フッ素化反応を基盤とする電子輸送性共役オリゴマーの開発と有機電界効果トランジスタへの応用

家 裕隆
安蘇 芳雄*

Development of Electron-transporting Conjugated Oligomers Based on Fluorination Reactions and Their Application to Organic Field-effect Transistors

Yutaka Ie and Yoshio Aso*

Organic field-effect transistors (OFETs) based on π -conjugated systems have been a great interest in recent years as they are indispensable components in organic electronics. In this context, a novel synthetic route to electronegative units: hexafluorocyclopenta[*c*]thiophene, 4,4-difluoro-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene, 6,6,12,12-tetrafluoroindeno[3,2-*b*]fluorene, difluorodioxocyclopenta[*c*]thiophene, and difluorodioxocyclopenta[*b*]thiophene have been accomplished by the use of fluorination reactions as a key step. The oligomers containing these units also have been synthesized to elucidate the precise structure-property-FET characteristics relationships. The annelation of the electron-withdrawing groups effectively lowers the LUMO energy levels without disrupting the effective conjugation of the backbones, which was unambiguously clarified by spectroscopic and electrochemical measurements as well as X-ray analyses. These electronegative oligothiophenes exhibited n-type semiconducting behavior with high field-effect electron mobilities.

Key words: π -conjugated oligomer, oligothiophene, n-type organic semiconductor, organic field-effect transistor, fluorination reaction, perfluoroalkyl-annelation, electron-transporting material

はじめに

有機エレクトロニクス材料への応用に向けた π 共役化合物の開発が活発に行われている。中でも、これらの化合物の、有機発光ダイオード(OLED)、有機電界効果トランジスタ(OFET)、プラスチック太陽電池等への応用研究が近年目覚ましい進歩を見せており、OLED 開発は実用化にまで至っている¹⁾。この中心となる有機半導体材料は、キャリアが正孔である p 型半導体と電子である n 型半導体の 2 つに大きく分けられる。これらは、薄膜有機エレクトロニクスの対向キャリア輸送層として用いられ、より典型的には OFET の P チャンネル型および N チャンネル型としての応用が期待されているが、有機 n 型半導体の研究例は p 型半導体に比べて少なく、開発途上の段階にある²⁾。これは、それらの有機 π 電子化合物の多くが p 型半導体特性を示すことからわかるように、還元種が本質的に不安定なことに起因している。従って、優れた性能を示す有機 n 型半導体材料を開発するには、高い電子受容能を有する化合物の創製が求めら

れている。また、化合物の特性を素子特性へと反映させ高い移動度を得るためには、薄膜状態において電荷輸送に有利な配列をとるように、構造を制御することも重要である。この観点から、構造が明確な共役オリゴマーを用いた研究は、分子構造と結晶構造(分子配列)と素子特性との相関関係を明らかとする上で適している。中でも、オリゴチオフェンはその良好な平面性から長い有効共役長を持ち、それに伴う酸化安定性や可視光領域における吸収・発光特性などの優れた光物性を有している点で注目されている³⁾。さらに、オリゴチオフェンの化学的安定性に起因して化学修飾が比較的容易であることから、電子構造を微細に調節することが可能である点でも有利な化合物である。これらのことから、その良好な正孔輸送能を利用した p 型有機半導体材料の開発が盛んに行われている⁴⁾。一方、最低空軌道(LUMO)レベルを低下させたオリゴチオフェンは電子をキャリアとする n 型有機半導体材料への応用が期待されているが、開発は遅れていた。最近では、オリゴチオフェンに電子求引性基を導入することで LUMO レベルを低下させ、電子輸送性物質へと変換する試みも行われているが⁵⁻¹¹⁾、分子構造から素子性能までの直接的な関係を明らかとする上では、希有な π 電子系の創出が依然として必要である。本稿では、電子求引性基として、最大の電気陰性度、小

* 大阪大学産業科学研究所
(567-0047 茨木市美穂が丘 8-1)

* The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University (8-1 Mihogaoka, Ibaraki, 567-0047 Japan)

さい van der Waals 半径, 小さい分極率, 炭素との安定な結合形成などの特徴をもつフッ素に着目し, フッ素化反応を鍵反応とする新規な電子受容性ユニットの開発に主眼を置き, オリゴマーの構造-物性相関の観点から OFET における機能発現を目指した研究結果を紹介する。

1. パーフフルオロアルキル基縮環型オリゴマーの開発

1.1 ヘキサフルオロシクロペンタ[c]チオフェンを組み込んだオリゴチオフェンの開発¹²⁾

オリゴチオフェンの電子輸送能を向上させる手段として電子求引性置換基の導入が検討されており, 中でも, フッ素原子特有の化学的安定性と電気陰性度を活かしたパーフルオロアルキル基の導入が有効であることが Marks らにより報告されている^{6,7)}。これらはパーフルオロアルキル基の導入位置の違いにより, 1, 2 の 2 通りに大別することができる (図 1)。このうち, タイプ 2 のオリゴマーはアルキル基より嵩高いパーフルオロアルキル基を, チオフェンの β 位に導入することで共役平面性が大きく損なわれてしまうという課題が残されていた^{7,13)}。オリゴチオフェンの共役平面性を損なうことなくパーフルオロアルキル基を共役系の所望の位置に導入することができれば, LUMO レベルを効果的に低下させたオリゴマー創製が実現できると期待される。一方, 筆者らは, β 位シクロペンテン縮環チオフェンを基本単位とするオリゴチオフェン 3 が, 直鎖アルキル置換チオフェンを含むオリゴチオフェンより優れた共役平面性を有することから, アルキル基が共役平面性に与える立体的影響は 5 員環縮環とすることで軽減できることを見出している (図 1)¹⁴⁾。この知見を基に, パーフフルオロアルキル基を 5 員環縮環構造にすることで共役平面性阻害の課題が克服できると考え, 新規な基本単位としてヘキサフルオロシクロペンタ[c]チオフェン (F) を分子設計した (図 1)。

Fig. 1 Molecular structures of 1, 2, 3, and F.

