

様式 F-7-2

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）実績報告書（研究実績報告書）

|      |       |
|------|-------|
| 機関番号 | 14603 |
|------|-------|

|          |               |           |
|----------|---------------|-----------|
| 所属研究機関名称 | 奈良先端科学技術大学院大学 |           |
| 研究代表者    | 部局            | 先端科学技術研究科 |
|          | 職             | 助教        |
|          | 氏名            | 林 宏暢      |

|          |      |         |          |
|----------|------|---------|----------|
| 1. 研究種目名 | 若手研究 | 2. 課題番号 | 18K14190 |
|----------|------|---------|----------|

|          |  |
|----------|--|
| 3. 研究課題名 | 優れた電荷移動特性発現を目指した剛直さと柔らかさを有する自己組織化単分子膜の開発 |
|----------|--|

|           |              |
|-----------|--------------|
| 4. 補助事業期間 | 平成30年度～令和元年度 |
|-----------|--------------|

|  |
|--|
| 5. 研究実績の概要   |
| 本研究では、系全体が適度に高い結晶性と自由度を維持することで、結晶性膜並みの電荷輸送特性を示す柔らかい分子集合系を電極上に構築することを目的とした。前年度の研究では、2,6位で連結したアントラセン多量体を電荷輸送部位に設定し、その多量体合成ルートの確立に成功した。これを踏まえ最終年度は、自己組織化単分子膜電界効果トランジスタ（SAMFET）作成が可能なアントラセン多量体合成とSAM形成反応を行なった。アントラセン多量体は多量体化するに従い溶解性が低下する。そこで、溶媒に可溶な前駆体に対し、最終段階で光照射によって目的の化合物に変換する「光変換型前駆体法」を用いてSAMFETに利用可能な、リン酸部位を有する一連のアントラセン多量体の合成に成功した。ここで、SAMFETに利用する分子では、電荷輸送部位にアルキル基などの置換基が導入されていない場合に効果的なpi-piスタッキングが期待できる。本研究では、光前駆体法を用いることで、上記の要求を満たす分子合成が可能であることを実証できた。次に、Si/SiO <sub>2</sub> /AlO <sub>x</sub> 基板を、合成したアントラセン多量体のDMSO溶液に浸漬させ、一定時間経過後に基板を取り出し、洗浄することでSAM修飾基板を得た。水滴接触角を測定したところ、浸漬時間が12時間以降では接触角にほとんど変化が見られなかったことから、SAM形成は12時間程度で完了していると考えられる。得られたSAM膜の構造やモルフォロジーは、原子間力顕微鏡・X線光電子分光・IR測定により評価することに成功し、SAM膜の形成を確認した。ここで、リン酸を有していないアントラセン多量体は、溶解性が悪くディップコート法やスピンドルコート法を用いても良質な薄膜を得ることができなかった。これらの結果は、溶解性の悪い多量体を利用したSAMFETの有用性を示すものである。 |
| 5. 研究実績の概要   |
| 本研究では、系全体が適度に高い結晶性と自由度を維持することで、結晶性膜並みの電荷輸送特性を示す柔らかい分子集合系を電極上に構築することを目的とした。前年度の研究では、2,6位で連結したアントラセン多量体を電荷輸送部位に設定し、その多量体合成ルートの確立に成功した。これを踏まえ最終年度は、自己組織化単分子膜電界効果トランジスタ（SAMFET）作成が可能なアントラセン多量体合成とSAM形成反応を行なった。アントラセン多量体は多量体化するに従い溶解性が低下する。そこで、溶媒に可溶な前駆体に対し、最終段階で光照射によって目的の化合物に変換する「光変換型前駆体法」を用いてSAMFETに利用可能な、リン酸部位を有する一連のアントラセン多量体の合成に成功した。ここで、SAMFETに利用する分子では、電荷輸送部位にアルキル基などの置換基が導入されていない場合に効果的なpi-piスタッキングが期待できる。本研究では、光前駆体法を用いることで、上記の要求を満たす分子合成が可能であることを実証できた。次に、Si/SiO <sub>2</sub> /AlO <sub>x</sub> 基板を、合成したアントラセン多量体のDMSO溶液に浸漬させ、一定時間経過後に基板を取り出し、洗浄することでSAM修飾基板を得た。水滴接触角を測定したところ、浸漬時間が12時間以降では接触角にほとんど変化が見られなかったことから、SAM形成は12時間程度で完了していると考えられる。得られたSAM膜の構造やモルフォロジーは、原子間力顕微鏡・X線光電子分光・IR測定により評価することに成功し、SAM膜の形成を確認した。ここで、リン酸を有していないアントラセン多量体は、溶解性が悪くディップコート法やスピンドルコート法を用いても良質な薄膜を得ることができなかった。これらの結果は、溶解性の悪い多量体を利用したSAMFETの有用性を示すものである。 |

