

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）実施状況報告書（研究実施状況報告書）（平成 2 7 年度）

1. 機 関 番 号

1

4

6

0

3

2. 研究機関名

奈良先端科学技術大学院大学

3. 研究種目名

挑戦的萌芽研究

4. 補助事業期間

平成 2 6 年度 ~ 平成 2 8 年度

5. 課 題 番 号

2

6

6

2

0

1

6

7

6. 研究課題名

含硫黄機能性材料の開拓 ~ π 拡張TTFとNIRエレクトロクロミズム ~

7. 研究代表者

研究 者 番 号	研究 代 表 者 名	所 属 部 局 名	職 名
20372724	ヤマダ ヒロコ 山田 容子	物質創成科学研究科	教授

8. 研究分担者

研究 者 番 号	研究 分 担 者 名	所属研究機関名・部局名	職 名

9. 研究実績の概要

初年度に合成したテトラフェニルテトラセンテトラチアフルバレン(Ph-DT-TTF)にトリフルオロメチル基を導入したCF₃Ph-DT-TTFの合成に成功した。CF₃を導入することで吸収・発光スペクトルが長波長シフトし、薄膜のイオン化ポテンシャルは5.2 eVから5.8 eVへと低下した。

一方チアンスレンは2電子酸化することでアントラセンと同様の電子状態を有することが知られている。そこで、ビスアンスラチアンスレンを2電子酸化することでジチアノナセン様化合物が得られるかどうかを検証するためにビスアンスラチアンスレンの合成と酸化挙動について実験および計算により詳細に検討した。その結果、ビスアンスラチアンスレンを2電子酸化すると、ふたつの硫黄原子で架橋されたテトラセンラジカルカチオン2量体が見出された。これらふたつのラジカルカチオンは分子内でほとんど相互作用することがなく、独立した性質を持つことを、実験および計算により明らかにした。

また、初年度に合成したテトラフェニルテトラセンTTFおよびそのフッ素化物について、FET挙動を調べるためにデバイス作製方法を検討した。本研究は引き続き進行中である。さらに、加熱による構造変化により溶解度をコントロール可能な熱変換前駆体法を利用して、フェニル基を有しないテトラセンTTFの合成についても検討し、引き続き継続中である。

10. キーワード

(1) 機能材料	(2) 有機電子材料	(3) エレクトロクロミズム	(4) テトラチアフルバレン
(5) アセン	(6)	(7)	(8)

11. 現在までの進捗状況

(区分) (2) おおむね順調に進展している。

(理由)

初年度に合成したテトラフェニルテトラセンテトラチアフルバレン (Ph4DT-TTF) のフェニル基のパラ位にトリフルオロメチル基が導入された (CF₃Ph-DT-TTF) の合成とキャラクタリゼーションに成功し、論文発表を行った。また当初予定していたジチアノナセン (ビスアンスラチアンスレン) の合成に成功した。エレクトロクロミズムを検討するために、酸化挙動と吸収スペクトルについて詳細に検討したところ、化合物全体に共役が広がったノナセン構造は得られなかったものの、ふたつのテトラセンラジカルカチオンが結合したジラジカルカチオンの構造を有することを明らかにした。ESRスペクトル測定と分子軌道計算により、その物性と電子構造を確認した。これらの結果は期待した結果とは異なるが、研究自体は予定通りに進捗していると考えられる。一方、含硫黄芳香族化合物の半導体特性について検討するために、薄膜作成方法を詳細に検討しており、継続中である。

12. 今後の研究の推進方策 等

(今後の推進方策)

最終年度は、含硫黄 π 共役拡張化合物についての研究結果をまとめるために、化合物合成に加えて、デバイス作製方法の検討と評価を行う。とくに、テトラセンテトラチアフルバレン及びそのトリフルオロメチル体の電荷移動度については、薄膜作製方法を詳細に検討する。一方ビスアンスラチアンスレンについては、ほぼデータが揃ったので、早急に論文にまとめる。また n 型特性あるいはアンビポーラー特性が期待される、末端にイミド構造を有するナフタレンテトラチアフルバレンの合成し、電気特性に対する置換基効果を検討する。

(次年度使用額が生じた理由と使用計画)

(理由)

(使用計画)

(課題番号 : 26620167)

(注) ・印刷に当たっては、A 4 判 (縦長) ・両面印刷すること。

13. 研究発表(平成27年度の研究成果)

(雑誌論文) 計(1)件/うち査読付論文 計(1)件/うち国際共著 計(0)件/うちオープンアクセス 計(0)件

著 者 名		論 文 標 題				
M. Yamashita, H. Hayashi, N. Aratani*, H. Yamada*		An electron-deficient tetrathiafulvalene-conjugated bistetracene				
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著
Tetrahedron Lett.		有	56	2015	3804-3808	-
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)						
10.1016/j.tetlet.2015.04.080						
オープンアクセス						
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難						

(学会発表) 計(3)件/うち招待講演 計(0)件/うち国際学会 計(2)件

発 表 者 名		発 表 標 題	
山下正貴・荒谷直樹・パレントネド・ザンレイ・ブリセノアレジャンドロ・山田容子		イミダフタレン縮環 TTF の合成と物性	
学 会 等 名		発表年月日	発 表 場 所
第26回基礎有機化学討論会		2015年09月24日 ~ 2015年09月26日	愛媛大学(愛媛県松山市)

発 表 者 名		発 表 標 題	
Masataka Yamashita, Daiki Kuzuhara, Naoki Aratani, Alejandro Briseno, Lei Zhang, and Hiroko Yamada		Synthesis and Properties of Silylethynyl-Substituted Tetracene-Fused TTFs	
学 会 等 名		発表年月日	発 表 場 所
ISNA16 2015(国際学会)		2015年07月05日 ~ 2015年07月10日	Madrid, Spain

発 表 者 名	発 表 標 題	
M. Yamashita, N. Aratani, B. Ned, Z. Lei, B. Alejandro, H. Yamada	Synthesis and OFET properties of bisimidenaphthalene-fused TTFs	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
The 3rd Tokyo Tech-Rutgers ICC Meetings(国際学会)	2016年01月13日	奈良先端科学技術大学院大学(奈良県生駒市)

(図書) 計(0)件

著 者 名	出 版 社		
書 名	発行年	総ページ数	

14. 研究成果による産業財産権の出願・取得状況

(出願) 計(0)件

産業財産権の名称	発明者	権利者	産業財産権の種類、番号	出願年月日	国内・外国の別

(取得) 計(0)件

産業財産権の名称	発明者	権利者	産業財産権の種類、番号	取得年月日	国内・外国の別
				出願年月日	

15. 科研費を使用して開催した国際研究集会

(国際研究集会) 計(0)件

国際研究集会名	開催年月日	開催場所

16.本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

(1)国際共同研究：国際共同研究である

共同研究相手国	相手方研究機関			
USA	University of Massachusetts	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
-				

17.備考