芳香族化合物にパーフルオロアルキル基を導入する一般的な方法として, 銅などの金属錯体を用いたハロゲン

化アリールとヨウ化パーフルオロアルカンとのカップリング反応が用いられている¹⁵⁾。しかし, F ユニット合成のための対応するパーフルオロ化合物が入手困難であった。そこで, オリゴマー合成の鍵化合物となる F のジプロモ体 7 の合成を, ジカルボニル化合物 4 を出発原料に用いた 2 段階のフッ素化反応により達成した (スキーム 1)。まず, 化学量論量の MEC-04B[®] を用いた化合物 4 の親電子的フッ素化反応で化合物 5 を合成した¹⁶⁾。ジチオアセタール体 6 を得た後, dibromatin 存在下, フッ化水素酸-ピリジン錯体を用いて求核的な脱硫化-フッ素化反応を行い, 目的とするジプロモ体 7 を得た¹⁷⁾。

Scheme 1 Synthesis of 7.

F ユニットがオリゴマーの物性に与える影響を明らかにするため, オリゴチオフェン TFT, TFTTFT, および対応する末端パーフルオロアルキル置換体 R_f -TFT- R_f , R_f -TFTTFT- R_f を遷移金属錯体を用いた触媒反応で合成し, 物性評価を行った (図 2)。共役末端のパーフルオロアルキル基は分子の電子受容性向上とともに, 素子化における薄膜状態での分子配列と配向の改善に寄与することが報告されている^{7b,8a,10,18)}。

Fig. 2 Molecular structures of TFT, R_f -TFT- R_f , TFTTFT, and R_f -TFTTFT- R_f .

化合物 TFTTFT の X 線結晶構造解析の結果, 分子は, *syn-syn-anti* の配座をとっており, F ユニットと隣り合

うチオフェンの間の二面角はそれぞれ 25.6° , 22.1° であり, β 位にフルオロアルキル基を有するオリゴチオフェン 2 の対応する二面角 (約 45°)^{7a)} より大きく改善されていることが明らかとなった (図 3)。また分子の結晶構造は少しずつながらスタッキングし, 分子間の面間距離は $3.55 \text{ \AA}$ であり通常のオリゴマーと同程度であった。一方, R_f -TFTTFT- R_f については結晶性が低いため, X 線結晶構造解析に適した単結晶を得ることはできなかった。

Fig. 3 Molecular structure and crystal packing of TFTTFT.

オリゴマーの光物性, 電気化学特性を明らかにするために, 電子吸収スペクトル (UV-vis) 測定, および, サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行った (表 1)。TFT の吸収極大が β 位に 2 個のパーフルオロアルキル基を有する $2(n=3)$ よりも長波長シフトしたことからも, 平面性の改善による共役の拡張が示唆された。CV 測定で, TFT は $2(n=3)$ より高電位の還元波を示した。これらの結果は, 期待どおり, ヘキサフルオロシクロペンタン環の効果により, LUMO レベルが低下したことを示している。また, 3 量体 (TFT) から 6 量体 (TFTTFT) への鎖長伸長に伴い, 吸収極大の長波長シフトと還元波の高電位シフトが観測された。共役末端にパーフルオロアルキル基を導入することで, 3 量体では還元電位が高電位側にシフトしたのに対して (TFT, R_f -TFT- R_f), 興味深いことに, 6 量体では還元電位への影響は見られなかった (TFTTFT, R_f -TFTTFT- R_f)。これは TFT と比較すると, TFTTFT の LUMO 軌道の末端チオフェン α 位への関与が低下し, パーフルオロアルキル基との軌道相互作用が小さくなったためと考えられる。

電子受容性オリゴチオフェンとしての機能を評価する

Table 1 Photophysical and electrochemical data.

compd	abs _{max} /nm ^a	$E_{p,a}/V^b$	$E_{p,c}/V^b$
TFT	373	+1.63	-1.72 ^d
R_f -TFT- R_f	364	nd (>2.00)	-1.57 ^d
TFTTFT	447	+0.88	-1.55 ^d
R_f -TFTTFT- R_f	452	+1.00	-1.55 ^d
2 ($n=3$)	304 ^c	+2.01 ^c	-2.23 ^c

^a In CH_2Cl_2 . ^b In $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ 0.1 M TBAPF₆. V vs. Fc/Fc⁺.

^c In THF. See. ref. 7a. ^d Irreversible.

ため, R_f -TFTTFT- R_f についてボトムコンタクト型 OFET を作製しその電子移動度を測定した。ソース, ドレイン電極には Au を用い, 有機薄膜は真空蒸着法により作製した (図 4)。基板温度 70°C で蒸着薄膜を作製した場合に n 型 FET としての挙動を示し, その電流-電圧特性より電子移動度は $4.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であり, $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ 比は 2.3×10^3 , 駆動閾値電圧は 52 V であった。さらに真空中, 90°C でアニールすることにより電子移動度は $1.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ に向上した。

Fig. 4 Schematic structure of bottom-contact OFET (left) and output characteristics of R_f -TFTTFT- R_f at different V_{GS} (right).

この結果より, ヘキサフルオロシクロペンタ [c] チオフェンはオリゴチオフェンの電子受容性向上に有効であるのみならず, FET 素子において n 型特性の発現に有効なユニットであることが示された。しかし, 薄膜の XRD 測定において明確なピークが観測されなかったことに加えて, R_f -TFTTFT- R_f の結晶性が低いことから, アモルファス性状の薄膜が形成されていることが示唆された。F ユニットを組み込んだオリゴチオフェンに対して, 適切な末端官能基を導入することができれば薄膜内での分子配列の制御が可能となり, さらなる n 型特性の性能向上が期待される。

