

## [ 研究成果報導 ]

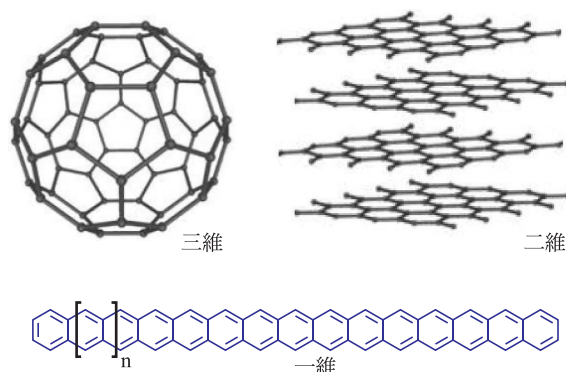
## 高階稠苯類化合物的合成及其半導體性質

中央研究院化學所 周大新

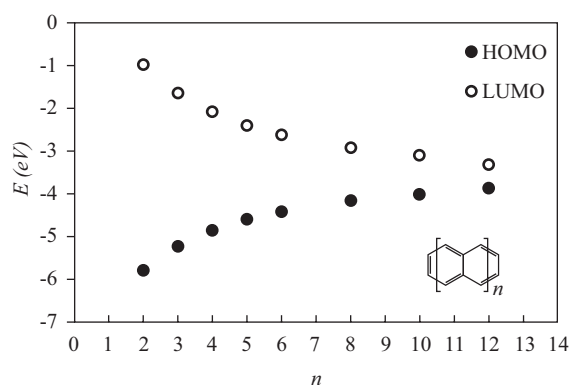
稠苯類化合物是將苯環以平行排列的方式稠合成的一維線狀結構，類似的二維結構為碳烯，三維結構則為碳球與奈米碳管（圖一）。依據理論的預測，聚稠苯的共軛雙鍵愈多時，期能階間隙愈小，導電性愈佳（圖二）[1]，已知碳球及碳烯都具有導電性，因此長鏈的聚稠苯也應該是很好的導體，有潛力成為新世代的有機光電材料[2]。不過目前容易獲得的稠苯都是比較小的分子，例如稠四苯[3]及稠五苯[4]，它們的確呈現出相當好的半導體特性，是組合有機電晶體最佳的材料之一。遺憾的是，當稠苯化合物所含的苯環數目超過五個時，其性質即變得過於活潑而難以保存，因而限制了它們的實用性。

在元件製作的處理上，稠苯也有一些困難點。由於稠苯的溶解度低，且在溶液中的穩定性不佳，無法以旋轉塗佈的方式製作薄膜，通常只能採用較繁複的真空蒸鍍方式。近來許多研究室合成了包含各類取代基的稠苯，來提升它們的溶解度及穩定性，期望解決這些使用上的盲點[5-7]。這些化合物各有其特色及優缺點；然而不含取代基的單純稠苯結構，不但有實用上的獨特性；在學術方面也吸引許多人的研究興趣。

過去已有許多的研究者嘗試合成高階的稠苯，最早發表的研究報告是合成出稠六苯，但是很快發現它的穩定性難以掌握。稠七苯的合成報導則在 1942 年首先出現；但是後人卻無法複製，直到 2006 年才確認它的存在[8]；稠八苯的合成則始終未能以傳統的方法達成。不過累積了許多年的經驗之後，稠苯化合物的性質逐漸被摸索明白，它們的高活性源於高能量的基態電子，所以非常容易被氧化[9]。當它們分子與分子互相靠近時，會很快的進行環化偶合[10-12]。故欲保存高階稠苯，必須除氧，並且將每一個分子隔離。又因為環化偶合反應會受到光線的催化，所以又必須避光。分子在溶液中是會流動的，流動

