

令和 2 年 6 月 20 日現在

機関番号：24402

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05790

研究課題名(和文) グラフェンフラグメントへの窒素原子ドーピングによるn型有機半導体の開発

研究課題名(英文) Development of n-type organic semiconductors by doping of nitrogen atoms into graphene fragments

研究代表者

小寄 正敏 (Masatoshi, Kozaki)

大阪市立大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：10295678

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：多数の芳香族環が複数の辺を共有してつながった炭化水素の炭素原子を窒素原子、酸素原子、硫黄原子などに置き換えることで有機半導体として有望な特性をもつ有機化合物を創出した。窒素原子を含む架橋構造で二つの芳香族環をつなぐ新技術を開発して、報告数が少ない多数の窒素原子を含む電子不足性の化合物を合成した。また、非平面構造をもつ化合物やキノン類似の電子構造をもつ化合物など特異な性質の発現が期待できる化合物を合成した。これらの化合物の結晶構造、電子状態、化学反応性を解明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機ELディスプレイを代表とする有機デバイスの性能向上のかぎとなるのは、高性能有機半導体の開発である。有機半導体の開発に必要な電子不足性の有機化合物は、効率的な合成技術の欠如から種類が少なく技術革新が求められてきた。本研究では、この要請に応えることができる短工程の合成技術を開発し、従来技術では合成できない電子不足性の有機化合物を創出した。また、特異な性質の発現が期待できる有機化合物を合成し、有機半導体として有望な性質を明らかにした。本研究の成果である新規合成法の開発および新規材料の創出は、高性能有機半導体の供給に貢献し有機太陽電池などの次世代有機デバイスの実用化を促進する。

研究成果の概要(英文)：Aromatic hydrocarbons with two or more fused benzene rings are called polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). Organic compounds with promising properties as semiconductors were prepared by replacing the carbon atoms of PAH with nitrogen atoms, oxygen atoms, and/or sulfur atoms. New short-step synthetic methods were developed for the connection of two aromatic rings with a bridge structure containing nitrogen atoms. This method was successfully applied to syntheses electron-deficient aromatic compounds containing many nitrogen atoms. In addition, non-planar fused ring compounds and quinoid compounds were synthesized. These compounds are expected to exhibit unique properties. The crystal structure, electronic properties, and chemical reactivity of these compounds were clarified.

研究分野：基礎有機化学

キーワード：ピレン ペンタセン 縮合多環化合物 ヘテロ原子 グラフェン 電子材料

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機 EL ディスプレイの実用化によって有機トランジスタ、有機太陽電池など有機デバイスに対する社会の関心が高まっている。それに伴い、デバイス性能向上のカギとなる高性能有機半導体の開発が盛んになっている。縮合多環芳香族炭化水素には優れた半導体特性を示す化合物が報告されており、特に注目が集まっている。最近、縮合多環芳香族炭化水素にヘテロ原子を導入することで、電子状態や分子間相互作用を制御し半導体特性を向上させる研究が行われている。しかし、既存の化合物の多くは p 型半導体であり、n 型半導体として機能する縮合多環化合物は限られている。有機デバイス作製に必要な n 型有機半導体が社会から求められている。

窒素原子を縮合多環芳香族化合物にドーピングすることで電子不足性の含窒素芳香環を構築し、化合物に n 型有機半導体特性を発現させることができる。窒素原子を多数ドーブした縮合多環化合物 (例: 図 1 化合物 1) は、優れた n 型半導体特性をもつことが理論計算によって予測されている¹⁾。しかし、窒素原子をドーブした縮合多環芳香族化合物では、縮環系を構成する含窒素芳香環の割合が増加すると報告例が急減する。これは、電子不足性の含窒素芳香環を多数含む縮合多環化合物の合成法が限られていることが主な原因である。この問題が窒素原子をドーブした縮合多環化合物を n 型半導体として応用する研究の障害になっている。

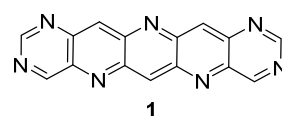


図 1. 化合物 1 の化学構造

2. 研究の目的

縮合多環芳香族炭化水素には高性能有機半導体として応用されている化合物が数多く知られている。ペンタセンやルブレンはその代表的な化合物である。近年、これらの化合物に窒素原子、酸素原子、硫黄原子などのヘテロ原子をドーピングする手法が縮合多環化合物の半導体特性を向上させる技術として注目されている。本研究の目的は、縮合多環芳香族炭化水素にヘテロ原子をドーピングする独自技術を開発し、電子材料として有望な特性をもつ有機化合物を創出することである。特に、電子不足性の含窒素ヘテロ環どうしを架橋できる新しい分子内反応の開発を目指す。この方法を多くの化合物の合成に応用して、その利点と適用範囲を明らかにする。また、非平面構造をもつ縮合多環化合物やキノイド型共役系をもつ縮合多環化合物など特異な性質の発現が期待できる縮合多環芳香族化合物の合成を行い、その基礎的性質を解明する。

3. 研究の方法

合成研究に先立ち、密度汎関数法を用いて HOMO、LUMO エネルギー準位などの特性を予測して、合成する化合物を決定する。その後、分子内閉環反応を有効に利用して標的化合物を合成し、基礎的物性を解明する。