1.2 ヘキサフルオロシクロペンタ [c] チオフェンを基本単位とするホモオリゴマーの開発¹⁹⁾

ヘキサフルオロシクロペンタ [c] チオフェン (F) は, オリゴチオフェンの共役平面性を損なうことなく電子受容性を向上させるのに有効なユニットであることが示された。そこで, さらにオリゴチオフェンの電子受容能を向上させることを目的として, F ユニットのみで構成されたホモオリゴマーの開発を行った。ホモオリゴマーの

$$\begin{array}{c}
 \text{8} \xrightarrow[85\%]{\begin{array}{l} 1) \text{ } n\text{-BuLi}, \\ 2) \text{ CuBr}_2 \end{array}} \text{9} \xrightarrow[96\%]{\begin{array}{l} \text{TBAF} \\ \text{THF}, \\ 0^\circ\text{C} \end{array}} \text{FF}
 \end{array}$$

$$\text{FF} \xrightarrow[45\% \quad 10\%]{\begin{array}{l} 1) \text{ } n\text{-BuLi}, \\ 2) \text{ Fe(acac)}_3 \end{array}} \text{FFFF} + \text{FFFFFFF}$$

$$\begin{array}{l}
 n = 1 : \text{FF} \\
 n = 2 : \text{FFFF} \\
 n = 3 : \text{FFFFFFF}
 \end{array}$$

図 5(a)に示すように、UV-vis スペクトル測定において、吸収極大は鎖長の伸長に従い、長波長シフトした (FF: 312 nm, FFFF: 376 nm, FFFFFFF: 398 nm)。このことはすべてのチオフェンにヘキサフルオロシクロペンテン縮環を導入しても、共役に有効な平面性が保たれていることを示唆している。CV 測定において、前節の F ユニットを交互に導入したオリゴマーでは観測された酸化波は、2 量体から 6 量体までのいずれのオリゴマーも観測されなかった。一方、還元波はチオフェン鎖が伸長するに従って大きく高電位シフトし、FF では非可逆であった還元ピーク ($E_{p.c.} = -1.80$ V) が FFFF ($E_{p.c.} = -1.27$ V), FFFFFFF ($E_{p.c.} = -1.03$ V) においては可逆な還元波として観測された (図 5(b))。この結果は、共役鎖伸長と LUMO レベル低下に伴い、還元種の動力学的安定性も増加したことを示唆している。さらに、FFFFFF では 2 段階目の可逆な還元波 ($E_{p.c.} = -1.27$ V) が観測された。

中性種由来のピークが減少すると同時に、700 nm および近赤外領域に新たな吸収が現れた(図 6(a))。引き続き、0 V で電気化学的に酸化すると、これらの吸光度が減少し、400 nm 付近の中性種の回復が見られたことから電気化学的に可逆な還元種が生成したことが確認できた。TD-DFT 計算により FFFFFFFF のラジカルアニオンの電子吸収スペクトルの予測を行ったところ、SOMO-LUMO+2 遷移と部分的な HOMO-SOMO 遷移の配置間相互作用(CI)に相当するピークが 725 nm、および、SOMO-LUMO 遷移と部分的な HOMO-SOMO 遷移の CI に帰属されるピークが 1746 nm に得られたことから、図 6(a)で観測された吸収はラジカルアニオン種に由来すると帰属した。さらに、金属ナトリウムを用いた化学的還元による電子吸収スペクトル観測も行った。ナトリウムミラーと FFFFFFFF の THF 溶液を反応させた後、電子吸収スペクトル測定を行った結果、前述の電気化学的還元で得られたスペクトルと類似の吸収が検出された(図 6(b))。さらに、この溶液の ESR スペクトルを測定したところ、明確なシグナルが得られ、1,1-diphenyl-2-hydrazyl を基準物質として定量したラジカル濃度は約 35%であったことから、ラジカルアニオンの生成が明らかとなった。

507

しかし、FFFFFは結晶性が低いため、真空蒸着法で分子配向が制御された薄膜を作製するのが困難であり、さらに、FET移動度に大きな影響を与える共役末端の官能基化も困難であった。そこで、金属-有機界面の状態や薄膜の形態に影響されることなく、分子本来のキャリア移動度を知ることができる、光過渡吸収分光測定と組み合わせた時間分解マイクロ波伝導度測定で電子移動度を見積もった²¹⁾。光励起電子移動により電荷キャリアを発生させるために、FFFFFのTHF溶液に3.6 mol%の*N,N,N',N'*-tetramethyl-*p*-phenylenediamine (TMPD)を電子ドナーとして添加し、キャスト膜を作製した。355 nmのレーザーで励起すると、過渡吸収スペクトル測定においてFFFFFのラジカルアニオンの吸収が710 nmに観測された(図7 inset)。

Fig. 7 Kinetic traces of microwave conductivity transients and transient absorption (inset) of FFFFF film upon 355 nm irradiation.

図7より得られた電気伝導度(移動度と光励起電荷分離効率の積) $4.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と電荷分離効率 2.1×10^{-3} から、FFFFFの電子移動度は $2.0 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と見積もられ、高い値であることが明らかとなった。この高い電子移動度が得られた原因としては、(1)FFFFFのLUMOレベルが低下したため共役鎖への電子の注入が起りやすくなった、(2)共役平面性が保たれてLUMO軌道が共役系全体に非局在化した結果、電荷の再結合が抑制されてラジカルアニオン種が長寿命となり、分子内および分子間の電子の移動が容易になったためと考えている。また、理論計算においてラジカルアニオンのSOMO軌道と中性種のLUMO軌道にほとんど変化がないことから、FFFFFのラジカルアニオンと近傍の中性分子との間の電子移動は起りやすくなっていると考えられる。

2. パーフフルオロアルキル基架橋型オリゴマーの開発

2.1 ジフルオロメチレン架橋型ビチオフェンを組み込んだオリゴチオフェンの開発²²⁾

前章で開発したFユニットの分子軌道計算は、ベンジル位C-F結合の反結合性 σ^* がLUMO軌道に大きく

関与していることを示している(図8)。この結果から、筆者らはビチオフェンをジフルオロメチレン基で架橋することでも、チオフェン間の平面性の向上のみならず、十分にLUMOレベルが下げられるのではないかと考えた。実際、ジフルオロメチレン基架橋ビチオフェン($2T_f$)の理論計算において、メチレン基架橋ビチオフェン($2T_h$)とは異なるLUMO軌道となることが示唆された(図8)。そこで、電子受容性オリゴチオフェンのさらなる開発を目的とし、 $2T_f$ ユニットの開発を行った。

Fig. 8 Calculated LUMO orbitals of F, $2T_f$, and $2T_h$.

