

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 7 月 3 日現在

機関番号：12401

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2019

課題番号：18K19067

研究課題名（和文） 対称性軌道間相互作用を活用した電荷輸送性有機分子の創製

研究課題名（英文） Creation of Carrier Transporting Molecules utilizing Interactions between sigma-Symmetric Orbitals

研究代表者

古川 俊輔（FURUKAWA, Shunsuke）

埼玉大学・理工学研究科・助教

研究者番号：70625590

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究の目的は、対称性軌道間の相互作用を活用した電荷輸送性有機分子の学理を構築し、3次元的な電荷輸送を実現するための足掛かりとすることである。

本研究では「直交 共役系分子」および「 π -混合共役系分子」という新たな分子系を合成し、電荷輸送能の評価を行った。

直交 共役系分子の合成は困難を極め、目的化合物は得られなかった。もう一つの標的化合物「 π -混合共役系分子」の合成は反応条件を最適化することでいくつかの化合物が合成でき、これらの分子軌道が3次元的に相互作用を示すネットワーク構造を形成することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来までの電荷輸送性有機半導体の化学は 共役化合物を主軸としたものであった。本研究で取り扱った 非局在系化合物は、従来までの 共役化合物とは軌道対称性が異なるものの、電荷輸送性分子として機能する可能性を実験的および理論化学的に明らかにした点で学術的に意義深い。さらに 非局在系化合物は、電荷輸送において重要な要素「3次元的な分子間相互作用」と誘起しやすいことも明らかになり、 共役化合物の問題点を克服できる可能性を示唆した。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study is to construct the theory of charge transporting organic molecules utilizing the interaction between π -symmetric orbitals.

In this study, new molecular systems of "orthogonal π -conjugated molecule" and " π -mixed conjugated molecule" were synthesized, and the charge transporting ability was evaluated.

The synthesis of the orthogonal π -conjugated molecules were very difficult, and the target compounds could not be obtained. Some of the π -mixed conjugated molecules could be synthesized by optimizing the reaction conditions, and that these molecular orbitals formed a network structure showing three-dimensional interaction.

研究分野：物理有機化学

キーワード： 共役化合物 π -混合非局在系分子 有機半導体 電荷輸送 3次元の分子間相互作用

1. 研究開始当初の背景

従来の電荷輸送性有機化合物(半導体, 金属, 超伝導体)の電荷輸送は, π 共役化合物の π 軌道間相互作用によって実現されてきた(図1). しかし, π 共役化合物の多くは平面構造であるため, 固体中での積層構造が π - π スタッキングに支配され, 電荷輸送に寄与する軌道相互作用が1次元もしくは2次元にしか広がらない. そのため, 3次元的な軌道間相互作用を有する分子系を創製することは, 基礎学術的に挑戦的課題であり, 高移動度・高伝導性・特異な電氣的相転移挙動といったまだ見ぬ物性を発現する可能性を秘めている.

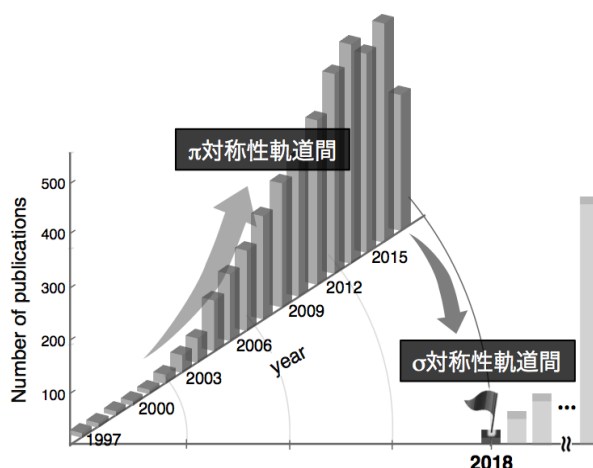


図1. 「OFET」に関する論文数の推移と電荷輸送に寄与する軌道の対称性の関係

2. 研究の目的

本研究の目的は, σ 対称性軌道間の相互作用を活用した電荷輸送性有機分子の学理を構築し, 3次元的な電荷輸送を実現するための足掛かりとすることである. 本研究では上記の課題にアプローチする手段として, σ 対称性の環状非局在軌道をもつ σ 共役化合物に注目した.

