

令和 2 年 6 月 29 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H04869

研究課題名(和文) 硫黄の特性を生かした光・電子機能性 電子系の創製と機能開拓

研究課題名(英文) Exploration of pi-electron systems with optoelectronic functions based on the characteristics of sulfur

研究代表者

深澤 愛子 (Fukazawa, Aiko)

京都大学・高等研究院・教授

研究者番号：70432234

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、光・電子機能性 電子系の分子設計に対して新たな硫黄の使い方を提案することに取り組んだ。独自の分子設計に基づき、(1)チオフェンの低い芳香族性を生かした高反応性 電子系の安定化、(2)チオエステルを基本とする新奇電子受容性 電子系の創製、(3)n- 相互作用の抑制に基づく非電子供与性の可溶性置換基の創製を達成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

学術的な観点での本研究の最大の特色および独創的な点は、硫黄の特徴を様々な角度から引き出すための分子設計にある。従来の機能性有機材料における硫黄の使い方は、n- 相互作用の利用による電子供与性 電子系の創製である。一方、本研究では、n- 相互作用の本質的な弱さや硫黄の誘起効果に着目した相補的な分子設計により硫黄の潜在的な特徴を多角的に引き出すことに成功したものであり、典型元素化学、構造有機化学、機能物質科学分野に基礎的かつ新たな知見を与えたと位置付けられる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we proposed new concepts for the use of sulfur for the molecular design of  $\pi$ -electron systems that exhibits attractive optical and electronic functions. The major findings are summarized as follows: (1) stabilization of highly reactive  $\pi$ -electron systems by taking advantage of the weak aromaticity of thiophene, (2) development of novel electron-accepting  $\pi$ -electron systems based on thioesters, and (3) exploring of solubilizing substituents without electron-donating character based on the suppression of n- interactions.

研究分野：有機化学

キーワード：電子系 典型元素 硫黄 反芳香族 有機半導体 近赤外蛍光

## 1. 研究開始当初の背景

$\pi$  共役系は有機化合物の光・電子機能を追求する上で必要不可欠な存在である。真に優れた物性をもつ新たな  $\pi$  共役系の創出は、基礎学術としての重要性はもとより、次世代エレクトロニクスや光技術の飛躍的な発展に直結する可能性をもつことから、世界中で熾烈な研究競争が繰り広げられている。中でも近年有力視されているのが、B, Si, P, S などの典型元素を鍵とするアプローチである。 $\pi$  電子系と典型元素を適切に組みあわせることで、C, N, O を基盤とする従来の有機化合物では実現困難な物性が実現できる。海外では Jäkle (米), Piers, Wang, Baumgartner (カナダ), Manners (英), Bäuerle, Marder (独) らなど、また国内では瀧宮 (理研), 阿蘇 (阪大), 山口 (名大), 松尾 (近大), 畠山 (関大) らなど強力な研究グループが独創的な研究を展開している。しかし、実際に用いられている分子系を例に見ても、優れた性能を発揮する分子は依然限られているのが現状である。元素の特性を真に有用な機能性材料に結びつけるためには、新たな発想に基づく分子設計概念の案出が必須である。

申請者はこれまで、リン、硫黄などの第3周期元素の特性に着目した分子設計と、その効率的合成のための新反応開発の双方向からのアプローチにより数々の新たな  $\pi$  電子系を開発し、当該分野の発展に貢献してきた。一連の研究を通して、リンや硫黄を含む  $\pi$  電子系の適切な設計により、従来の  $\pi$  電子系を上回る熱安定性や光安定性をもつ分子系が可能となることを明らかにし、典型元素を基盤とする機能性材料の化学に新たな方向性を示してきた (*Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 2015 など)。また、独自の反応開発を基にチオフェン縮環部位をもつ多彩な  $\pi$  電子系を合成し、これらが共通して高い熱安定性を示すとともに、チオフェンの芳香族性の低さを反映した特徴的な物性を示すことに気づいた。さらに、オリゴチオフェン誘導体の酸化によりチオエステル部位をもつ新たな色素の合成に成功し、対応する酸素類縁体 (ペックマン色素) と比較しても高い電子受容性をもつことを見出した (*Chem. Commun.* 2013)。以上の成果をさらなる分子設計への上位概念化という観点で見ると「芳香族性の低いチオフェンによる  $\pi$  電子系の電子構造制御」電子受容性ユニットとしての硫黄官能基の有用性」と捉えることができ、チオフェンや TTF に代表される従来の電子供与性の  $\pi$  電子系の化学とは異なる視点で含硫黄  $\pi$  電子系の化学を大きく発展させられるのではないかと考え、本研究の着想に至った。