前章Fユニット合成の2段階目のフッ素化と同様に、化合物10のカルボニル基をチオアセタール化した後、*N*-ブロモスクシンイミド存在下、 -78°C でフッ化水素酸-ピリジン錯体を作作用させることにより化合物11を合成した。フッ素化の条件で臭素化されたチオフェンの α 位をLAHで脱プロモ化することにより $2T_f$ を得た(スキーム3)。

Scheme 3 Synthesis of $2T_f$.

$2T_f$ の光物性、電気化学特性を評価するため、対応するメチレン架橋ビチオフェン($2T_h$)と併せてUV-visスペクトル測定、および、CV測定を行った(表2)。ビチオフェンをフルオロアルキル基で架橋することにより($2T_f$)、吸収極大は $2T_h$ より長波長に現れた。CV測定において、 $2T_f$ は酸化電位、還元電位ともに高電位側にシフトしており、特に還元電位のシフトが顕著であった。これらの測定結果はメチレン架橋ビチオフェンにフッ素原子を導入することにより、LUMOレベルが低下するとともにHOMO-LUMOギャップが小さくなる理論計算の結果とよく一致した。さらに、 $2T_f$ はフッ素原子導入により $2T_h$ に比べ化学的に安定になることも明らかとなったため、 $2T_f$ を組み込んだオリゴチオフェン $T2T_fT$ 、

Table 2 Photophysical and electrochemical data.

compd	abs _{max} /nm ^a	E _{p,a} /V ^b	E _{p,c} /V ^b
2T _f	348	+0.99	-2.42
2T _h	310	+0.68	-2.88
T2T _f T	433	+0.57	-2.03
R _f -T2T _f T-R _f	433	+0.88	-1.95
R _f -2T _f 2T _f -R _f	443	+0.98	-1.80
R _f -2T _f 2T _f 2T _f -R _f	490	not measured	
1 (n = 4)	396	+0.82	-2.16

^a In THF. ^b In C₆H₅F 0.1 M TBAPF₆. V vs. Fc/Fc⁺. Fig. 9 Molecular structures of T2T_fT, R_f-T2T_fT-R_f, R_f-2T_f2T_f-R_f, and R_f-2T_f2T_f2T_f-R_f.

R_f-T2T_fT-R_f, R_f-2T_f2T_f-R_f, R_f-2T_f2T_f2T_f-R_fを合成した(図9)。

4量体 R_f-T2T_fT-R_f のX線結晶構造解析では、中央ビチオフェン部分の二面角は6.5°となっており、また、両端のチオフェンとの二面角も7.8°と期待どおり高い平面性を保持していた(図10)。結晶中で R_f-T2T_fT-R_f は均一なスタック構造をとっており、共役鎖の面間距離は3.63 Åであった。T2T_fT ではこのようなスタック構造が見られないことから、共役末端にパーフルオロヘキシル基を導入することにより、フッ素化合物特有の撥油性に伴う凝集作用が起こったため分子の配向が制御されたと考えられる。

オリゴマーのUV-vis スペクトル測定、およびCV測定を表2にまとめた。ジフルオロメチレン基による架橋

Fig. 10 Molecular structure and crystal packing of R_f-T2T_fT-R_f.

が多いほど(1(n = 4), R_f-T2T_fT-R_f, R_f-2T_f2T_f-R_f)吸収極大は長波長側へシフトし、酸化電位、還元電位はともに高電位側にシフトした。この傾向は前述の2T_hから2T_fへの変化と一致している。また、鎖長の伸長によっても(R_f-2T_f2T_f-R_f, R_f-2T_f2T_f2T_f-R_f)吸収極大は長波長側へシフトし、共役が保持されていることを示唆している。なお、6量体 R_f-2T_f2T_f2T_f-R_f については溶解性が悪く、CV測定を行うことができなかった。

電子受容性オリゴチオフェンとしての機能を評価するため、R_f-T2T_fT-R_f, R_f-2T_f2T_f-R_f についてトップコンタクト型 OFET を作製しその電子移動度を測定した。ソース、ドレイン電極には Au を使い、有機薄膜は真空蒸着法により作製した。これらの素子は、いずれも n 型 FET としての挙動を示し、その電流-電圧特性より算出した電子移動度はそれぞれ $1.8 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ 1.3×10^3), $1.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ 5.4×10^2) と良好な結果であった(図11)。

Fig. 11 Schematic structure of top-contact OFET (left) and transfer characteristics of R_f-T2T_fT-R_f at 100 V of drain voltage (right).

この結果より、ジフルオロメチレン架橋ビチオフェンもオリゴチオフェンの電子受容性向上に有効であるのみならず、FET 素子において n 型特性の発現に有効なユニットであることが示された。R_f-T2T_fT-R_f, R_f-2T_f2T_f-R_f いずれの薄膜の XRD 測定においても明確なピークが検出できたことから、2T_f をオリゴマーの中央に導入した場合は前章とは異なり、末端パーフルオロアルキル基でも分子配向が制御できることが明らかとなった。

2.2 ジフルオロメチレン架橋型テルフェニルを組み込んだオリゴフェニレンの開発²³⁾

メチレン基で架橋されたテルフェニル(インデノフルオレン)誘導体は、p 型の半導体材料として機能することが報告されているが、n 型特性を指向したインデノフルオレン誘導体はメチレン位にトリフルオロメチル基を置換した化合物等、限られた例のみであった²⁴⁾。一方、筆者らは前項で共役鎖のフルオロアルキル架橋が電子輸送特性向上に有効であることを明らかとした。そこで、パーフルオロアルキル架橋型の新たな共役系の創出を目的としてビス(ジフルオロメチレン)架橋テルフェニル(3P_{ff})の開発を行った。3P_{ff} は、2T_f の合成と同様に、イ

ンデノフルオレン 12 のチオアセタール化とフッ素化反応により得た (図 12)。CV 測定より, $3P_{ff}$ の還元電位 (-2.46 V vs. Fc/Fc^+) は対応するメチレン架橋化合物 (インデノフルオレン) の還元電位 (-2.79 V vs. Fc/Fc^+) より高電位シフトしていたことから, この共役系の場合も期待どおりフッ素原子導入により LUMO レベルの低下が示唆されたので, このユニットを組み込んだオリゴフェニレン誘導体の開発を行った。一般に, 共役末端の官能基修飾がオリゴマーの結晶構造に大きな影響を及ぼすことが知られている。そこで, 本研究では末端基の最適化を目的として, 種々の官能基を導入したオリゴフェニレン誘導体 13–17 を合成した (図 12)。

Fig. 12 Synthetic scheme of $3P_{ff}$ and molecular structures of 13–17.