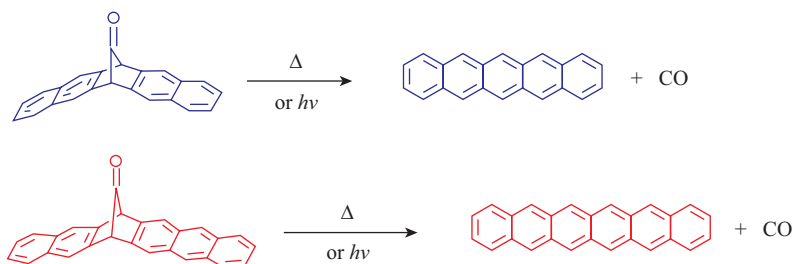


圖一 聚稠苯為一維的苯環結構，二維結構為碳烯，三維結構包括碳球與碳管



圖二 稠苯類化合物的能階間隙，隨苯環的數目愈多則愈窄

時必有碰撞，碰撞時即會發生偶合反應；所以更不能使用溶液態的製程。考慮種種的因素之後，日本及德國的研究者發展出新的先驅體化合物[13]，將它們「鎖」高分子的網狀結構中(matrix)，兩兩互不相遇，每個分子都處在單離的狀態，然後以光照激發先驅體的解離，即可以獲得單離的稠苯[14]。最近幾年內以此方法先後獲得稠八苯及稠九苯[15]，因而得以對高階稠苯化合物的性質做進一步的探索。



圖三 運用前驅物轉化成稠五苯及稠六苯，脫去一氧化碳的反應可以用加熱或是光照的方式催化，產率幾達百分之百



圖四 (左) 稠六苯的前驅物，(中) 加熱後產製的稠六苯，(右) 稠六苯單晶

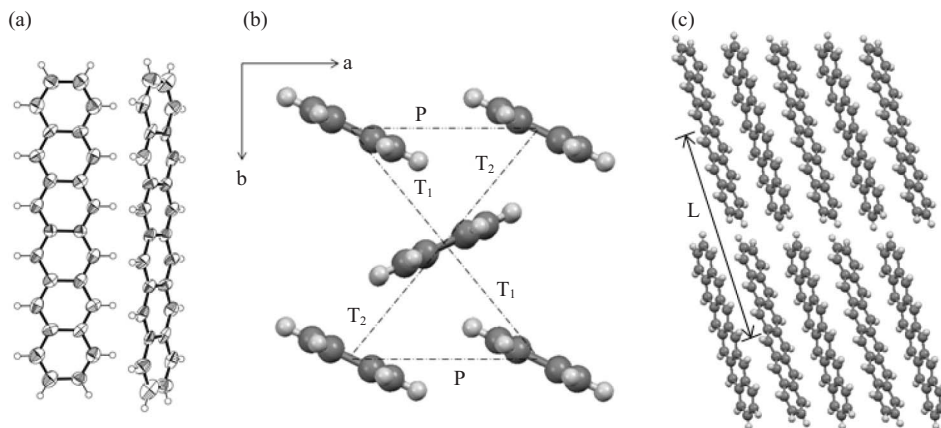
至此研究者對稠苯的前景似已有共識，即稠六苯以上的高階稠苯化合物雖可以製得，但是因為化性太不穩定，不太可能具有實用價值，而且也沒有辦法累積大量的純物質進行結構解析。不過若回顧以往使用的先驅體合成方法，卻會發現其中有個要點，就是在激發先驅體的解離時必須使用光照；而光照卻會加速環化偶合反應。據此判斷，若是不使用光照以降低環化反應的速率，是不是能夠不需要隔離而直接得到純的稠苯？

基於此我們設計出新的前驅物，它的結構可以視為稠苯與一氧化碳的加成物（圖三）[16-17]。前驅物本身的化學性質非常穩定，可以用傳統的方法合成。當它脫去一氧化碳時即可獲得相對應的稠苯，這個轉換反應的產率幾近百分之百，反應的副產品是一氧化碳，很容易揮發，不會造成稠苯晶體的污染。轉換反應可以在固態下加熱達成，不但避開了溶液製程，也避免受到光照，生成的稠苯會立刻結成晶體。不論是稠四苯[18]、稠五苯[16]，或是稠六苯[19]，都可以用這個方式成功的合成。這些前驅化合物還有一個優點，即是它們有較高的溶解度。對於稠五苯而言，它的低溶解度不利於旋轉塗佈的薄膜製程，