3. 研究の方法

本研究では σ 対称性の非局在軌道をもつ「 σ 共役化合物」を新たな電荷輸送性化合物として注目し, 標的分子として多置換ヨードアレーンを設定した. 標的化合物は大きく2種類に大別され, 1つは「直交 σ 共役系」であり, もう一つは「 σ - π 混合共役系」である(図2). これらの分子の合成法を開発することでそれぞれ合成し, その構造を明らかにする. また, 電荷輸送特性を決定する重要な因子「分子軌道」と「軌道間相互作用」について実験的および理論化学的に考察を行う.

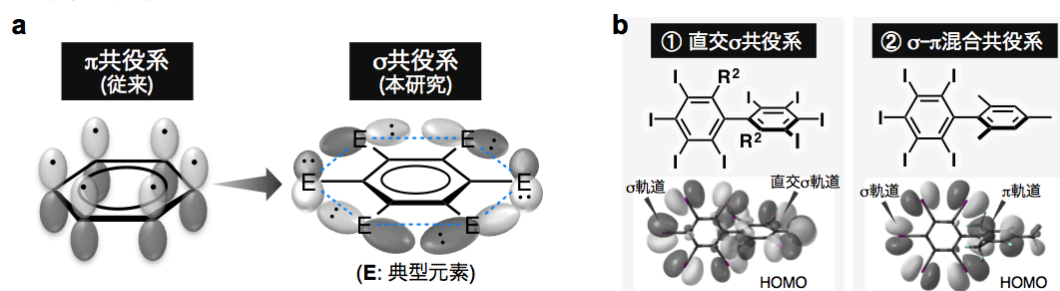


図2. (a) π 共役化合物および σ 共役化合物の概念図と, (b)本研究での標的化合物.

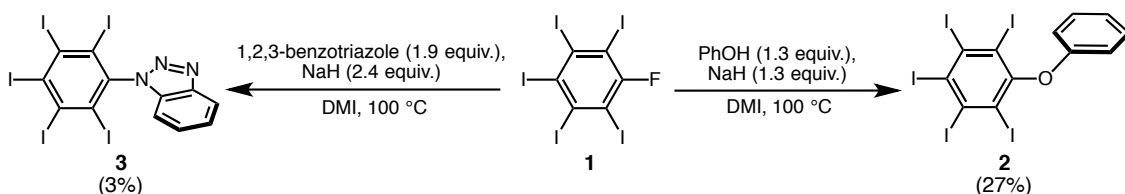
4. 研究成果

【合成手法の確立】

1つ目の標的化合物である「直交 σ 共役系分子」の合成は困難を極め, 目的化合物は得られなかった. もう一つの標的化合物「 σ - π 混合共役系分子」の合成においては, SN_{Ar} 型の反応を

採用することで、通常反応活性な炭素-ヨウ素結合を維持したまま、目的の結合を形成することに成功し、いくつかの目的化合物が合成できた。具体的には、ペンタヨードフルオロベンゼン **1** を出発物質とし、塩基性条件下、フェノールを作用させることで対応する誘導体 **2** を収率 27% で得た (Scheme 1)。また、化合物 **1** に 1,2,3-ベンゾトリアゾールを作用させることで、対応する目的物 **3** を収率 3% で得た。これらの反応は、一般に反応活性な炭素-ヨウ素結合を維持したまま目的化合物を合成できる点で優れており、基礎学術的に重要かつ汎用性の高い反応と言える。

Scheme 1. Synthesis of the target molecules **2** and **3**.



【標的分子の構造と特徴】

化合物 **2** の分子構造を単結晶 X 線構造解析により明らかにした。化合物 **2** の 2 つのアリール基 (ペンタヨードフェニル基とフェニル基) は、酸素原子を介してほぼ直交した構造であることがわかった (図 3 左)。

化合物 **2** のフロンティアオービタルは 3 次元的に広がった軌道を形成する。単結晶 X 線構造解析から得られた分子構造を基に、**2** の電子状態を DFT 計算より求めた。化合物 **2** の HOMO に着目すると、ペンタヨードフェニル基の σ 対称性軌道とフェニル基の π 軌道が共平面に位置し、これらの 2 つの軌道が酸素原子の孤立電子対を介して非局在化していることがわかった (図 3 右)。さらに、この分子系の分子間軌道相互作用に着目すると、3 次元的なネットワーク構造を形成することも明らかとなり、電荷輸送性分子としての有望性を示唆する結果を得た。

