、界面制御を通じた FET デバイスの高度化へアプローチの一端を示すことになる。FET デバイスの高性能化は、材料の適正化と界面制御の詳細なコンビネーションによって得られるものであり、その意味ではフェナセン FET の研究の進展は、それが成功裏に達成されたことを意味している。

フェナセン系分子は、単にデバイス応用の面から優れた特性を示すだけではなく、金属原子を結晶中に挿入することによる金属化と超伝導化という非常に興味深い特性を示す。<sup>5)</sup> 金属ドープフェナセン結晶の超伝導の研究は、「ピセンへのアルカリ金属原子挿入によって 18 K の超伝導が出現すること」を我々が報告したことを契機に始まった。現在までに報告された最も高い超伝導転移温度は 33 K である。<sup>6)</sup> 最近、いくつかの研究グループで、薄膜においても金属化と、超伝導転移が見られている。本シンポジウムにおいては、超伝導体の特徴についてこれまでに得られた結果の報告を行うとともに、今後の課題を述べることにする。なお、多環縮合炭化水素の拡張系であるグラフェン・グラファイトの超伝導についても報告したいと考えている。

- 1) H. Okamoto *et al.* J. Am. Chem. Soc.130, 10470 (2008).
- 2) R. Eguchi *et al.* submitted.
- 3) N. Kawasaki *et al.* Appl. Phys. Lett. 94, 043310 (2009).
- 4) Y. Sugawara *et al.* Sensors and Actuators B: Chemical, 171, 544 (2012).
- 5) R. Mitsunashi *et al.* Nature 464, 76 (2010).
- 6) M. Xue *et al.* Sci. Rep. 2, 289 (2012).

## 4C09

対イオンのサイズ変化による TCNQ 塩の電子構造制御の試み

( 北大院・総化<sup>1</sup>、北大院・理<sup>2</sup>、JST-CREST<sup>3</sup> )

窪田 啓之<sup>1,3</sup>、高橋 幸裕<sup>2,3</sup>、長谷川 裕之<sup>2,3</sup>、原田 潤<sup>2</sup>、稲辺 保<sup>2,3</sup>

Trial of controlling electronic structure of TCNQ salts

with using different size of counter cations

(Grad. School of Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ<sup>1</sup>., Facul. of Sci., Hokkaido Univ<sup>2</sup>.,  
JST-CREST, Japan<sup>3</sup>)

○Hiroyuki Kubota<sup>1,3</sup>, Yukihiro Takahashi<sup>2,3</sup>, Hiroyuki Hasegawa<sup>2,3</sup>, Jun Harada<sup>2</sup>,  
Tamotsu Inabe<sup>2,3</sup>

### 【序】

有機電子材料の研究・開発が盛んに行われるにつれ、導電性有機結晶を設計するためには同種分子による - 相互作用によるネットワークの形成、および構成分子が部分電荷状態となる必要があることが知られるようになった。この要件を満たすものとして、自己集的に - ネットワークを形成するアニオンラジカル塩やカチオンラジカル塩が挙げられる。これらの塩におけるラジカル成分の電荷状態および集合形態には、ラジカル成分の対となるイオン種のサイズが大きく影響すると考えられる。この影響を系統的に調べるには、対イオンのサイズを系統的に変化させて得られる塩の構造・物性を調べることが有効である。そのような調査が可能なイオン種として、本研究では図 1 左に示すようなジカチオンをターゲットとし、-アニオンラジカル成分として、ジカチオン中の 2 つの正電荷間のアルキル鎖数  $n$  を変えることで、系統的にイオンサイズを変化させた一連のアニオンラジカル塩を作製した。

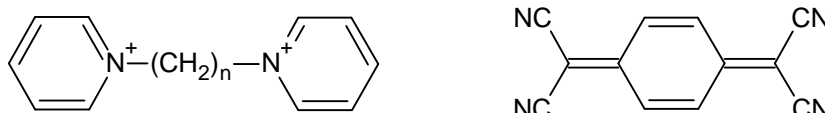


図 1 ジカチオン、TCNQ の構造式

### 【実験】

ジカチオン成分は、すべて  $1, n$ -ジヨードアルカンとピリジンとを反応させることによりヨウ素塩として合成した。このヨウ素塩と TCNQ を熱アセトニトリル中で混合、徐冷し、ジカチオン TCNQ 塩を得た。この方法により、 $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$  のときに単結晶が得られた。これらの単結晶について X 線構造解析および伝導度測定、磁化率の測定を行った。