オリゴマーの吸収スペクトルと蛍光スペクトル測定の結果を表 3 にまとめた。なお, TD-DFT 計算より, ジフルオロメチレン架橋を有するオリゴフェニレン誘導体については, $\pi-\pi^*$ 遷移に対応する吸収ピークは吸収極大ではなく, 長波長側の吸光係数の小さいピークであることが明らかとなったので, 表 3 にショルダーを併せて示した。いずれのオリゴマーも $\pi-\pi^*$ 遷移は母骨格 $3P_{ff}$ (350 nm) より, 長波長シフトしたことから共役系の伸

Table 3 Photophysical data in THF.

compd	abs _{max} /nm	abs _{sh} /nm	flu _{max} /nm	ϕ_{fl}
13	347	389	430	0.61
14	336	372	410	0.57
15	350	392	436	0.64
16	352	393	429	0.61
17	358, 375	393	434	0.87

長が示された。ペンタフルオロフェニル基を導入した 14 のショルダーは, フェニル基導入オリゴマー (13) より短波長シフトした。これはペンタフルオロフェニルチオフェン系の共役系と同じ傾向であったことから, ベンゼン環オルト位のフッ素原子の立体的嵩高さにより共役がより歪んだためと考えられる^{9c)}。蛍光スペクトル測定では末端官能基の種類にかかわらず, 良好な蛍光量子収率の青色発光が観測された。

オリゴフェニレン 13–17 は溶解度が低かったため, CV 測定を行うことができなかった。そこで, 光電子分光法で得られた化合物 13 と 16 の HOMO レベル (それぞれ -5.60 eV, -5.91 eV) と UV-vis スペクトルの吸収端から算出した HOMO-LUMO エネルギーギャップから LUMO レベルを見積もった結果, それぞれ -2.88 eV, -2.93 eV であった。化合物 13 の対応するメチレン架橋体の LUMO レベルが -2.0 eV と報告されていることから²⁵⁾, フッ素原子導入により LUMO レベルが大きく低下することが明らかとなった。なお, 化合物 17 については, HOMO レベルが光電子分光法の測定限界より低い値であったため, LUMO レベルを見積もることができなかったが, 各種物性測定の結果を考慮すると化合物 16 より, さらに低い値であることが予想される。

オリゴマー 13, 16, 17 の X 線結晶構造解析を行ったところ, $3P_{ff}$ ユニット内の隣り合うフェニル基間はいずれもほぼ平面であったのに対して, $3P_{ff}$ と末端フェニル基間の二面角は, それぞれ 35.8° , 16.9° , 7.6° と大きく異なっていた。さらに興味深いことに, 末端にカルボニル

Fig. 13 Molecular structures of 13 (a), 16 (b), and 17 (c), and crystal packings of 13 (d), 16 (e), and 17 (f).

基が存在すると、フェニル CH-カルボニル基の分子間相互作用に伴い face-to-face のスタッキングとなり、共役鎖の面間距離も 16 の 3.36 Å, 17 の 3.49 Å と電荷輸送経路構築に許容の長さとなっていた(図 13)。

結晶状態で良好なスタッキング構造であった 17 について、石英ガラス上に真空蒸着法で厚さ 40 nm の薄膜を作製してスペクトル測定を行った。吸収スペクトルは溶液中に比べ、35 nm の長波長シフトを示した。蛍光スペクトルも溶液のスペクトルより大きく長波長シフトし、536 nm にエキシマー発光を示唆するブロードなスペクトルとして観測された(図 14)。これら結果は、薄膜中で強い分子間相互作用が存在することを示すものであり、X 線構造解析の結果とよく一致した。

Fig. 14 Fluorescence spectra of 17 in vacuum-deposited film (black), in THF solution (dot).

化合物 16, 17 について真空蒸着法で作製した薄膜の FET 評価を行ったが、現段階ではいずれの化合物も特性を示していない。薄膜の XRD 測定では明確なピークが観測されたことから、結晶のスタッキング構造に対応する分子配列が形成できていることが示唆された。この結果より、FET 特性が得られなかった原因は、電極からの電子注入の問題や蛍光測定で現れたような低エネルギーの電荷トラップの存在ではないかと考えている。現在、これらオリゴフェニレンの蛍光特性と電子物性を活かした電子輸送材料への応用を検討している。

3. フッ素含有アシル基を導入したオリゴマーの開発

3.1 トリフルオロアセチル基を導入したオリゴマーの開発²⁶⁾

前項において、末端トリフルオロアセチル基が分子配列の制御に有効に機能して優れた π - π スタッキング構造を誘起することを見出した。そこで、中央にこれまで述べてきたチオフェン系電子受容性部位の TFT, 2T_f を組み込んだ π 共役オリゴマー 18, 19 を合成し FET 評価を行った(図 15)。

18, 19 の X 線結晶構造解析では、いずれの分子においても良好な共役平面性に加えて、結晶中で π スタック構造をとっていた。また、スタッキングカラム間で、化

Fig. 15 Molecular structures of 18 and 19.

合物 17 と同様、カルボニル基の酸素原子とベンゼン環の水素原子との相互作用が確認できた。19 と R_f-T2T_f-R_f のパッキング構造と比較すると、面間距離が 3.63 Å から 3.54 Å と短くなっており、分子間の π 平面の重なりも大きくなっていた(図 16)。

Fig. 16 Crystal packing of 19.