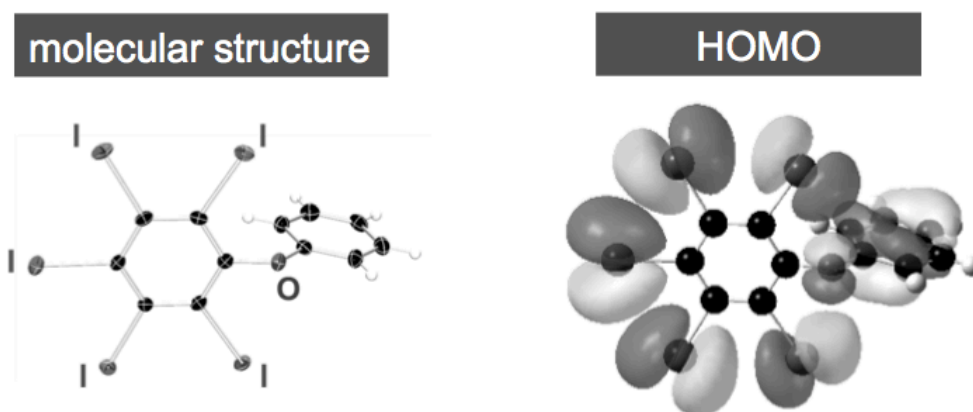


図 3 化合物 **2** の分子構造(左)と DFT 計算より得た HOMO (左)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 S. Furukawa, M. Fujita, Y. Kanatomi, M. Minoura, M. Hatanaka, K. Morokuma, K. Ishimura and M. Saito	4. 巻 1
2. 論文標題 Double Aromaticity Arising from - and -Rings	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Commun. Chem., 1, 60 (2018). (7 pages)	6. 最初と最後の頁 60
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1038/s42004-018-0057-4	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 M. Saito, N. Matsunaga, J. Hamada, S. Furukawa, R. H. Hereber and T. Tada	4. 巻 48
2. 論文標題 Anionic Stannaferrocene and its Unique Electronic State	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 163-165
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1246/cl.180880	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 M. Saito, M. Nakada, T. Kuwabara, R. Owada, S. Furukawa, R. Narayanan, M. Abe, M. Hada, K. Tanaka and Y. Yamamoto	4. 巻 38
2. 論文標題 Inverted Sandwich Rh Complex Bearing a Plumbale Ligand and its Catalytic Activity	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 3099-3103
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1021/acs.organomet.9b00339	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 T. Agou, S. Suzuki, Y. Kanno, T. Hosoya, H. Fukumoto, Y. Mizuhata, N. Tokitoh, Y. Suda, S. Furukawa, M. Saito and T. Kubota	4. 巻 75
2. 論文標題 Synthesis and Properties of Perfluoroalkylated TIPS-Pentacenes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Tetrahedron	6. 最初と最後の頁 130678
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1016/j.tet.2019.130678	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6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 高田侑希, 山岸正和, 岡本敏宏, 竹谷純一, 古川俊輔, 齋藤雅一
2. 発表標題 非局在 対称性軌道を有するポリヨードベンゼンの電荷輸送特性とその理論化学的考察
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 高田侑希, 山岸正和, 岡本敏宏, 竹谷純一, 古川俊輔, 齋藤雅一
2. 発表標題 対称性の環状非局在軌道を有するポリヨードベンゼンの電荷輸送特性およびその理論化学的評価
3. 学会等名 第45回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高田侑希, 古川俊輔, 齋藤雅一
2. 発表標題 ポリヨードフェニル基を 対称性非局在ユニットとした - 混合共役化合物の合成
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shunsuke Furukawa
2. 発表標題 Charge Transport Properties of Polyiodobenzenes Bearing -Symmetric Delocalized Orbitals
3. 学会等名 HALCHEM IX (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Takada, S. Furukawa, M. Saito
2. 発表標題 Synthesis and Properties of - Mixed Delocalized Compounds Bearing a Pentaiodophenyl Group as a -Symmetric Delocalized Unit
3. 学会等名 HALCHEM IX (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高田侑希, 山岸正和, 岡本敏宏, 竹谷純一, 古川俊輔, 斎藤雅一
2. 発表標題 対称性の環状非局在軌道を有するポリヨードベンゼンの電荷輸送特性とその理論化学的評価
3. 学会等名 第46回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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