### 【結果・考察】

$n = 3$  のときには二つの多形が得られ、 $n = 6$  のときには組成比が異なる 2 種類の塩が得られたため、上記 6 つの  $n$  の値で計 8 種類の塩が得られた。このうち  $n = 3$  の一方の多形(本研究では  $\alpha$ -form と表記)と  $n = 4$  の塩については過去に報告がある。これらの塩の組成比はいずれも 1 : 3 または 1 : 4 である。1 : 3 の塩は  $n = 2$  のときと  $n = 6$  のときに得られ、1 : 4 の塩は  $n = 1, 3, 4, 5, 6$  で得られた。 $n = 3, 4, 5, 6$  における組成比 1 : 4 の 5 種類の塩につ

いて結晶構造を比較すると、 $n$  の値ごとにジカチオンのサイズがかなり変化していると考えられるが、実際の TCNQ カラムの構造は互いによく似ていた。そこで、有効ジカチオン長(TCNQ カラムのスタック方向に沿った、隣接するジカチオンの中心間距離)という概念で構造をまとめると、有効ジカチオン長は  $n$  の値とは相関をもたず、13.2~15.4Å という狭い範囲の値におさまっていることがわかった(図 2)。

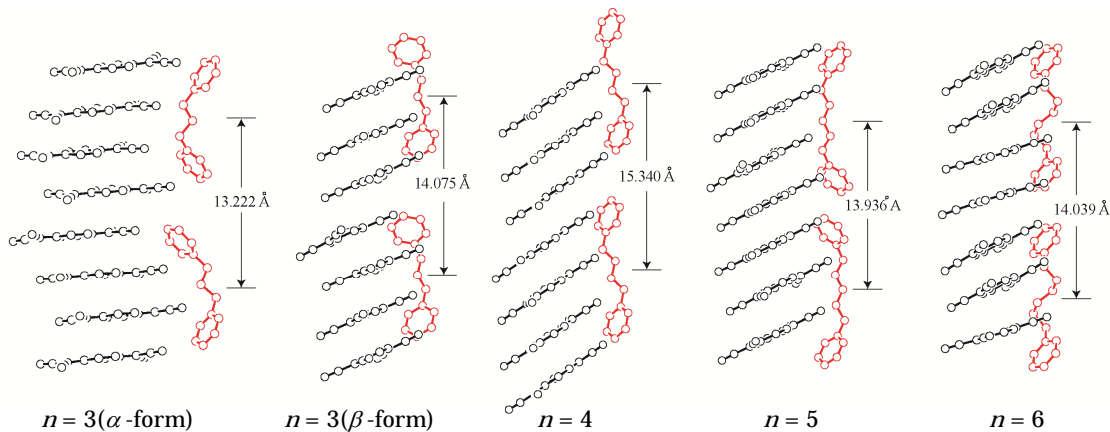


図 2  $n = 3, 4, 5, 6$  における組成比 1 : 4 の塩の構造と有効ジカチオン長

$n = 2$  の結晶において組成比が 1 : 3 となるのは、組成比 1 : 4 の塩を形成するための有効ジカチオン長が上記の範囲に満たないためと考えられる。この結晶中では分離積層構造がかなり崩れている(図 3)が、これは TCNQ と比較した際のジカチオンの相対的なサイズが小さくなったことにより、三量化した TCNQ の配置が優先された結果と考えられる。

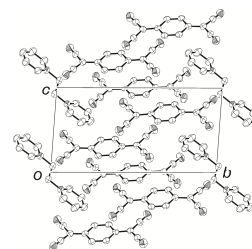


図 3  $n = 2$  における TCNQ 塩の結晶構造

これに対し、 $n = 1$  の塩ではジカチオンのサイズがさらに小さいにもかかわらず組成比 1 : 4 の塩が形成され、TCNQ も明確な一次元カラムとなっている。これは、ジカチオン分子の間に溶媒のアセトニトリルが入ることにより短いジカチオン長を補うためである。

また、電気伝導挙動はこれらすべての塩について熱活性型(室温比抵抗は数十~数千 cm)であったが、この中で  $n = 1$  の塩が最も高い伝導性を示した。これは、他の塩ではいずれも TCNQ カラムが多量体化を起こしているのに対し、 $n = 1$  の場