(1) n 型有機半導体材料の開発

多数のピリジン環を含む縮合多環化合物の新規合成法を開発する。ピリジン環を構築して縮合多環系を完成させるために、C=N ユニットによって二つの芳香環を架橋する手法、二つの芳香環を炭素原子および窒素原子で順次架橋する手法を開発する。電子不足性芳香環の化学反応性を考慮して、ラジカル反応、求核置換反応を中心に架橋反応を探索する。前者の手法を用いてピレン型縮合多環化合物 (例: 化合物 2)、後者の手法を用いて直線型縮合多環化合物 (例: 化合物 3) を合成する。

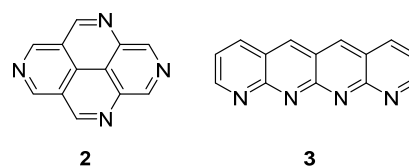


図 2. 本研究で合成する化合物群の代表例

誘導体の合成へと研究展開することで、合成法を改良するとともに適用限界を明らかにする。化合物の吸収スペクトル、酸化還元電位を測定し、HOMO、LUMO エネルギー準位、還元状態での安定性を評価する。X 線構造解析によって、固体中での分子構造および分子の積層形態を評価する。これらの材料評価の結果をもとに、窒素原子の導入位置や縮環形態が分子の半導体特性、固体中での配列、安定性に与える影響を解明する。また、縮合多環骨格を構成するピリジン環の窒素原子を 4 級化して、ピリジニウムカチオン類を合成する。とくに、図 2 の化合物 2 のように、ビオローゲン骨格をもつ分子は、人工電子伝達剤、酸化還元指示薬としても興味もたれる。得られたカチオン種の磁気共鳴スペクトル、酸化還元電位、吸収・蛍光スペクトルを測定して、カチオン種が有する特徴的な性質を明らかにする。また、X 線構造解析を実施しカチオン種の固体構造を解明する。

(2) p 型有機半導体材料の開発

ペンタセンなど有機半導体として高いポテンシャルをもつ縮合多環炭化水素を対象として、ヘテロ原子導入による電子状態のチューニングを実施する。分子内閉環反応を有効に利用して効率的に合成を達成する。キノイド型共役系をもつ化合物は、容易に酸化・還元を受けやすく可

視光領域に強い強度の吸収をもつなど特異な性質を発現する。本研究では、キノイド型共役系の導入により縮合多環系の電子状態をチューニングし、既存の化合物では見られない特性をもつ化合物を創出する。また、酸化還元に伴って分子構造が大きく変化する縮合多環化合物には、外部刺激に対して特異な応答が期待できる。我々の先行研究において、そのような化合物を応用して外部刺激応答性の磁性体を開発することに成功している²⁾。本研究でも縮環系にヘテロ原子を導入する手法を応用して、酸化・還元反応に伴って特異な構造変化を起こす化合物を開発する。分子内反応を有効に利用して分子を合成する。合成した化合物の基礎的性質の評価は、上記の手法によって実施する。特に、ラジカルカチオン塩を単離し結晶構造を解明することで、化合物の酸化還元に伴う性質・構造変化を詳細に解明する。

4. 研究成果

(1) 含窒素ピレン類

ピレン骨格へ戦略的に窒素原子を導入することで、有機半導体、分子マシン、DNA インターカレーターなど様々な分子材料を創出できる。ピレン骨格に窒素原子を導入すると、光学的、電気化学的性質が変化する。従って、導入する窒素原子数と導入位置を戦略的に選択することで、目的とする応用に適した含窒素ピレンが創出できる。しかし、含窒素ピレンの報告例は少なく、トリアザピレンやテトラアザピレンなど窒素原子数が増加するにつれ報告数が激減する。これは、含窒素ピレン合成法が限られているためであり、効率的かつ汎用性の高い新手法が求められている。そこで本研究では、二種類の芳香環 C-H 置換反応を組み合わせた新しい含窒素ピレン類合成法を開発し、得られた化合物の性質を調査した。

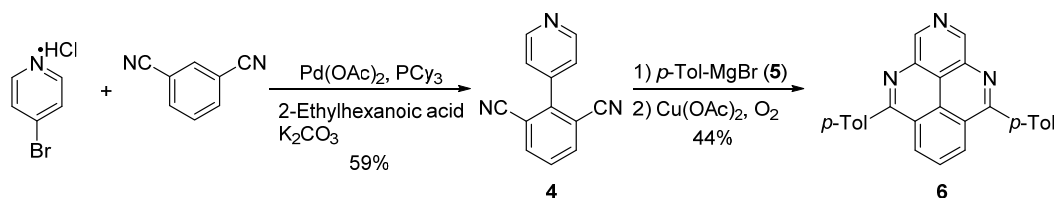


図 3. 2,4,10-トリアザピレンの合成

最初に 4-ブロモピリジン塩酸塩と 1,3-ジシアノベンゼンのパラジウム触媒を用いるカップリング反応により化合物 **4** を得た。化合物 **4** のシアノ基とグリニャール試薬 **5** の付加反応に続き銅触媒を用いる酸化環化反応を行うことで 2,4,10-トリアザピレン誘導体 **6** の合成に成功した(図 3)。また、開発した合成法を応用することで、1,4,10-トリアザ **7**、4,10-ジアザ **8**、1,3,4,10-テトラアザピレン **9** の合成にも成功した(図 4)。