但是若使用稠五苯的前驅化合物，即可以溶解在有機溶劑中，以旋轉塗佈法製成薄膜，然後加熱此薄膜使之轉化為稠五苯薄膜，進而組裝成有效的有機電晶體元件。

用相同的方法製備稠六苯時，我們卻獲得了意想不到的成果。由圖四中可以看見白色的前驅化合物經加熱後，轉變成藍色的固體[19]。此固體的核磁共振光譜顯示出其結構中僅含有芳香性的碳原子及氫原子，符合稠六苯的結構特性。樣品經過放置一個月後再測，其光譜完全不變！顯示出極佳的穩定性。如果它真的是稠六苯，這樣的高穩定性則是超乎以往所有人的認知。然而它的低溶解度使我們難以進一步確認其結構，唯一可信的方式，是培養出較大的單晶，以 X 光繞射的方法來解析。

因為此固體難以用任何液劑來溶解，我們只能用高溫氣態凝結管加熱到 200 度以上把它氣態化，再逐漸冷卻凝結來長出單晶。圖四的右方可以看見稠六苯的單晶顆粒橫跨在帶狀的鍍金電極之間，這些晶體呈片狀，沿其中一個軸的方向上極薄，使得 X 光繞射的測量難以進行。我們先後徵詢過中研院及台大的 X 光繞射實驗

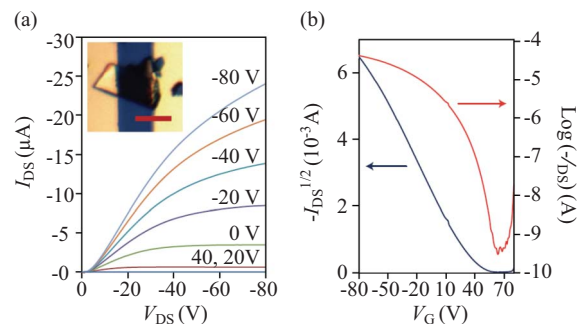


圖五 稠六苯分子在晶體內的排列成魚骨狀，避開了分子與分子間的偶合。此圖顯示(a)、(b)、(c)三個不同的角度，p、T<sub>1</sub>、T<sub>2</sub>表電荷傳輸的路徑

室，都回覆無法收集到足夠的參數。最後只好求助於日本九州大學，終於得到肯定的回覆，九州大學的實驗室以鉬及銅兩種波長分別得到精確的晶體參數，加以解析後，獲得的 X 光繞射結果提供了無可質疑的確實證據，證實這藍色的固體即是純的稠六苯晶體。剩下的問題是如何來解釋它的高穩定性，這可是出乎多年來所有的研究者的預期！

X 光繞射光譜顯示稠六苯在晶體中以魚骨狀的方式排列（圖五），此種排列方式使相鄰的分子間以一個相當大的角度避開面對面式的堆疊，因而阻止了分子間的偶合反應。這個情況其實在稠五苯結構中已有先例，固態的稠五苯相當穩定，市場上可以買得到；但是若加熱將它溶解，很快它就會變質。這是因為在固態時稠五苯也是以魚骨狀的方式排列，阻止了分子間的偶合；但是一旦溶解在溶液中，分子得以自由活動，快速的偶合反應很快就使它消耗殆盡。當稠六苯結成大型的晶體後，即使置於空氣中，其氧化的速度相當緩慢，可能是因為表面的分子氧化後，可形成保護層阻止進一步的氧化。如前所述，稠六苯的單晶顆粒可置於暗室的空氣中三個月而不發生明顯的變化。