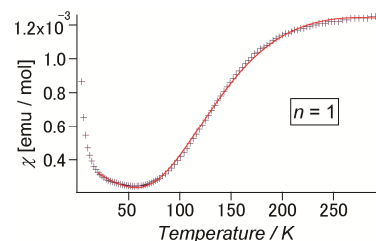
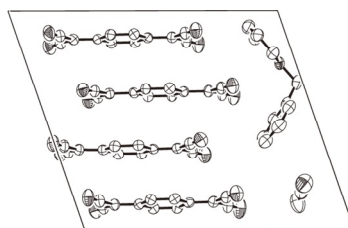


図 4  $n = 1$  における TCNQ 塩の結晶構造(左)と磁化率の挙動(右)

合には他に比べて明確な多量体化を示さないためであると考えられる。ただし、磁化率の挙動は Singlet-Triplet のモデルで再現されたことから、スピンとしてはダイマーを形成しており、そのことが金属的ではなく熱活性型の伝導挙動となる原因であると考えられる。



## 交互積層型電荷移動錯体の分子運動と構造相転移

(北大院・総化<sup>1</sup>, 北大院・理<sup>2</sup>, JST-CREST<sup>3</sup>)

○横倉 聖也<sup>1</sup>、高橋 幸裕<sup>2,3</sup>、長谷川 裕之<sup>2,3</sup>、原田潤<sup>2</sup>、稲辺 保<sup>2,3</sup>

### Molecular dynamics and structural phase transition in mixed-stacked charge transfer complex

(Grad. School of Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ.<sup>1</sup>, Faculty of Sci., Hokkaido Univ.<sup>2</sup>, JST-CREST<sup>3</sup>)

○Seiya Yokokura<sup>1</sup>, Yukihiro Takahashi<sup>2,3</sup>, Hiroyuki Hasegawa<sup>2,3</sup>, Jun Harada<sup>2</sup>, Tamotsu Inabe<sup>2,3</sup>

#### 【序】

電荷移動(CT)錯体とは、電子供与性分子と電子受容性分子から構成される物質群である。我々は、分子運動を有する CT 錯体に注目した。このような系では、分子運動によってドナー分子とアクセプター分子の相対配向が変化、すなわち、フロンティア軌道の重なりが変化するため、動的な CT 相互作用や複数の電子状態の競合といった特異な電子状態の発現が期待できる。また、このような熱的な分子運動は、低温状態では停止する事が予想され、温度を下げることで最安定なパッキングへと構造相転移し電子構造が大きく変化すると期待される。

我々はこれまでに、分子運動を有する Anthracene-TCNQ 錯体を対象物質として研究を進めてきた。本錯体は非常に弱いドナー分子である Anthracene とアクセプター分子 TCNQ から構成される交互積層型の錯体であり、常温で Anthracene 分子が libration 運動している。我々は、本錯体の常温での分子運動と動的な CT 相互作用に注目し低温での結晶および電子構造を詳細に調べ、本錯体が分子運動及び CT 量変化を伴う複雑な 1 次の相転移を示すことを明らかにした。

そこで、CT 相互作用の弱い錯体では、結晶内での分子運動に起因する特異な電子状態が発現すると考え、ドナー分子として Anthracene よりもドナー性の弱い Fluorene、アクセプター分子に TCNQ を用いた錯体結晶を作製し、低温の結晶及び電子構造変化を検討した。

libration of Anthracene

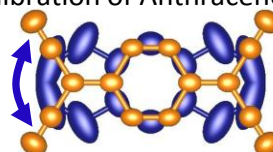


図 1 Anthracene-TCNQ の重なり形式

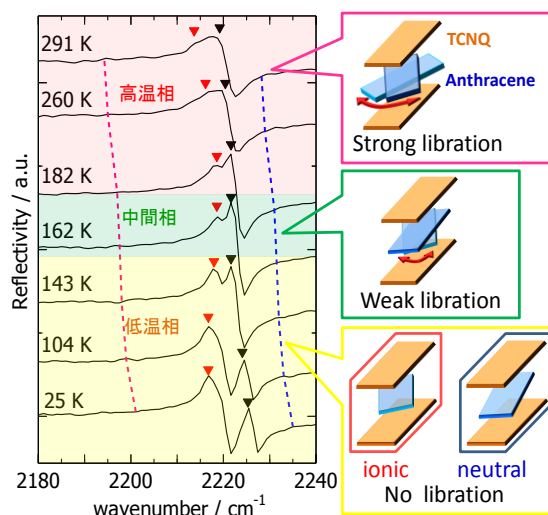


図 2 赤外反射スペクトルの温度変化と構造相転移の概略

### 【実験・考察】

十分に精製した Fluorene と TCNQ を原料として用い、共昇華法により Fluorene-TCNQ 単結晶を作製した。得られた錯体の CT 量を赤外吸収スペクトル (KBr ペレット) から算出したところ、CT 量は 0.14 であり予想通り中性の基底状態をとる。また、紫外可視領域の拡散反射スペクトルを測定したところ、光学ギャップが 1.95 eV と広いバンドギャップを有する有機半導体結晶であることが明らかになった (図 3)。