FET 素子は、図 4 と同じボトムコンタクト型で真空蒸着により作製した。18, 19 はいずれも n 型特性を示し、その電子移動度はそれぞれ $1.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $4.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。18 の中央部に相当する TFT 自体は n 型特性を示さないことから、末端トリフルオロアセチル基の導入が電子受容性向上と分子配列制御に有効であることが示唆された。しかし、結晶構造において良好な分子配列が見られたのとは異なり、18, 19 のいずれの薄膜も XRD 測定において明確なピークが観測されなかった。この結果より、アモルファス性状の薄膜が形成されたことが中程度の移動度になった原因と考えられる。今後の薄膜作製条件の検討により FET 特性の改善が期待される。

3.2 ジフルオロジオキソシクロペンテン縮環チオ

フェンを有するオリゴチオフェンの開発²⁷⁾

カルボニル基を導入したオリゴチオフェンは電子輸送性材料として有望視されているが、OFET 素子で n 型特性を示す化合物は限られている^{10,11)}。一方、前項に示したように筆者らはトリフルオロアセチル基が有効な官能基であることを見出している。そこで、n 型半導体材料への応用を目的としたカルボニル基含有電子受容性オリゴチオフェンの開発を行った。1.1 節で述べた F ユニットにおけるシクロペンテン縮環の特性とカルボニル基の電子受容性を兼ね備えたユニットとして、F ユニットの合成中間体として得たジフルオロジオキソシクロペンタ[c]チオフェン(C)骨格に着目し、その端緒としてユニット C を組み込んだ 3 量体 TCT と参照化合物 TC'T

Fig. 17 Molecular structures of TCT and TC'T.

の合成を行った(図 17)。

TCT の UV-vis スペクトルおよび CV 測定を, チオフェン 3 量体 TC'T, TFT の結果と併せて表 4 に示す。TCT の吸収極大は TC'T, TFT よりも大きく長波長シフトしていた。これは TCT の共役平面性が保持され, かつ C ユニットの電子受容性が大きいため, ドナー-アクセプター-ドナー型の寄与が大きくなったためと考えられる。実際, シクロヘキサン, および, THF 溶媒で TCT の吸収極大は溶媒依存性を示した。この特徴は, CV 測定において TCT の還元電位が TC'T, TFT よりも高電位シフトしたのに対し, 酸化電位が TFT より大きく低電位化したことにも現れている。

Table 4 Photophysical and CV data for oligomers.

compd	abs _{max} / nm ^a	E _{p,a} / V ^b	E _{p,c} / V ^b
TCT	467	+1.17 ^c	-1.34 ^c
TC'T	419	+1.00 ^c	-1.63 ^c
TFT	373	+1.63 ^c	-1.72 ^c
BTB	424	not observed	-1.24
BCB	440	not observed	-0.66, -0.95
BTTB	463 ^d	not measured	

^a In CH₂Cl₂. ^b In C₆H₅F 0.1 M TBAPF₆. V vs. Fc/Fc⁺. ^c Irreversible. ^d In THF.

共役平面性と分子間配向性についての知見を得るため TCT および TFT の X 線結晶構造解析を行った。TCT の隣り合うチオフェン間には *anti* 配座をとって高い平面性を有していた[図 18(a)]。分子内のカルボニル酸素と硫黄原子間の距離(3.00 Å)が, van der Waals 半径の和(3.32 Å)より小さくなっていたことから, この高い平面性は酸素-硫黄原子間の相互作用に起因すると考えられる。一方, TFT は *syn* 配座となっており, その二面角は 30° 程度であった[図 18(b)]。この配座は TFT ユニットに共通しており(図 3), TCT に見られたような引力的な相互作用がないため分子内の双極子モーメントを打ち消すのに有利な構造をとったためと考えられる。TCT 分子は少しずつながら約 3.5 Å の面間距離でスタッキングしており, 分子間ではカルボニル酸素原子を介した水素結合が見られた[図 18(c)]。なお, 分子短軸方向に隣り合うカラムは直交していた。一方で, TFT はスタッキング構造をとっておらず, 一見ランダムに配向していた[図 18(d)]。これらの結果より, カルボニル部位導入による電子受容性の向上とともに分子間相互作用の増大

Fig. 18 Molecular structures of TCT (a) and TFT (b) and crystal packings of TCT (c) and TFT (d).

も示された。

一方, 前述のとおり共役オリゴマーの末端官能基の存在が n 型特性発現に重要であることから, カルボニルを有する末端基としてジフルオロジオキソシクロペンタ[b]チオフェン(B)を設計し, 末端基として導入したオリゴチオフェン(BTB, BTTB), ならびにユニット B と C を組み合わせた BCB の開発へと展開した(図 19)。

Fig. 19 Molecular structures of BTB, BTTB, and BCB.

B ユニットの合成自体は既に報告されているが, 過酷な反応条件と揮発性のテトラフルオロエチレンを用いる必要があり, 再現性と汎用性の観点から問題があった²⁸⁾。そこでテトラブチルアンモニウムヒドロキシド存在下, ジケトン誘導体 20 を Selectfluor[®] で親電子的にフッ素化する新たな合成手法を開発した(スキーム 4)。

Scheme 4 Synthesis of B.

なお、このフッ素化は MEC-04B[®] に代わり C ユニットの合成にも適用できる。

得られたオリゴチオフェンを UV-vis スペクトルおよび CV 測定により評価した(表 4)。BTB の極大波長は、無置換チオフェン 3 量体(354 nm)より長波長シフトしていた。これはジフルオロジオキソシクロペンテン骨格の電子受容性基の影響により、HOMO-LUMO ギャップが小さくなったためと考えられる。CV 測定において、BTB および BCB の還元電位は TCT に比べてさらに高電位シフトした。特に、TCT では非可逆であった還元波が、BTB では 1 段階 ($E_{1/2} = -1.17$ V)、BCB では 2 段階 ($E_{1/2} = -0.62, -0.91$ V) の可逆な還元波として観測された。この結果は、ユニット B は電子受容性と還元状態の動力学的安定性を増加させる末端基として適していることを意味する。

X 線結晶構造解析で BCB 分子は TCT と同様、分子内の O...S 相互作用により *anti* 配座をとっていた(図 20)。しかし、分子間ではカルボニル部位での多様な相互作用によりランダムに配列しており、スタッキング構造は形成されていなかった。

Fig. 20 Molecular structure and crystal packing of BCB.

