

# ヘテロ原子間相互作用に基づく分子集合と機能発現

小林 健二

静岡大学創造科学技術大学院

【はじめに】

本研究では、有機元素化学の特性を生かして、ヘテロ原子間相互作用をナノ構造の構築プロセスの新規制御モチーフとして捉え、水素結合等では成し得ない潜在機能性分子の分子配列制御やカプセル化を実現し、分子デバイスへ展開することを目的とした。具体的には、1) 硫黄原子間相互作用に基づくアセン環の face-to-face 型  $\pi$ - $\pi$  スタッキング分子配列制御、2) ハロゲン原子間相互作用に基づくお椀型ミセル分子のキュービックカプセル化について、研究を行った。

【硫黄原子間相互作用に基づくアセン環の face-to-face 型  $\pi$ - $\pi$  スタッキング分子配列制御】<sup>1-5</sup>

ペンタセンやテトラセンは有機電界効果トランジスタ(OFET)の有力候補として知られている。しかし、ペンタセン等のアセン化合物は結晶や薄膜中で herringbone 型パッキング構造をとってしまう。アセン化合物の face-to-face 型  $\pi$ - $\pi$  スタッキング様式の分子配列制御を実現できれば、分子間でのパイ軌道の重なりは大きくなり、アセンの潜在的機能を最大限に引き出せる可能性がある。Anthony 等は嵩高いトリアルキルシリルエチニル基をペンタセンの 6,13-位に導入することにより、ペンタセン環の face-to-face 型  $\pi$ - $\pi$  スタッキングに成功している。我々は偶然に、9,10-ビス(メチルチオ)アントラセン **1** が硫黄原子間相互作用を補助的駆動力として face-to-face 型  $\pi$ - $\pi$  スタッキングすることを見出した<sup>1</sup>。以上の背景をもとに、メチルチオ基を導入したペンタセン **2** やテトラセン **3** (Fig. 1)を合成し、結晶パッキング構造を調べ、OFET 特性を評価することとした。

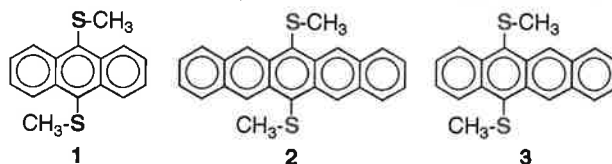
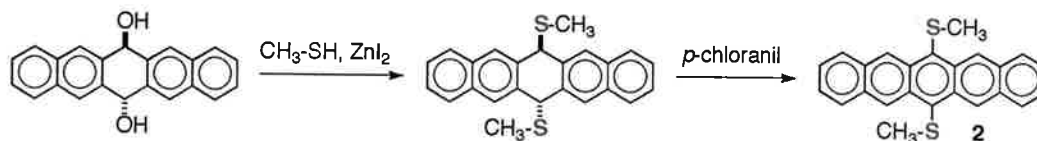


Fig. 1. Bis(methylthio)acenes.

<合成と性質>

6,13-ビス(メチルチオ)ペンタセン **2** の合成には **1** の合成法を適用できなかったため、独自の方法を開発した(Scheme 1)<sup>2</sup>。鍵反応は、ルイス酸として  $ZnI_2$  を用いるジオールとメタンチオールとの反応である。この反応によってメチルチオ基を導入後、クロラニルによる脱水素芳香族化によって、**2** の合成を達成した。同様の方法により、5,12-ビス(メチルチオ)テトラセン **3** を合成した<sup>3</sup>。

**2** の溶解性は  $CHCl_3$  や  $C_6H_6$  中で 1 mg/mL at rt 程度であるが、ペンタンチオールやチオフェノールを導入した **2** の誘導体は、これら溶媒に非常に良く溶けた。**2** の吸収極大は  $CH_2Cl_2$  中で 617 nm であり、ペンタセンよりも 39 nm 長波長シフトした。理論計算から **2** はペンタセンよりも、LUMO で 0.230 eV, HOMO で 0.128 eV 下がり、HOMO-LUMO ギャップは 0.102 eV 狭くなっていた。また、遮光下空気飽和溶液中での半減期は、ペンタセンで 2.5 h に対し、**2** は 170 h 以上であり空気に対する安定性が大幅に向上した。**3** は、溶解性が非常に高く、吸収極大はテトラセンより 35 nm 長波長シフトし、遮光下では空気飽和溶液中でも非常に安定であった。



Scheme 1. Synthesis of 6,13-bis(methylthio)pentacene **2**.