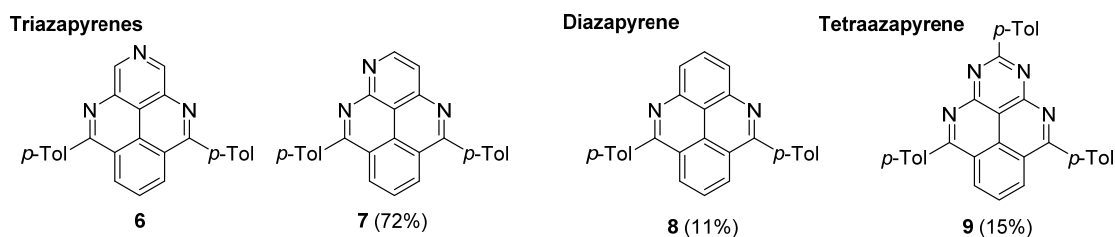


図 4. 合成したアザピレン類

X 線結晶構造解析より、**6** のトリアザピレン骨格は平面構造を有しており、ピレン骨格と 2 つのベンゼン環の二面角はそれぞれ 51° 、 59° であることが分かった(図 5)。**6** は二量体を形成し、*b* 軸方向に積層したカラム構造を有していた。カラム内で隣接する二量体間で 3.38 \AA の短い炭素原子-炭素原子接触が観測され、強い分子間相互作用が示唆された。アザピレン類の光学的、電気化学的性質を表 1 にまとめた。アザピレン類の特性を比較した結果、ピレン骨格の 2 位よりも 1 位への窒素原子導入のほうが分子の光学的性質や電子アクセプター性に与える影響が強いことが分かった。この違いは DFT 計算から求めたフロンティア軌道のエネルギー準位および軌道分布とよく一致した。

アザピレン誘導体の窒素原子をプロトン化およびメチル化し、カチオン種を合成した。アザピレン誘導体のプロトン化挙動は、窒素原子導入および導入位置の影響を強く受けることを明らかにした。特に **7** は検討したアザピレン誘導体の中で最も強い塩基性を示した。以上の結果から、ピレン骨格への窒素原子導入は光学的性質、電気化学的性質、化学的性質に影響を及ぼし、影響の度合いは導入する窒素原子数とその位置に大きく依存することを明らかにした。

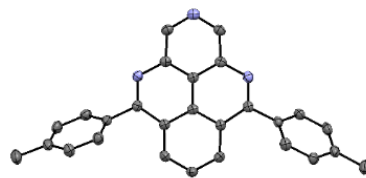


図 5. トリアザピレン **6** の構造 (ORTEP 図)。水素原子は省略した。

表 1. アザピレン誘導体の特性

	λ_{\max}^a / nm	$\lambda_{\max}^{\text{em}^a}$ / nm	E_g^b / eV	E_{red}^c / V	E_{LUMO}^d / eV
6	304, 351, 369 (sh)	424 (304) ^e	3.14	-1.94	-2.86
7	309, 347, 369, 384	439 (369) ^e	3.06	-1.76	-3.04
8	296, 353, 360, 377	415 (352) ^e	3.14	-2.07	-2.73
9	289, 333, 402, 416	432 (350) ^e	2.82	-1.50	-3.30

^ain DCM, ^bestimated from the lowest energy onset of the absorption spectra, ^cV vs Fc/Fc⁺, in DCM, 0.1 M *n*-Bu₄NPF₆, 100 mV s⁻¹, ^d $E(\text{LUMO}) = -[(E_{\text{red}} \text{ vs Fc/Fc}^+) + 4.80]$, ^eexcitation wavelength, nm.

(2) 含窒素ジベンゾアントラセン

高性能 *n* 型有機半導体の開発を目的として、イソキナクリドン誘導体および、含窒素ジベンゾ [*a,h*] アントラセンを合成し、その性質を評価した。

キナクリドンやイソキナクリドンは顔料として知られており、水素結合に由来する強い分子間相互作用を有する³⁾。イソキナクリドン骨格に窒素原子を導入してピリジン環を構築することで、強い分子間相互作用をもつ *n* 型有機半導体が開発できる。また、得られる化合物は、含窒素ペンタセン前駆体として魅力的である。そこで、イソキナクリドン誘導体 **10a, b** の合成と性質解明を行った。

最初に、化合物 **11** と 4-アルキルアニリンの求核置換反応により **12a, b** を合成した (図 6)。**12a, b** を無水リン酸中で加熱することで分子内環化反応が進行し、目的とする **10a, b** を高収率で合成した。強い分子間相互作用のため、**10a, b** の有機溶媒に対する溶解度は極めて低かった。そこで、**10a, b** を濃硫酸に溶解させ、室温で紫外可視吸収スペクトルを測定した。その結果、**10a, b** は 320 nm, 470 nm 付近に極大をもつ二つの吸収帯をそれぞれもつことがわかった。