また、293 K で X 線構造解析を行い本錯体の結晶構造を明らかにした。本錯体の空間群は  $C2/m$  であり、 $c$  軸方向に Fluorene と TCNQ が face-to-face で積層する交互積層構造を有することが確認された。図 4 に示すように Fluorene が結晶内で disorder しており、結果として鏡面上に位置している。本錯体が Anthracene-TCNQ と同形結晶であることから、類似の相転移を起こすと考えられる。そこで、格子定数の温度変化を測定したところ、200 K 付近で  $C$  格子から  $P$  格子への転移が観測された。しかし、DSC 測定を行ったところ、Anthracene-TCNQ とは異なり明瞭なピークが観測されなかったことから、本錯体の転移は 2 次転移であると考えられる。

低温相である 90 K で X 線構造解析を行ったところ、空間群が  $P-1$  に変化しており、結晶の対称性は大きく変化しているが分子配列に大きな変化は無いことが明らかとなった。格子は、図 5 (a) に示すように変換され  $a$  軸が積層方向になっている。この温度でも Fluorene が常温と同様に disorder となっているが mirror の対称性は消滅している。さらに、TCNQ が分子長軸方向に disorder 化を起こすことが明らかになった。図 5 (b) の橙色の TCNQ が主成分であり、分子長軸方向に黄色の TCNQ がそれぞれ左右にずれて配向しており、占有率は数%となっている。よって、図 5 (c) に示すように、このセル内には分子の重なりが異なり、電子状態の異なるサイトが微量ながらも共存することが示唆される。Anthracene-TCNQ のように中性とイオン性の独立なカラム形成は起こらなかったが、本錯体においても弱い相互作用の CT 錯体に特有な転移現象が観測されたと考えられる。

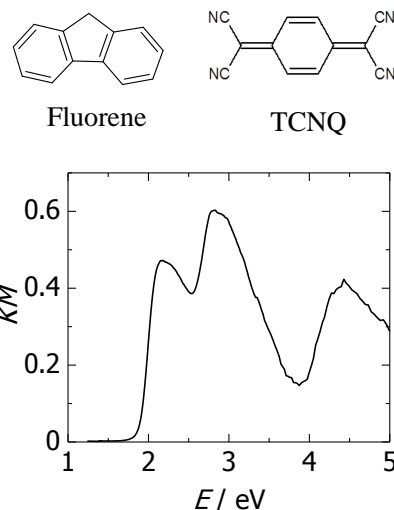


図 3 構成分子と拡散反射スペクトル

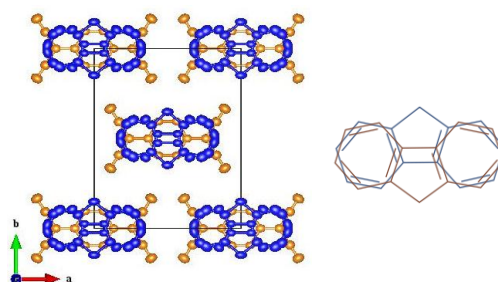


図 4 293 K の結晶構造と disorder

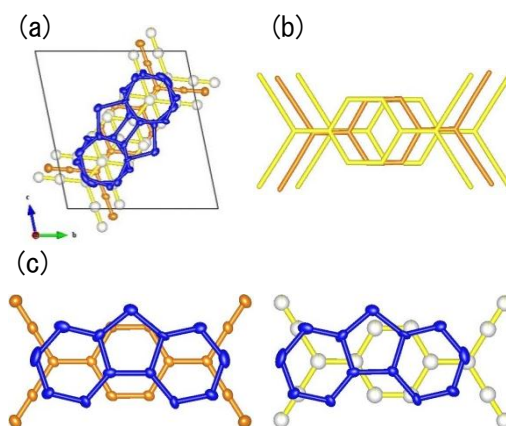


図 5 (a) 90 K の結晶構造 (b) TCNQ の disorder (c) 2 種類の重なり形式