## 2. 研究の目的

本研究では、有機エレクトロニクスや光技術に飛躍的な発展をもたらす機能性分子の創出を究極の目標に設定し、機能性  $\pi$  電子系の分子設計に対して新たな「硫黄の使い方」の提案を基盤とする物質創製に取り組んだ。チオフェンや TTF を始めとする含硫黄  $\pi$  電子系は優れた物性と高い熱・化学的安定性をあわせもち、p 型有機半導体や分子性導体の化学において既に中心的な役割を果たしている。一方で、これらの研究を硫黄の使い方という観点で俯瞰すると、硫黄の非共有電子対と  $\pi$  電子系との軌道相互作用 ( $n-\pi$  相互作用) に基づく分子設計に限定されている。一方、有機硫黄化学の長い歴史の中ではそれ以外の様々な性質が明らかにされている。これらを生かした  $\pi$  電子系の新分子設計を提案により、機能性  $\pi$  電子系化学に大きな発展をもたらすことができると考えた。このような考えのもと本研究では、含硫黄  $\pi$  電子系の  $n-\pi$  相互作用に着目した逆転の発想により、(1) チオフェン環の芳香族性の低さを生かした、高反応性  $\pi$  共役炭化水素の安定化の手法、(2) チオエステルの弱い  $n-\pi$  相互作用を生かした電子受容性  $\pi$  電子系の創製、(3)  $n-\pi$  相互作用の抑制に基づく高汎用性置換基の創製、の3つのアプローチから特徴的な電子構造、物性をもつ分子系の構築および機能開拓に取り組んだ。

## 3. 研究の方法

### (1) チオフェン環の芳香族性の低さを生かした高反応性 $\pi$ 共役炭化水素の安定化

チオフェンは、 $n-\pi$  相互作用に起因して  $6\pi$  芳香族性を示すが、その割合はベンゼンと比較して圧倒的に低いため、 $\pi$  電子系に縮環させた場合にも母体の  $\pi$  電子系の共鳴構造への摂動は小さく、本来の性質を残したまま熱力学的安定化を行うことができる。本研究ではこの考えに基づき、反芳香族化合物などの高反応性  $\pi$  共役炭化水素にチオフェン縮環部位を導入した化合物を合成し、その基礎物性の評価に取り組んだ。また、かさ高い置換基を用いずに高反応性  $\pi$  電子系を安定化できるという利点を生かし、これらの  $\pi$  電子系の分子間相互作用に関して詳細に検討し、会合体形成に基づく特徴的な光物性の開拓や半導体機能の発現の可能性について検証した。

### (2) チオエステルの弱い $n-\pi$ 相互作用を生かした電子受容性 $\pi$ 電子系の創製

チオエステルは、エステルやアミドに比べて高い電子求引性をもつ。硫黄の原子半径の大きさに基づく結合角歪みに加え、第3周期の硫黄の  $n$  軌道とカルボニル基の  $\pi^*$  軌道の相互作用が軌道サイズのミスマッチにより効果的でないことに起因する。この特徴を電子受容性  $\pi$  電

子系の分子設計へ広く応用することを目指し、発光性材料や n 型有機半導体の基本骨格としての有用性を追求した。

### (3) n- $\pi$ 相互作用の抑制に基づく高汎用性置換基の創製

$\pi$  電子材料において、溶解性の確保や分子配列制御における置換基の果たす役割は大きい。この目的で現在最も広く用いられているのはアルキル基であるが、その電子供与性に起因して軌道準位が顕著に上昇するうえに、置換基が溶解性や分子配向に及ぼす影響の予測は極めて困難である。これに対して、硫黄の電気陰性度は炭素と同程度であり、誘起効果のみを考慮すると電子供与基として機能しないという考えのもと、硫黄官能基を大きく捻れた中員環に組み込むことで、電子供与性の起源である n- $\pi$  相互作用を抑え、 $\pi$  電子系の電子構造に摂動を及ぼさない新たな可溶性置換基の開発に取り組んだ。その一つの用途として、塗布するだけで製膜可能な実用的な有機半導体の開発についても検討した。