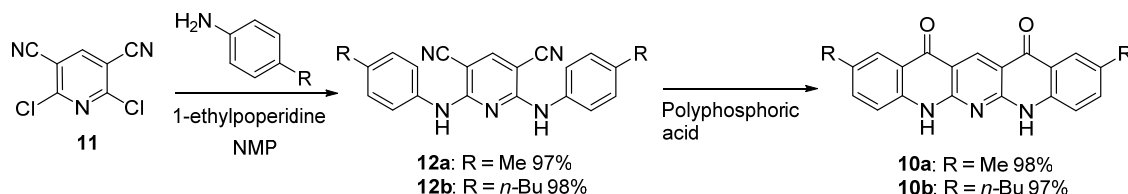


図 6. 化合物 **10a, b** の合成

湾曲型構造を有するペンタセン誘導体には、直線型構造をもつ異性体では見られない特異な性質の発現や、有機溶媒に対する高い溶解度が期待できる。そこで、先に述べた C=N 結合で二つの芳香環を架橋する縮合多環骨格構築法を応用して、含窒素ジベンゾ [*a,h*] アントラセン **13** を合成した。最初に、化合物 **14** のシアノ基に対するグリニャール試薬の求核付加反応によりイミン **15** を合成した。銅触媒を用いてイミン **15** を酸化環化反応させることで、**13** を合成することに成功した (図 7)。

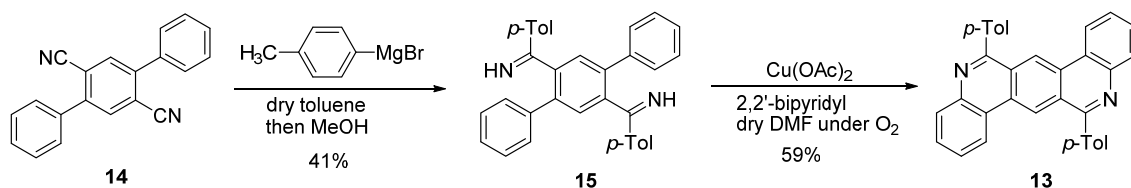
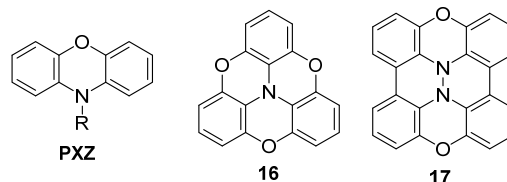


図 7. 化合物 **13** の合成

(3) フェノキサジン二量体

トリオキシトリフェニルアミン **16** は高い電子ドナー性を有し、安定なラジカルカチオンを単離できる⁴⁾。また、**16** はお椀型構造をしているが、そのラジカルカチオンは平面構造をしている。一電子酸化に伴い平面構造へと構造変化する化学種は報告例が少なく興味深い。同様の特性を期待して、2 つのフェノキサジン (PXZ) が三点連結したフェノキサジン二量体 **17** を設計した。

17 の合成は、図 8 の合成経路で行った。電気化学的測定の結果より、**17** が低い酸化電位 (-0.20 V vs. Fc/Fc⁺ THF 中) をもつことを明らかにした。また、X 線結晶構造解析の結果より、**17** では 2 つの PXZ 環は折れ曲がり構造をしていることを明らかにした (図 9)。分子軌道の考察から **17** を酸化することにより PXZ の窒素周りの結合は短くなると考えられる。理論計算を行ったところ、**17** のラジカルカチオンは平面構造をとることが示唆された。そこで、**17** とトリス (*p*-ブロモフェニルアミニウム) 塩を反応させることで **17**^{•+}•SbF₆⁻ を合成した。X 線結晶構造解析を行い、**17**^{•+} が平面構造をもち、分子間において van der Waals 半径の和以内の接触を有する一次元鎖を形成することを明らかにした (図 9)。また、吸収スペクトルから、**17**^{•+}•SbF₆⁻



が高い安定性を示すことを明らかにした。

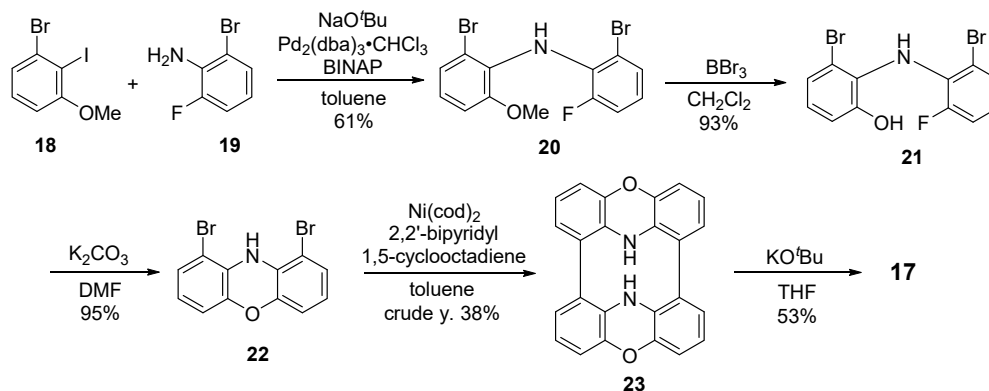


図 8. BPXZ の合成

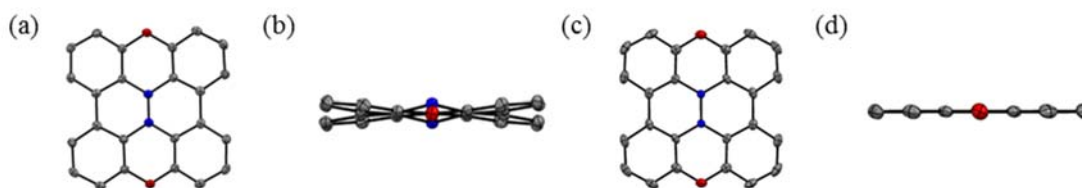


図 9. (a), (b) **17**、(c), (d) $\text{17}^{\bullet+} \cdot \text{SbF}_6^-$ の構造 (ORTEP 図)。水素原子と対アニオンは省略した。