<結晶構造>

1,2,4-トリクロロベンゼンから熱再結晶することにより、**2** と **3** の単結晶を得た。X 線結晶構造解析の結果、**2**、**3** 共に  $S \cdots S$  相互作用と  $S \cdots C\pi$  相互作用を補助的駆動力として、face-to-face 型  $\pi$ - $\pi$  スタッキングすることがわかった(Fig. 2)<sup>2,3</sup>。**2** では、ペンタセン環同士の面間距離は 3.39 Å であり、分子長軸に対し 3.64 Å、分子短軸に対し 1.19 Å スリップしていた。ペンタセン環カラム内では  $S \cdots S$  相互作用は見られなかったが、 $S \cdots C\pi$  相互作用(3.61 Å)が存在することがわかった。そして、ペンタセン環カラム間で弱いながら  $S \cdots S$  相互作用(4.297 Å)が働いていた。**3** では、テトラセン環の面間距離=3.35 Å、分子長軸スリ

ップ=3.54 Å、短軸スリップ=1.07 Å で、S⋯C $\pi$  相互作用(3.52 Å)が働いていた。そして、テトラセン環カルム間でS⋯S 相互作用(3.370, 3.733 Å)が働いていた。

以上のことから、herringbone 型パッキング構造をとってしまうアセンにメチルチオ基という小さな官能基を導入することにより、S⋯S 相互作用と S⋯C $\pi$  相互作用によって、アセン環のパッキング構造をパイ軌道の重なりサイズの大きい face-to-face 型  $\pi$ - $\pi$  スタッキング様式に分子配列制御できることがわかった。

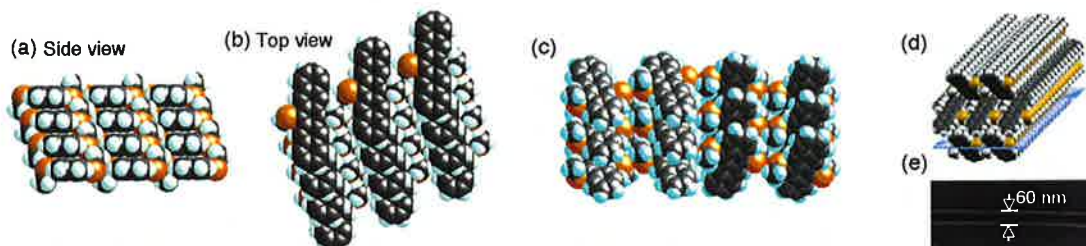


Fig. 2. X-Ray crystal structures of **2** (a, b, d) and **3** (c), and SEM image of **2** on OTS-SiO<sub>2</sub> by CVD (e).

### <分子ナノワイヤー>

OTS-SiO<sub>2</sub> 基板上に**2**を真空蒸着すると、幅 60 nm、長さ 1~2  $\mu$ m のナノワイヤー結晶に成長することがわかった(Fig. 2d,e)<sup>4</sup>。また、共通のソース・ドレイン電極間に二本のナノワイヤー結晶を接合し、それぞれに W 探針を近づけてゲート電極としたところ、多値論理デバイスの動作を示すことがわかった。