## 4. 研究成果

### (1) チオフェン環の芳香族性の低さを生かした高反応性 $\pi$ 共役炭化水素の安定化

かさ高い置換基をもたない種々のジチエノ[a,e]ペンタレンを合成し、得られた化合物の X 線結晶構造解析および理論計算を行った結果、チエノ[a,e]ペンタレンジベンゾペンタレンと比較して顕著に高い反芳香族性をもつことがわかった。一方で、熱重量分析の結果、例えば n-ヘキシル基をもつジチエノペンタレンの 5% 重量損失温度は 237 °C であり、かさ高い置換基を導入せずともチオフェン縮環部位の導入により十分な熱力学的安定化が可能であることが示された。

次に、密な集積構造を形成する反芳香族分子の探索と機能開拓を目指し、種々の側鎖をもつ誘導体の合成および構造解析に取り組んだ。その結果、いずれの誘導体も edge-to-face 型の充填構造、またはずれた積層構造を形成することが明らかとなり、強力な反芳香族性をもつ  $\pi$  電子系が必ずしも face-to-face 型の積層様式を好んで形成するとは限らないことがわかった。種々の側鎖をもつチオフェン縮環ペンタレンの系統的な合成および構造解析を通して、反芳香族分子どうしが積層により芳香族性を発現するという事象（三次元芳香族性）のエネルギー論に対して、重要な示唆を与えたといえる。

一方、側鎖のチエニル基に親水性のテトラエチレングリコール部位をもつジチエノペンタレンはエタノールをはじめとするアルコール溶液中で特徴的なサーモクロミズムを示し、冷却時に吸収スペクトルの顕著な長波長シフトと吸光係数の増大を伴うことを見出した。各種スペクトル測定および理論計算により、冷却に伴いジチエノペンタレンがずれた積層構造を形成していることが示唆され、ジチエノペンタレンが分子間で強い励起子相互作用が発現していることが示された。かさ高い置換基を用いずに安定化が可能であるという本アプローチの優位性を示す結果であるといえる。

### (2) チオラク톤を基本骨格とする機能性有機色素の創製

ジチエニルエテンをチオエステルで架橋した構造をもつ  $\pi$  電子系の合成法を確立し、これらが優れた蛍光特性と高い電子受容性をもつことを明らかにした。特に、得られた化合物群の中でも、両末端に電子供与性のトリフェニルアミンやジチエノシロール部位をもつ誘導体や、狭い HOMO-LUMO ギャップをもつジチエニルチアゾロチアゾールをもつ誘導体は、近赤外領域に強い光吸収および蛍光を示し、これらが近赤外発光性有機化合物としては比較的高い蛍光量子収率を示すことを見出した。

### (3) 硫黄を含む中員環を用いた可溶性置換基の開発

硫黄を含む中員環を用いた可溶性置換基の開発と塗布型有機半導体への応用

オレフィンメタセシスを鍵とする中員環形成および続く水添により、鍵となるチアシクロノネン (TN) 縮環チオフェンの効率的な合成に成功した。この置換基の設計の proof-of-concept のための化合物群として、TN を両末端にもつ種々の鎖長のオリゴチオフェンを合成し、電気化学特性に及ぼす末端基の効果について検討した。得られた TN 縮環オリゴチオフェンはいずれも有機溶媒に十分な溶解性をもち、溶液法による成膜が可能であることが示された。また、量子化学計算および電気化学測定により、TN は母骨格の軌道準位に摂動を及ぼさずことなく電気化学的安定性や溶解性を付与できる優れた置換基であることを示した。一連の誘導体の中でも、TN 縮環クオーターチオフェンおよびセキシチオフェンは優れた結晶性をもち、X 線構造解析の結果、herringbone 様のパッキング構造を形成することを見出した。中でも高い電荷移動度が期待できるセキシチオフェンを用い、塗布型有機 FET 素子への応用を検討した結果、比較的優れた p 型 FET 特性を示すことがわかった（キャリア移動度  $\mu = 0.15 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、閾値電圧  $V_{th} = -23 \text{ V}$ ）。この特性は、塗布法により作成したオリゴチオフェン誘導体の FET 素子としては最高水準の値である。さらに、この化合物を半導体層に用いた FET 素子は大気下でも高い安定性をもつという重要な知見を得た。これは、対応するアルキル置換オリゴチオフェンの FET 素子が大気下では速やかに劣化するのとは対照的な結果である。アルキル基の電子供与性が HOMO 準位を上昇させるのに対して TN がほとんど電子効果を及ぼさないことに起因すると考えられ、本分子設計の優

位性を実験的に支持する結果であるといえる (*Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 11503.) .