(4) ジオキサペンタセン

キノイド型共役系には可逆な酸化還元挙動や強い強度の可視部吸収など有機電子材料として魅力的な性質が期待できる。先に、縮合多環骨格内に安定なオルトキノジメタン (OQM) 骨格をもつ **24** を報告している⁹⁾。本研究では、**24** の異性体であるパラキノジメタン (PQM) 骨格をもつペンタセン類縁体 **25** を合成し、その性質を **24** と比較した。

X 線構造解析の結果、**24** はメシチル基どうしの立体障害のためねじれた構造をしているが、**25** は平面構造をしていた (図 10)。このような構造の違いにもかかわらず、明確な結合交替が両方の分子に観測された。この結果は、**24**、**25** がキノイド構造をもつことを示している。結合交替の程度は **25** は **24** の約半分であり、電子の非局在化の程度は **25** のほうが大きいことを示している。また、**24** は幅広い可視部吸収を示したが **25** は鋭い吸収を 400~550 nm に示した。二つの可逆な酸化波が **24** (+0.07, +0.42 V vs Fc/Fc^+) と **25** (+0.14, +0.69 V) に観測されたことから、これらの分子が優れたドナーであり安定なカチオン種を生成することが示唆された。

ラジカルカチオン塩 $\text{24}^{\bullet+} \cdot \text{SbF}_6^-$ と $\text{25}^{\bullet+} \cdot \text{SbF}_6^-$ を化学酸化により合成し、単離に成功した。 $\text{24}^{\bullet+} \cdot \text{SbF}_6^-$ の ESR スペクトルは OQM 骨格の二つの等価な水素に由来する分裂をもつ三重線を示した。一方、 $\text{25}^{\bullet+} \cdot \text{SbF}_6^-$ の ESR スペクトルは PQM 骨格の二つの等価な水素に加えて二組の水素と臭素原子に由来する分裂をもつ多重線を示した。これらの結果より、 $\text{24}^{\bullet+} \cdot \text{SbF}_6^-$ では不對電子が OQM 部位に局在化しており、 $\text{25}^{\bullet+} \cdot \text{SbF}_6^-$ の不對電子は分子全体に非局在化していることを明らかにした。

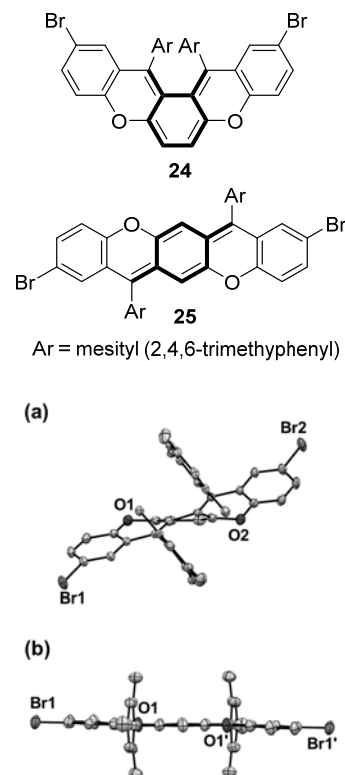


図 10. (a) **24**、(b) **25** の構造 (ORTEP 図)。水素原子は省略した。

【参考文献】

1. M. Winkler, K. N. Houk *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1805–1815.
2. S. Suzuki, A. Nagata, M. Kuratsu, M. Kozaki, R. Tanaka, D. Shiomi, K. Sugisaki, K. Toyota, K. Sato, T. Takui, K. Okada, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3193–3197.
3. S. S. Labana, L. L. Labana, *Chem. Rev.* **1967**, *67*, 1, 1–18
4. M. Kuratsu, M. Kozaki, K. Okada, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4056–4058.
5. C. Sato, S. Suzuki, M. Kozaki, K. Okada, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 1052–1055.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計17件（うち査読付論文 17件／うち国際共著 3件／うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Tahara Takuma, Suzuki Shuichi, Kozaki Masatoshi, Nishinaga Tohru, Okada Keiji	4. 巻 91
2. 論文標題 Chemical Stability of the 5-Mesityl-5'-(nitronyl nitroxide)-2,2':5',2''-ter(3,4-ethylenedioxythiophene) Radical Cation	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1193 ~ 1195
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20180078	査読の有無 有
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	国際共著 -
1. 著者名 Akisada Mami, Kimura Ryo, Tachi Yoshimitsu, Suzuki Shuichi, Okada Keiji, Kozaki Masatoshi	4. 巻 83
2. 論文標題 Ligand-Binding Ability of a Porphyrin Core in a Dendrimer with Rigid Branched Terminal Components	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 9631 ~ 9640
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.8b00932	査読の有無 有
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	国際共著 -
1. 著者名 Sato Chihiro, Suzuki Shuichi, Okada Keiji, Kozaki Masatoshi	4. 巻 13
2. 論文標題 Preparation and Properties of a Polycyclic p-Quinodimethane with Two Oxygen Bridges and its Radical Cation in Comparison with the Isomeric o-Quinodimethane	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 3729 ~ 3736
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.201801269	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Tsujiimoto Haruki, Suzuki Shuichi, Kozaki Masatoshi, Shiomi Daisuke, Sato Kazunobu, Takui Takeji, Okada Keiji	4. 巻 14
2. 論文標題 Synthesis and Magnetic Properties of (Pyrrolidin-1-oxyl)-(Nitronyl Nitroxide)/(Iminonitroxide)-Dyads	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 1801 ~ 1806
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.201801615	査読の有無 有
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	国際共著 -