BCB, BTB, BTTB について、図 4 と同じボトムコンタクト型の FET 素子を作製して評価した(表 5)。最も電子受容性が高い BCB では、結晶中でのランダムな配向を反映して FET 特性は観測されなかった。一方、BTB は n 型の FET 特性を示し(電子移動度 2.8×10^{-5} cm² V⁻¹ s⁻¹)、伸長させた BTTB では移動度が 1 桁向上した。さらに、真空蒸着時の基板温度を上昇させることで移動度は改善され、基板温度 90 °C の条件で最も高い 1.1×10^{-3} cm² V⁻¹ s⁻¹ の電子移動度を示した。熱アニーリングの検討も行ったが、FET 特性はほとんど改善されず、XRD 測定において明確なピークが検出されな

かったことから、BTTB 薄膜の低い結晶性のためアニールの効果がなかったと考えられる。さらに、BTTB についてトップコンタクト型の FET 素子で評価した結果、電子移動度 1.3×10^{-2} cm² V⁻¹ s⁻¹、 I_{on}/I_{off} は 9.9×10^4 、駆動閾値電圧は 38 V と良好な n 型特性を示した。

以上、ジフルオロジオキソシクロペンテン縮環チオフェンを末端基として導入することにより、FET 素子において分子の電子受容能が活かされることが示された。

おわりに

以上、フッ素化反応を鍵反応に用いた新たな電子受容性共役ユニットの開発と、これらのユニットを導入したオリゴマー開発の結果をまとめた。合成化学者の間では、フッ素化は危険な反応と認識されがちであるが、近年の急速なフッ素化学の発達により、実験室レベルでも安全に取り扱うことが可能な試薬が数多く市販されており、今後の有機エレクトロニクス材料応用のための電子受容性化合物開発には欠かせない反応になると筆者らは確信している。

これまでの構造-物性-機能相関で得られた知見から、本稿は、創製した電子受容性オリゴマーが有機エレクトロニクス材料として有効であることを見出しただけでなく、構造有機化学の視点から精密な分子設計指針に基づく分子修飾により、さらなる素子性能の改善が可能であることを示した点で、今後の有機エレクトロニクス材料開発において重要な基盤となることが期待される。

謝 辞 本稿で紹介した研究成果は、大阪大学産業科学研究所で行われたものであり、同大学学生諸氏の惜しめない努力の賜物であり、深く感謝いたします。大阪大学大学院基礎工学研究科の埴田博一教授、山形大学中山健一准教授、大阪大学産業科学研究所の田川精一教授、関修平准教授、佐伯昭紀助教、他多くの共同研究者に感謝申し上げます。本研究の一部は文部科学省、日本学術振興会科学研究費補助金、住友化学株式会社、有機合成化学協会東ソー研究企画賞、および、財団法人新世代研究所研究助成の支援を受けて行われたものであり、関係諸機関に深く感謝いたします。

(2008 年 2 月 7 日受理)

Table 5 Field-effect characteristics for oligomers.

compd	geometry	T_d /°C ^a	μ /cm ² V ⁻¹ s ⁻¹	I_{on}/I_{off}	V_{th} /V
BCB	bottom	90	no FET	—	—
BTB	bottom	rt	2.8×10^{-5}	1.6×10^3	41
BTTB	bottom	rt	2.0×10^{-4}	6.0×10^3	44
BTTB	bottom	90	1.4×10^{-3}	2.1×10^3	47
BTTB	bottom	110	1.1×10^{-3}	9.5×10^4	48
BTTB	top	rt	1.3×10^{-2}	9.9×10^4	38

^a Deposition temperature.

文 献

- 「第三のフラットパネルディスプレイ動き出した有機 EL テレビ」化学と工業, 60 (12), 1151 (2007)
- (a) C. R. Newman, C. D. Frisbie, D. A. da Silva Filho, J.-L. Brédas, P. C. Ewbank, K. R. Mann, *Chem. Mater.*, 16, 4436 (2004); (b) A. Facchetti, M.-H. Yoon, T. J. Marks, *Adv. Mater.*, 17, 1705 (2005)
- For recent reviews on functional oligothiophenes, see: (a) J. Roncali, *J. Mater. Chem.*, 9, 1875 (1999); (b) D. Fichou,