硫黄を含む中員環の酸化を鍵とする  $\pi$  電子系の電子構造修飾と機能開拓

上述で開発した TN の構造特性や電子構造のチューニングを目的に、環内の硫黄の酸化 に取り組み、TN は従来のスルフィド類と同様に酸化剤の選択に応じてスルホキシドやスルホンに変換できることが確認できた。さらに、光学活性シッフ塩基を配位子に用い、VO(acac)<sub>2</sub> を酸化剤として用いることで、光学活性スルホキシドが得られることを見出した。さらに、この不斉酸化は動的速度論分割を伴って進行しており、9 員環の反転によるラセミ化の障壁が比較的低いことに起因していることを見出した。この不斉酸化反応は、種々の 電子系の末端に導入した TN に対しても適用可能であり、合成の終盤で 電子系上の置換基に対してキラリティを導入するための有用な方法になると期待できる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Fukazawa Aiko, Toda Yusuke, Hayakawa Masahiro, Sekioka Anna, Ishii Hiroyuki, Okamoto Toshihiro, Takeya Jun, Hijikata Yuh, Yamaguchi Shigehiro	4. 巻 24
2. 論文標題 End-Capping -Conjugated Systems with Medium-Sized Sulfur-Containing Rings: A Route Towards Solution-Processable Air-Stable Semiconductors	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 11503 ~ 11510
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201802656	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 Kengo Asai, Aiko Fukazawa, Shigehiro Yamaguchi	4. 巻 56
2. 論文標題 A New Infrared Dye that Undergoes Multiple Interconversions through Acid-Base Equilibria and Reversible Redox Processes	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 6848-6852
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201702140	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 -

〔学会発表〕 計26件（うち招待講演 13件 / うち国際学会 7件）

1. 発表者名 深澤愛子
2. 発表標題 硫黄の特性を生かした 電子系の新展開
3. 学会等名 大阪府立大学 有機化学研究会 (白鷺セミナー) 第86回講演会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 深澤愛子
2. 発表標題 第3周期典型元素の特性を生かした新奇 電子系の創製と機能開拓
3. 学会等名 万有札幌シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Junichi Usuba, Aiko Fukazawa, and Shigehiro Yamaguchi
2. 発表標題 Synthesis, Structures and Properties of Dithieno[a,e]pentalenes without Bulky Substituents
3. 学会等名 The 18th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-18)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Aiko Fukazawa
2. 発表標題 Exploration of Sulfur-Containing $\pi$ -Electron Systems toward Unusual Yet Stable Functional Materials
3. 学会等名 The 2nd JGP Chem&ChemEn International Workshop "Sustainability-Oriented Organic Synthesis" (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 早川雅大, 深澤愛子, 山口茂弘
2. 発表標題 硫黄を含む中員環の不斉酸化を利用した $\pi$ 電子系の構造修飾
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 Aiko Fukazawa
2. 発表標題 Exploration of Novel $\pi$ -Electron Systems toward Unusual Yet Stable Functional Materials
3. 学会等名 18th Asian Chemical Congress (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Aiko Fukazawa
2. 発表標題 Renaissance of Nonbenzenoid $\pi$ -Conjugated Systems toward Functional Materials
3. 学会等名 The SPIRITS International Symposium “ Shaping Self-Assembled Mesoscale (Bio)Materials with Microengineering ” (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 薄葉純一, 山口茂弘, 深澤愛子
2. 発表標題 チエニル基を導入したジチエノ[a,e]ペンタレンの分子間相互作用と会合体形成
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会講演要旨集 2C3-29
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 早川雅大, 山口茂弘, 深澤愛子
2. 発表標題 硫黄を含む中員環で片側末端をエンドキャップした液晶性 共役系の物性
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会講演要旨集 2C3-28
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Stanley Surya Winata Oey, Shigehiro Yamaguchi, Aiko Fukazawa
2. 発表標題 Synthesis of Thiophene-Containing Triarylmethine Dyes Bridged with Phosphoryl Group and Its Conversion to Stable Organic Radicals
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会講演要旨集
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Aiko Fukazawa
2. 発表標題 Exploration of Novel Sulfur-Containing pi-Systems toward Unusual Yet Stable Functional Materials
3. 学会等名 The 10th Singapore International Chemistry Conference (SICC-10) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Aiko Fukazawa, Yusuke Toda, Masahiro Hayakawa, Anna Sekioka, Hiroyuki Ishii, Toshihiro Okamoto, Jun Takeya, Yuh Hijikata, and Shigehiro Yamaguchi
2. 発表標題 End-Capping pi-Conjugated Systems with Medium-Sized Sulfur-Containing Rings towards Solution-Processable Air-Stable Semiconductors
3. 学会等名 The 14th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-14) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 早川雅大, 深澤愛子, 戸田雄佑, 関岡杏奈, 石井宏幸, 岡本敏弘, 竹谷純一, 土方 優, 山口茂弘
2. 発表標題 硫黄を含む中員環でエンドキャップした 電子系の合成とその物性
3. 学会等名 中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Aiko Fukazawa
2. 発表標題 Exploring New Concept for the Use of Sulfur in the Molecular Design of Functional $\pi$ -Electron Materials
3. 学会等名 The 9th RSC-CSJ Workshop (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年