1. 著者名 Omura Yuta, Tachi Yoshimitsu, Okada Keiji, Kozaki Masatoshi	4. 巻 84
2. 論文標題 Synthesis and Properties of Nitrogen-Containing Pyrenes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 2032 ~ 2038
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.8b02962	査読の有無 有
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	国際共著 -

1. 著者名 Zaier Rania, Hajaji Said, Kozaki Masatoshi, Ayachi Sahbi	4. 巻 91
2. 論文標題 DFT and TD-DFT studies on the electronic and optical properties of linear π -conjugated cyclopentadithiophene (CPDT) dimer for efficient blue OLED	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Optical Materials	6. 最初と最後の頁 108 ~ 114
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.optmat.2019.03.013	査読の有無 有
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	国際共著 該当する

1. 著者名 Tahara Takuma, Suzuki Shuichi, Kozaki Masatoshi, Shiomi Daisuke, Sugisaki Kenji, Sato Kazunobu, Takui Takeji, Miyake Yota, Hosokoshi Yuko, Nojiri Hiroyuki, Okada Keiji	4. 巻 25
2. 論文標題 Triplet Diradical Cation Salts Consisting of the Phenothiazine Radical Cation and a Nitronyl Nitroxide	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry A European Journal	6. 最初と最後の頁 7201 ~ 7209
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201900513	査読の有無 有
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	国際共著 -

1. 著者名 Haraguchi Makoto, Tretyakov Evgeny, Gritsan Nina, Romanenko Galina, Gorbunov Dmitry, Bogomyakov Artem, Maryunina Kseniya, Suzuki Shuichi, Kozaki Masatoshi, Shiomi Daisuke, Sato Kazunobu, Takui Takeji, Nishihara Sadafumi, Inoue Katsuya, Okada Keiji	4. 巻 12
2. 論文標題 (Azulene-1,3-diyl)-bis(nitronyl nitroxide) and (Azulene-1,3-diyl)-bis(iminonitroxide) and Their Copper Complexes	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chemistry An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 2929 ~ 2941
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.201701085	査読の有無 有
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	国際共著 該当する

1. 著者名 Kimura Ryo, Suzuki Shuichi, Okada Keiji, Kozaki Masatoshi	4. 巻 13
2. 論文標題 Chemical Stimulus-responsive Folding and Unfolding of a Dendrimeric Assembly	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chemistry An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 35 ~ 40
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.201701487	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Tanimoto Ryu, Yamada Kiyomi, Suzuki Shuichi, Kozaki Masatoshi, Okada Keiji	4. 巻 2018
2. 論文標題 Group 11 Metal Complexes Coordinated by the (Nitronyl Nitroxide)-2-ide Radical Anion: Facile Oxidation of Stable Radicals Controlled by Metal-Carbon Bonds in Radical-Metalloids	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 European Journal of Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 1198 ~ 1203
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejic.201800038	査読の有無 有
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	国際共著 -

1. 著者名 Yamada Kiyomi, Zhang Xun, Tanimoto Ryu, Suzuki Shuichi, Kozaki Masatoshi, Tanaka Rika, Okada Keiji	4. 巻 91
2. 論文標題 Radical Metalloids with N-Heterocyclic Carbene and Phenanthroline Ligands: Synthesis, Properties, and Cross-Coupling Reaction of [(Nitronyl Nitroxide)-2-ido]metal Complexes with Aryl Halides	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1150 ~ 1157
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20180033	査読の有無 有
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	国際共著 -

1. 著者名 Yoshida Kohei, Suzuki Shuichi, Kozaki Masatoshi, Okada Keiji	4. 巻 92
2. 論文標題 Structures and Electronic Properties of Diisopropylaminoborane Substituted with Highly Electron-Rich π -Conjugated Systems and Their Oxidized States	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1902 ~ 1909
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20190199	査読の有無 有
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	国際共著 -

1. 著者名 Yoshino Harukazu, Hasegawa Akifumi, Kuroda Natsuki, Ishikawa Manabu, Tanaka Rika, Kozaki Masatoshi, Nakano Yoshiaki, Otsuka Akihiro, Yamochi Hideki	4. 巻 88
2. 論文標題 Disorder-Enhanced Dimensionless Thermoelectric Figure of Merit zT of Non-stoichiometric Organic Conductor (TTT)2I3+ ($\delta < 0.1$)	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 104708 ~ 104708
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.88.104708	査読の有無 有
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	国際共著 -

1. 著者名 Miura Tomoaki, Miyaji Kio, Horikoshi Takafumi, Suzuki Shuichi, Kozaki Masatoshi, Okada Keiji, Ikoma Tadaaki	4. 巻 151
2. 論文標題 Spin-dependent electron transfer dynamics in a platinum-complex-donor-acceptor triad studied by transient-absorption detected magnetic field effect	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 234306 ~ 234306
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5127940	査読の有無 有
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	国際共著 -