- "Handbook of Oligo- and Polythiophenes" ed. by Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 1999; (c) H. E. Katz, Z. Bao, S. L. Gilat, *Acc. Chem. Rev.*, **34**, 359 (2001); (d) T. Otsubo, Y. Aso, K. Takimiya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **74**, 1789 (2001); (e) *idem*, *J. Mater. Chem.*, **12**, 2565 (2002); (f) G. Barbarella, M. Melucci, G. Sotgiu, *Adv. Mater.*, **17**, 1581 (2005); (g) I. F. Perepichka, D. F. Perepochka, H. Meng, F. Wudl, *ibid.*, **17**, 2281 (2005); (h) J. Roncali, P. Leriche, A. Cravino, *ibid.*, **19**, 2045 (2007)
- 4) (a) A. R. Murphy, J. M. J. Fréchet, *Chem. Rev.*, **107**, 1066 (2007); (b) K. Takimiya, Y. Kunugi, T. Otsubo, *Chem. Lett.*, **36**, 578 (2007)
- 5) (a) Y. Sakamoto, S. Komatsu, T. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 4643 (2001)
- 6) (a) A. Facchetti, Y. Deng, A. Wang, Y. Koide, H. Sirringhaus, T. J. Marks, R. H. Friend, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 4547 (2000); (b) A. Facchetti, M. Mushrush, H. E. Katz, T. J. Marks, *Adv. Mater.*, **15**, 33 (2003); (c) L. Li, K. E. Counts, S. Kurosawa, A. S. Teja, D. M. Collard, *ibid.*, **16**, 180 (2004); (d) G. R. Dholakia, M. Meyyappan, A. Facchetti, T. J. Marks, *Nano. Lett.*, **6**, 2447 (2006)
- 7) (a) A. Facchetti, M.-H. Yoon, C. L. Stern, G. R. Hutchison, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 13480 (2004); (b) A. Facchetti, M. Mushrush, M.-H. Yoon, G. R. Hutchison, M. A. Ratner, T. J. Marks, *ibid.*, **126**, 13859 (2004)
- 8) (a) S. Ando, J. Nishida, H. Tada, Y. Inoue, S. Tokito, Y. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 5336 (2005); (b) S. Ando, R. Murakami, J. Nishida, H. Tada, Y. Inoue, S. Tokito, Y. Yamashita, *ibid.*, **127**, 14996 (2005)
- 9) (a) A. Facchetti, M.-H. Yoon, C. L. Stern, H. E. Katz, T. J. Marks, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 3900 (2003); (b) Y. Wang, M. D. Watson, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 2536 (2006); (c) M.-H. Yoon, A. Facchetti, C. E. Stern, T. J. Marks, *ibid.*, **128**, 5792 (2006)
- 10) (a) M.-H. Yoon, S. A. DiBenedetto, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 1348 (2005); (b) J. A. Letizia, A. Facchetti, C. L. Stern, M. A. Ratner, T. J. Marks, *ibid.*, **127**, 13476 (2005); (c) M.-H. Yoon, S. A. DiBenedetto, M. T. Russell, A. Facchetti, T. J. Marks, *Chem. Mater.*, **19**, 4864 (2007)
- 11) X. Cai, C. P. Gerlach, C. D. Frisbie, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 452 (2007)
- 12) Y. Ie, Y. Umemoto, T. Kaneda, Y. Aso, *Org. Lett.*, **8**, 5381 (2006)
- 13) (a) S. K. Ritter, R. E. Nofle, A. E. Ward, *Chem. Mater.*, **5**, 752 (1993); (b) L. Robitaille, M. Leclerc, *Macromolecules*, **27**, 1847 (1994); (c) L. Li, K. E. Counts, S. Kurosawa, A. S. Teja, D. M. Collard, *Adv. Mater.*, **16**, 180 (2004)
- 14) T. Izumi, S. Kobashi, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 5286 (2003)
- 15) J. Leroy, M. Rubinstein, C. Wakselman, *J. Fluorine Chem.*, **27**, 291 (1985)
- 16) K. Adachi, Y. Ohira, G. Tomizawa, S. Ishihara, S. Oishi, *J. Fluorine Chem.*, **120**, 173 (2003)
- 17) S. C. Sondej, J. A. Katzenellenbogen, *J. Org. Chem.*, **51**, 3508 (1986); (b) M. Kuroboshi, T. Hiyama, T. J. *J. Fluorine Chem.*, **69**, 127 (1994)
- 18) T. Yasuda, M. Saito, H. Nakamura, T. Tsutsui, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 182108-1 (2006); (b) A. Dell'Aquila, P. Mastrorilli, C.

- F. Nobile, G. Romanazzi, G. P. Suranna, L. Torsi, M. C. Tanese, D. Acierno, E. Amendola, P. Morales, *J. Mater. Chem.*, **16**, 1183 (2006)
- 19) Y. Umemoto, Y. Ie, S. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, Y. Aso, *Org. Lett.*, **10**, 1095 (2008)
- 20) (a) P. Bäuerle, U. Segelbacher, K.-U. Gaudl, D. Huttenlocher, M. Mehring, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 76 (1993); (b) A. Alberti, B. Ballarin, M. Guerra, D. Macciantelli, A. Mucci, F. Parenti, L. Schenetti, R. Seeber, C. Zanardi, *ChemPhysChem*, **4**, 1216 (2003)
- 21) (a) A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, *J. Appl. Phys.*, **100**, 023703-1 (2006); (b) A. Saeki, S. Seki, T. Sunagawa, K. Ushida, S. Tagawa, *Philos. Mag.*, **86**, 1261 (2006)
- 22) Y. Ie, M. Nitani, M. Ishikawa, K.-i. Nakayama, H. Tada, T. Kaneda, Y. Aso, *Org. Lett.*, **9**, 2115 (2007)
- 23) Y. Ie, M. Nitani, Y. Aso, *Chem. Lett.*, **36**, 1326 (2007)
- 24) J. P. Amara, T. M. Swager, *Macromolecules*, **39**, 5753 (2006)
- 25) J. P. M. Serbena, I. A. Hümmelgen, T. Hadizad, Z. Y. Wang, *Small*, **2**, 372 (2006)
- 26) Y. Ie, Y. Umemoto, M. Nitani, Y. Aso, *Pure. Appl. Chem.*, **80**, 589 (2008)
- 27) Y. Ie, Y. Umemoto, M. Okabe, T. Kusunoki, K.-i. Nakayama, Y.-J. Pu, J. Kido, H. Tada, Y. Aso, *Org. Lett.*, **10**, 833 (2008)
- 28) A. M. Maksimov, V. E. Platonov, G. G. Yakobson, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, **1**, 138 (1986)

PROFILE

家 裕隆 大阪大学産業科学研究所・助教 博士 (工学)

〔経歴〕1995 年大阪大学工学部応用精密化学科卒業, 2000 年大阪大学大学院工学研究科分子化学専攻博士後期課程修了, この間 1999 年 9 月-2000 年 1 月米国マサチューセッツ工科大学化学科研究員 (Gregory C. Fu 教授), 2000 年住友製薬株式会社研究員, 2003 年大阪大学産業科学研究所助手, 2007 年より現職。2005 年度有機合成化学協会東ソー研究企画賞。〔専門〕有機合成化学, 構造有機化学。〔連絡先〕e-mail: yutakaie@sanken.osaka-u.ac.jp

安蘇芳雄 大阪大学産業科学研究所・教授

〔経歴〕1979 年大阪大学大学院理学研究科修士課程修了, 1981 年名古屋大学化学測定機器センター教務職員。1983 年理学博士, 広島大学工学部助手。1992-94 年米国ネバダ州立大学, ボストンカレッジ博士研究員。1994 年広島大学工学部助教授。1998-2000 年九州大学有機化学基礎研究センター流動部門助教授。2003 年より大阪大学産業科学研究所教授。〔専門〕有機合成化学, 構造有機化学, 有機機能化学。〔連絡先〕e-mail: aso@sanken.osaka-u.ac.jp