1. 発表者名 深澤愛子
2. 発表標題 含硫黄 電子系の新展開
3. 学会等名 有機合成セミナー (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masahiro Hayakawa, Aiko Fukazawa, Yusuke Toda, Anna Sekioka, Hiroyuki Ishii, Toshihiro Okamoto, Jun Takeya, Yuh Hijikata, Shigehiro Yamaguchi
2. 発表標題 End-Capping of pi-Conjugated Skeletons with Medium-Sized Sulfur-Containing Rings
3. 学会等名 28th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur (ISOCS-28) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Aiko Fukazawa
2. 発表標題 Exploring New Sulfur-Containing pi-Skeletons for Functional Materials
3. 学会等名 28th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur (ISOCS-28) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Aiko Fukazawa
2. 発表標題 Exploring New Sulfur-Containing pi-Skeletons for Functional Materials
3. 学会等名 2nd From Carbon-Rich Molecules to Carbon-Based Materials Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Aiko Fukazawa, Yusuke Toda, Masahiro Hayakawa, Anna Sekioka, Toshihiro Okamoto, Jun Takeya, Shigehiro Yamaguchi
2. 発表標題 End-Capped Oligothiophenes with Sulfur-Containing Medium Rings
3. 学会等名 The 17th International Symposium on Novel Aromatics (ISNA2017) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 深澤愛子
2. 発表標題 第3周期元素の特性を生かした機能性 電子系の創製
3. 学会等名 第28回基礎有機化学討論会 (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 早川雅大, 深澤愛子, 戸田雄佑, 山口茂弘
2. 発表標題 硫黄を含む中員環が縮環したチオフェンによる 電子系の分子配向制御
3. 学会等名 第28回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 深澤愛子
2. 発表標題 硫黄を含む 電子系の化学の新展開
3. 学会等名 第7回CSJ化学フェスタ, JST 特別企画: ACT-C プログラムが生み出す未来の科学技術 (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 竹腰麻由, 近藤美希, WANG Chenguang, 深澤愛子, 山口茂弘
2. 発表標題 チオラクトンを基本骨格とする拡張 電子系の合成と近赤外蛍光特性
3. 学会等名 第7回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 深澤愛子
2. 発表標題 チオフェンの低い芳香族性を生かした分子変換による新奇 電子系の創製
3. 学会等名 有機合成化学協会中国四国支部 第76回パネル討論会 (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 薄葉純一, 深澤愛子, 山口茂弘
2. 発表標題 高い置換基をもたないジチエノ[a,e]ペンタレンの合成, 構造および分子間相互作用
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 早川雅大, 深澤愛子, 山口茂弘
2. 発表標題 硫黄を含む中員環でエンドキャップしたフェニレン-チエニレンオリゴマーの合成と光物性
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

深澤研究室公式ウェブサイト  
<https://fukazawa.icems.kyoto-u.ac.jp/>

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
--	---------------------------	-----------------------	----