|                             |
|-----------------------------|
| 6. キーワード                    |
| アントラセン 多量体 電荷輸送特性 単分子膜 前駆体法 |

|         |
|---------|
| 7. 研究発表 |
|---------|

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 0件）

|  |             |
|--|-------------|
| 1. 著者名   | 4. 巻        |
| Hironobu Hayashi, Yuki Kato, Akinobu Matsumoto, So Shikita, Naoya Aizawa, Mitsuharu Suzuki, Naoki Aratani, Takuma Yasuda, Hiroko Yamada                          | 25          |
| 2. 論文標題  | 5. 発行年      |
| Synthesis of Anthracene Derivatives with Azaacene-Containing Iptycene Wings and the Utilization as a Dopant for Solution-Processed Organic Light-Emitting Diodes | 2019年       |
| 3. 雑誌名   | 6. 最初と最後の頁  |
| Chemistry A European Journal   | 15565-15571 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）  | 査読の有無       |
| 10.1002/chem.201903476   | 有           |
| オープンアクセス   | 国際共著        |
| 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   | -           |

|  |                        |
|--|------------------------|
| 1.著者名<br>Manabu Ohtomo, Hironobu Hayashi, Kenjiro Hayashi, Hideyuki Jippo, Juanjuan Zhu, Ryunosuke Hayashi, Junichi Yamaguchi, Mari Ohfuchi, Hiroko Yamada, Shintaro Sato  | 4.巻<br>20              |
| 2.論文標題<br>Effect of Edge Functionalization on the Bottom-Up Synthesis of Nano-Graphenes  | 5.発行年<br>2019年         |
| 3.雑誌名<br>ChemPhysChem  | 6.最初と最後の頁<br>3366-3372 |
| 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1002/cphc.201900510  | 査読の有無<br>有             |
| オープンアクセス<br>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   | 国際共著<br>-              |
| 1.著者名<br>Jose I. Urgel, Marco Di Giovannantonio, Guido Gandus, Qiang Chen, Xunshan Liu, Hironobu Hayashi, Pascal Ruffieux, Silvio Decurtins, Akimitsu Narita, Daniele Passerone, Hiroko Yamada, Shi-Xia Liu, Klaus Mullen, Carlo A. Pignedoli, Roman Fasel | 4.巻<br>20              |
| 2.論文標題<br>Overcoming Steric Hindrance in Aryl-Aryl Homocoupling via On-Surface Copolymerization  | 5.発行年<br>2019年         |
| 3.雑誌名<br>ChemPhysChem  | 6.最初と最後の頁<br>2360-2366 |
| 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1038/s41467-019-08650-y  | 査読の有無<br>有             |
| オープンアクセス<br>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   | 国際共著<br>該当する           |
| 1.著者名<br>Ryo Kuroasaki, Hironobu Hayashi, Mitsuharu Suzuki, Julong Jiang, Miho Hatanaka, Naoki Aratani, Hiroko Yamada  | 4.巻<br>10              |
| 2.論文標題<br>A remarkably strained cyclopyrenylene trimer that undergoes metal-free direct oxygen insertion into the biaryl C-C sigma-bond  | 5.発行年<br>2019年         |
| 3.雑誌名<br>Chemical Science  | 6.最初と最後の頁<br>6785-6790 |
| 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1039/c9sc0177a   | 査読の有無<br>有             |
| オープンアクセス<br>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   | 国際共著<br>-              |
| 1.著者名<br>Ryo Kuroasaki, Mitsuharu Suzuki, Hironobu Hayashi, Michiya Fujiki, Naoki Aratani, Hiroko Yamada   | 4.巻<br>55              |
| 2.論文標題<br>Torsional chirality generation based on cyclic oligomers constructed from an odd number of pyrenes   | 5.発行年<br>2019年         |
| 3.雑誌名<br>Chemical Communications   | 6.最初と最後の頁<br>9618-9621 |
| 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1039/c9cc03123e  | 査読の有無<br>有             |
| オープンアクセス<br>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   | 国際共著<br>-              |