### <OFET 特性>

予備的に溶液塗布法により SiO<sub>2</sub>-Si 上にボトムコンタクト型 OFET 素子を作成し測定を行ったところ、**2** は  $\mu = 1.3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}} = 1.9 \times 10^5$ ,  $V_{\text{th}} = -5.8 \text{ V}$ , **3** は  $\mu = 4.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}} = 1.0 \times 10^4$ ,  $V_{\text{th}} = -1.7 \text{ V}$  となった<sup>3</sup>。この結果はペンタセンを凌駕する値ではない。原因の1つは、異方性の高い結晶性に基づく**2**, **3** の製膜性の悪さである。今後、製膜性を改善する分子設計が必要である。

### <パイ共役拡張型アセン>

研究の途上で、テトラセンの 2,8-位と 2,9-位を官能基化することに成功し、2,8-および 2,9-ビス(5'-アルキルチオフェン-2'-イル)テトラセン **4a**, **4b** の合成に成功した(Fig. 3)<sup>5</sup>。**4a** の吸収極大はテトラセンより 29 nm 長波長シフトし、また、**4a** は **3** と同程度の OFET 特性を示した。

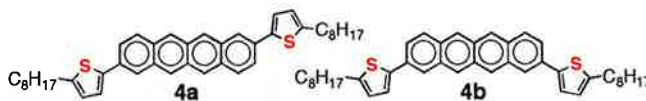


Fig. 3. 2,8- and 2,9-Bis(5'-alkylthiophen-2'-yl)tetracenes **4a** and **4b**.

### 【ハロゲン原子間相互作用に基づくお椀型ミセル分子のキュービックカプセル化】<sup>6</sup>

各世代のガラクトースデンドロン側鎖を有するお椀型ホストのテトラヨードキャビタンド **5** を合成した。そして、水中でのミセル化とミセル中心でのヨード原子間相互作用に基づく分子集合カプセル化を検討した(Fig. 4)。第 1~3 世代ガラクトースデンドロン側鎖を有する **5** はいずれもピレンを水溶化した。第 2 世代の **5** のみピレンのエキシマー発光を示した。DLS による会合体の粒径(分布)測定の結果と併せ、第 2 世代 **5** は狙いのキュービック6量体カプセルを形成していることが強く示唆された(Fig. 4c: ガラクトースを 48 個集積)。一方、側鎖の大きな第 3 世代 **5** は、側鎖間の立体障害により6量体を形成できず、2量体を形成していると考えられる。

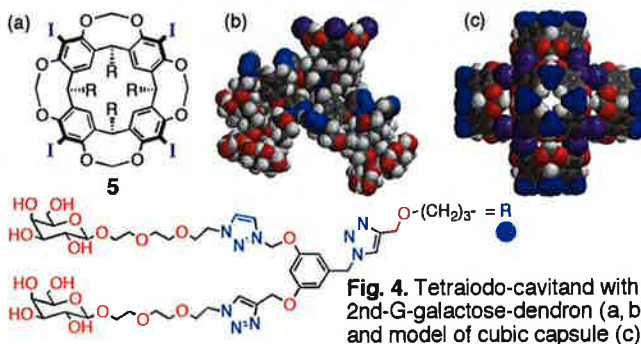


Fig. 4. Tetraiodo-cavitand with 2nd-G-galactose-dendron (a, b) and model of cubic capsule (c).

### 発表論文

1. K. Kobayashi, H. Masu, A. Shuto, K. Yamaguchi, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6666.
2. K. Kobayashi, R. Shimaoka, M. Kawahata, M. Yamanaka, K. Yamaguchi, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2385.
3. T. Kimoto, Y. Sakai, S. Otsubo, M. Kawahata, M. Yamanaka, K. Kobayashi, *Submitted for publication*.
4. Y. Wakayama, R. Hayakawa, T. Chikyow, S. Machida, T. Nakayama, S. Egger, D. G. de Oteyza, H. Dosch, K. Kobayashi, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3273.
5. T. Kimoto, Y. Sakai, A. Ohno, K. Kobayashi, *Submitted for publication*.
6. N. Yamada, R. Kitagawa, K. Matsuura, H. Hayashi, N. Kimizuka, K. Kobayashi, *Manuscript in preparation*.