有了高穩定性的稠六苯晶體後，我們就用它來組裝電晶體元件。依據理論的預測，稠六苯的電荷遷移率應會高於稠五苯及稠四苯。測量的結果，其電荷遷移率高達  $4.28 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，開關比為  $1 \times 10^5$ ，表現的確優於稠五苯（圖六）[19]。這是首次在實驗室中測得稠六苯的半導體性質，同



圖六 稠六苯單晶電晶體的性質。(a)是輸出特性圖；(b)是傳導特性圖。其電荷遷移率為  $4.28 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，開關比為  $1 \times 10^5$

時指出一個新的方向，若能以適當的方式處理，高階稠苯是可以發展成為實用的元件[20]。我們的這項研究獲得的資訊，有助於今後開發更高階的稠苯化合物[21]。

#### 參考資料

- [1] J. Kao and A. C. Lilly, Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 4149 (1987).
- [2] V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey and J. L. Brédas, *Chem. Rev.*, **107**, 926 (2007).
- [3] R. W. De Boer, T. M. Klapwijk and A. F. Morpurgo, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 4345 (2003).
- [4] M. Kitamura and Y. Arakawa, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **20**, 184011 (2008).
- [5] J. E. Anthony, L. E. David and S. R. Parkin, *Org. Lett.*, **4**, 15 (2002).

- [6] D. Chun, Y. Cheng and F. Wudl, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 8380 (2008).
- [7] B. Purushothaman, M. Bruzek, S. R. Parkin, A.-F. Miller and J. E. Anthony, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 7013 (2011).
- [8] R. Mondal, C. Tönshiff, D. Khon, D. C. Neckers and H. F. Bettinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 14281 (2009).
- [9] A. Maliakal, K. Raghavachari, H. Katz, E. Chandross and T. Siegrist, *Chem. Mater.*, **16**, 4980 (2004).
- [10] J. Ferguson and A. W. -H. Maua, *Mol. Phys.*, **27**, 377 (1974).
- [11] R. A. Caldwell, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4004(1980).
- [12] O. Berg, E. L. Chronister, T. Yamashita and G. W. Scott, *J. Phys. Chem. A.*, **103**, 2451 (1999).
- [13] H. Yamada, Y. Yamashita, M. Kikuchi, H. Watanabe, T. Okujima, H. Uno, T. Ogawa, K. Ohara and N. Ono, *Chem, Eur. J.*, **11**, 6212 (2005).
- [14] R. Mondal, B. K. Shah and D. C. Neckers, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 9612 (2006).
- [15] C. Tönshoff and H. F. Bettinger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 4125 (2010).
- [16] K. Y. Chen, H. H. Hsieh, C. C. Wu, J. J. Hwang and T. J. Chow, *Chem. Commun.*, 1065 (2007).
- [17] T. H. Thuang, H. H. Hsieh, C. K. Chen, C. C. Wu, C. C. Lin, P. T. Chou, T. T. Chao and T. J. Chow, *Org. Lett.*, **10**, 2869 (2008).
- [18] C. T. Chien, C. C. Lin, M. Watanabe, Y. D. Lin, T. H. Chao, T. C. Chiang, X. C. Huang, Y. S. Wen, C. H. Tu, C. H. Sun and T. J. Chow, *J. Mater. Chem.*, **22**, 13070 (2012).
- [19] M. Watanabe, Y. J. Chang, S.-W. Liu, T.-H. Chao, K. Goto, Md. M. Islam, C.-H. Yuan, Y.-T. Tao, T. Shinmyozu and T. J. Chow, *Nature Chem.*, **4**, 574 (2012).
- [20] M. Watanabe, W. T. Su, K. Y. Chen, C. T. Chien, T. H. Chao, Y. J. Chang, S.W. Liu and T. J. Chow, *Chem. Commun.*, **49**, 2240 (2013).
- [21] M. Watanabe, K.-Y. Cheng, Y. J. Chang and T. J. Chow, *Acc. Chem. Res.*, **46**, 1606 (2013).