1. 著者名 Nishimura Tomoaki, Sasaki Yoshito, Tachi Yoshimitsu, Suzuki Shuichi, Okada Keiji, Kozaki Masatoshi	4. 巻 15
2. 論文標題 Inhibition of Ligand Binding Ability of Three Porphyrins by an Organic Effector	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 594 ~ 600
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.201901711	査読の有無 有
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	国際共著 -

1. 著者名 Nagata Atsuki, Hiraoka Shinsuke, Suzuki Shuichi, Kozaki Masatoshi, Shiomi Daisuke, Sato Kazunobu, Takui Takeji, Tanaka Rika, Okada Keiji	4. 巻 26
2. 論文標題 Redox Induced Modulation of Exchange Interaction in a High Spin Ground State Diradical/Triradical System	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry A European Journal	6. 最初と最後の頁 3166 ~ 3172
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201905465	査読の有無 有
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	国際共著 -

1. 著者名 Rania Zaier, Said Hajaji, Masatoshi Kozaki and Sahbi Ayachi	4. 巻 10
2. 論文標題 Designing New Small Molecules from Cyclopentadithiophene (CPDT) Derivatives for Highly Efficient Blue Emitters in OLEDs: DFT Computational Modeling	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Mater. Environ. Sci.	6. 最初と最後の頁 195-207
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

[学会発表] 計35件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 15件)

1. 発表者名 含窒素ピレン類の合成と性質
2. 発表標題 大村祐太、館祥光、岡田恵次、小寄正敏
3. 学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小寄正敏、西岡沙織、木村僚、秋定真弥、館祥光、鈴木修一、岡田恵次
2. 発表標題 dendritic 多量体の合成、高次構造、性質
3. 学会等名 第12回有機 電子系シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大村祐太、館祥光、岡田恵次、小寄正敏
2. 発表標題 含窒素ピレン類の短段階合成と物性
3. 学会等名 第12回有機 電子系シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 宮前嵩之、原口誠、鈴木修一、舘祥光、岡田恵次、小寺正敏
2. 発表標題 三点連結型フェノキサジン二量体の合成と性質
3. 学会等名 第12回有機電子系シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 西村知晃、佐々木義人、舘祥光、岡田恵次、小寺正敏
2. 発表標題 分子刺激応答性亜鉛ポルフィリンレセプターの機能制御
3. 学会等名 第12回有機電子系シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 横山直希、岡田恵次、小寺正敏
2. 発表標題 トリオキシトリフェニルアミンのモノイミノ類似体の合成と性質
3. 学会等名 第99回日本化学会春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yasunari Kamada, Masatoshi Kozaki, Yoshimitsu Tachi
2. 発表標題 Synthesis and Properties of Dinuclear Copper Complex with Unsymmetric Coordination Environment
3. 学会等名 第99回日本化学会春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Chihiro Hori, Masatoshi Kozaki, Yoshimitsu Tachi
2. 発表標題 Synthesis and properties of isoquinacridone derivatives with pyridine rings
3. 学会等名 第99回日本化学会春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuta Omura, Yoshimitsu Tachi, Keiji Okada, Masatoshi Kozaki
2. 発表標題 Short Step Syntheses and Properties of Nitrogen-Containing Pyrenes
3. 学会等名 10th OCARINA International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yasunari Kamada, Masatoshi Kozaki, Yoshimitsu Tachi
2. 発表標題 Synthesis and Properties of Unsymmetrical Dinuclear Copper Complex
3. 学会等名 10th OCARINA International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tomoaki Nishimura, Yoshito Sasaki, Yoshimitsu Tachi, Keiji Okada, Masatoshi Kozaki
2. 発表標題 Regulation of catalytic activity of N-methylpyrrolidine by the stimulus-responsible zinc porphyrin receptor
3. 学会等名 10th OCARINA International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takayuki Miyamae, Makoto Haraguchi, Yoshimitsu Tachi, Masatoshi Kozaki, Keiji Okada
2. 発表標題 Synthesis and Properties of Condensed Phenoxazine Dimer
3. 学会等名 10th OCARINA International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Naoki Yokoyama, Nabuaki Tanaka, Masatoshi Kozaki, Daisuke Shiomi, Kazunobu Sato, Takeji Takui, Keiji Okada
2. 発表標題 Syntheses and Properties of Ortho-bridged Triphenylamines by Two Oxygens and Sulfur or Nitrogen Atoms
3. 学会等名 10th OCARINA International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鎌田泰成、小寺正敏、館祥光
2. 発表標題 非対称型活性酸素種を活用した触媒開発を目的とする二核銅錯体の合成
3. 学会等名 第8回CSJ化学フェスタ2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小寺正敏
2. 発表標題 ポルフィリン - 軸配位子結合のアロステリック制御
3. 学会等名 錯体化学若手の会 第56回近畿支部勉強会 (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小寺正敏, 木村僚, 秋定真弥, 鈴木修一, 岡田恵次
2. 発表標題 共役鎖内包型 dendrimer-三量体の高次構造変化
3. 学会等名 第27回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 西村知晃, 佐々木義人, 館祥光, 岡田恵次, 小寺正敏
2. 発表標題 かさ高い遮蔽部を持つ亜鉛ポルフィリンレセプターの分子刺激応答性
3. 学会等名 第27回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 大村祐太, 館祥光, 岡田恵次, 小寺正敏
2. 発表標題 トリアザピレン誘導体の合成と性質
3. 学会等名 第27回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 吉野治一, 長谷川祥史, 黒田菜月, 田中里佳, 小寺正敏
2. 発表標題 擬一次元有機伝導体 (TTT)2I3+ ($\kappa < 0.1$) の熱電性能指数の試料依存性
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Miyamae, M. Haraguchi, S. Suzuki, Y. Tachi, M. Kozaki, and K. Okada
2. 発表標題 Synthesis and Properties of 1,1',9,9',10,10'-biphenoxazine
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 N. Yokoyama, N. Tanaka, S. Suzuki, M. Kozaki, D. Shioni, K. Sato, T. Takui, and K. Okada
2. 発表標題 Synthesis and Properties of Trioxytriphenylamine Monothio- and Monoimino- Analogues
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 下出健人, 鈴木修一, 小嶋正敏, 岡田恵次
2. 発表標題 可溶性ビス(トリオキシトリフェニルアミン)誘導体の合成と性質
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 H. Yoshino, A. Hasegawa, N. Kuroda, R. Tanaka, and M. Kozaki
2. 発表標題 Thermoelectric Figure of Merit ZT of Quasi-One-Dimensional Organic Conductor (TTT)2I3 (TTT = tetrathiatetracene)
3. 学会等名 The 12th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM2017) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1 . 発表者名 K. Okada, S. Kira, S. Suzuki, K. Sato, T. Takui, and M. Kozaki
2 . 発表標題 Polynuclear [(Nitronyl nitroxide)-2-ide](arylphosphine)gold(I) Complexes
3 . 学会等名 The 11th Japanese-Russian International Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices (招待講演) (国際学会)
4 . 発表年 2017年