|   |                      |
|---|----------------------|
| 1.著者名<br>Haruka Kano, Keiji Uehara, Kyohei Matsuo, Hironobu Hayashi, Hiroko Yamada, Naoki Aratani | 4.巻<br>16            |
| 2.論文標題<br>Direct borylation of terrylene and quatterylene   | 5.発行年<br>2020年       |
| 3.雑誌名<br>Beilstein Journal of Organic Chemistry   | 6.最初と最後の頁<br>621-627 |
| 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)<br>10.3762/bjoc.16.58   | 査読の有無<br>有           |
| オープンアクセス<br>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  | 国際共著<br>-            |

|   |                        |
|---|------------------------|
| 1.著者名<br>Mitsuharu Suzuki, Kengo Terai, Cassandre Quinton, Hironobu Hayashi, Naoki Aratani, Hiroko Yamada                                       | 4.巻<br>11              |
| 2.論文標題<br>Open-circuit-voltage shift of over 0.5 V in organic photovoltaic cells induced by a minor structural difference in alkyl substituents | 5.発行年<br>2020年         |
| 3.雑誌名<br>Chemical Science   | 6.最初と最後の頁<br>1825-1831 |
| 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1039/C9SC04956H   | 査読の有無<br>有             |
| オープンアクセス<br>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  | 国際共著<br>-              |

〔学会発表〕 計5件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件)

|   |
|---|
| 1.発表者名<br>Hironobu Hayashi, Hiroko Yamada   |
| 2.発表標題<br>On-surface light-induced synthesis of higher acenes from alpha-diketone-type precursors |
| 3.学会等名<br>14th International Symposium on Functional pi-Electron Systems(国際学会)                    |
| 4.発表年<br>2019年  |

|  |
|--|
| 1.発表者名<br>Hironobu Hayashi, Hiroko Yamada  |
| 2.発表標題<br>Synthesis and characterization of large acenes by using on-surface synthesis |
| 3.学会等名<br>Materials Research Meeting 2019(国際学会)  |
| 4.発表年<br>2019年   |

1版

## 1. 発表者名

角田 暢・林 宏暢・山田 容子

## 2. 発表標題

アントラセン多量体を用いた自己組織化単分子膜の作製

## 3. 学会等名

日本化学会第100春季年会

## 4. 発表年

2020年

## 1. 発表者名

Hironobu Hayashi, Hiroko Yamada

## 2. 発表標題

Charge transport property of an ethynylene-bridged pentacene dimer

## 3. 学会等名

10th International Conference on Molecular Electronics &amp; BioElectronics (国際学会)

## 4. 発表年

2019年

## 1. 発表者名

林宏暢・山田容子

## 2. 発表標題

シクラセン合成を目指した屈折構造を利用した環状化合物の合成法の開拓

## 3. 学会等名

第30回基礎有機科学討論会

## 4. 発表年

2019年

〔図書〕 計0件

## 8. 研究成果による産業財産権の出願・取得状況

計0件（うち出願0件 / うち取得0件）

## 9. 科研費を使用して開催した国際研究集会

計0件

10. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |   |   |   |
|---------|---------|---|---|---|
|         | Empa    | - | - | - |
| -       | -       | - | - | - |
| -       | -       | - | - | - |
| -       | -       | - | - | - |
| -       | -       | - | - | - |
| -       | -       | - | - | - |

11. 備考