1 . 発表者名 K. Yoshida, T. Wada, S. Suzuki, M. Kozaki, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, Y. Miyata, Y. Hosokoshi, and K. Okada
2 . 発表標題 Structure and Magnetic Properties of Triangular Iminonitroxide-gold(I) Complex
3 . 学会等名 The 11th Japanese-Russian International Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices (国際学会)
4 . 発表年 2017年

1 . 発表者名 S. Suzuki, N. Tanaka, M. Kozaki, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, and K. Okada
2 . 発表標題 Synthesis and Properties of Trioxytriphenylamine Dimers
3 . 学会等名 -System Figuration German-Japanese Workshop (国際学会)
4 . 発表年 2017年

1 . 発表者名 K. Yamada, S. Suzuki, M. Kozaki, and K. Okada
2 . 発表標題 Synthesis, Properties, and Reactivities of (Nitronyl Nitroxide-2-ide)Copper Complex Bearing Phenanthroline ligand
3 . 学会等名 The 9th OCARINA International Meeting, Joint mini-symposiums on Structural Biology and Catalysis (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 K. Shimode, S. Suzuki, M. Kozaki, and K. Okada
2 . 発表標題 Synthesis of Soluble Bis(trioxytriphenylamine) Derivatives
3 . 学会等名 The 9th OCARINA International Meeting, Joint mini-symposiums on Structural Biology and Catalysis (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 Y. Omura, Y. Tachi, K. Okada, and M. Kozaki
2 . 発表標題 The Short Step Synthesis and Properties of Triazapyrene Derivatives
3 . 学会等名 The 9th OCARINA International Meeting, Joint mini-symposiums on Structural Biology and Catalysis (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 T. Nishimura, Y. Sasaki, Y. Tachi, K. Okada, and M. Kozaki
2 . 発表標題 Allosteric effect of a zinc porphyrin receptor with sterically bulky shielding unit
3 . 学会等名 The 9th OCARINA International Meeting, Joint mini-symposiums on Structural Biology and Catalysis (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 C. Okamoto, Y. Tachi, S. Suzuki, K. Okada, and M. Kozaki
2 . 発表標題 The Allosteric Receptor Containing a Zn-porphyrin and a Recognition Site for a Photo-responsive Stimulus Molecule
3 . 学会等名 The 9th OCARINA International Meeting, Joint mini-symposiums on Structural Biology and Catalysis (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Kozaki, Y. Omura, Y. Tachi, and K. Okada
2. 発表標題 Short-step Syntheses and Photophysical Properties of Nitrogen-Containing Pyrenes
3. 学会等名 The 6th Awaji International Workshop on “Electron Spin Science & Technology: Biological and Materials Science Oriented Applications” (6th AWEST 2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 和田拓巳、岡本直也、館祥光、小寄正敏
2. 発表標題 三重項励起エネルギー勾配を持つ dendrimer の合成
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 政二康文、小寄正敏、館祥光
2. 発表標題 芳香環が縮環したジアザピレン誘導体の合成と性質
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 前田航佑、小寄正敏、館祥光
2. 発表標題 ジケトピペラジン骨格を含む複素環式芳香族化合物の合成と性質
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

大阪市立大学 理学研究科物質分子系専攻 物性有機化学研究室の研究概要
<http://www.sci.osaka-cu.ac.jp/chem/phyorg/POCweb/research.html>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	岡田 恵次 (OKADA KEIJI) (50152301)	大阪市立大学・複合先端研究機構・特別研究員 (24402)	