

令和 4 年 6 月 13 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15257

研究課題名(和文)ヘテロ元素の挿入を分子設計の鍵とした新規湾曲 共役分子の創出

研究課題名(英文)Development of novel non-planar pi-conjugated molecules designed by insertion of heteroatoms

研究代表者

福井 識人(Fukui, Norihito)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：70823277

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文): 特異な物性を示す 共役分子の創出は機能性有機材料創出の観点から重要である。本研究では「分子骨格内部への元素の挿入」という独自の視点を掲げ、構造的・電子的に新規な湾曲 共役分子の創出を行った。具体的には、(1)硫黄挿入型ペリレンビスイミドの創出と有機半導体作製用の可溶性前駆体としての活用や(2)炭素挿入型ペリレンビスイミドの開発を実施した。加えて、本研究の過程で偶然にも大気化で動作する新たなn型有機半導体材料の創出にも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本成果は「元素の挿入」という独自の分子設計指針が新物質創出に効果的であることを実証している。これは分子設計という材料開発の根本原理における新たな物質探索空間の拡張を意味している。ここに学術的な意義がある。

加えて本研究を通して開発した「硫黄挿入型ペリレンビスイミド」は、プラスチックなどのフレキシブル基盤上に有機半導体薄膜を作製する基盤技術となり得る。これはウェアラブルデバイスの実装の鍵であり、将来的なスマート社会の実現にも貢献しうる技術である。ここに社会的な意義がある。

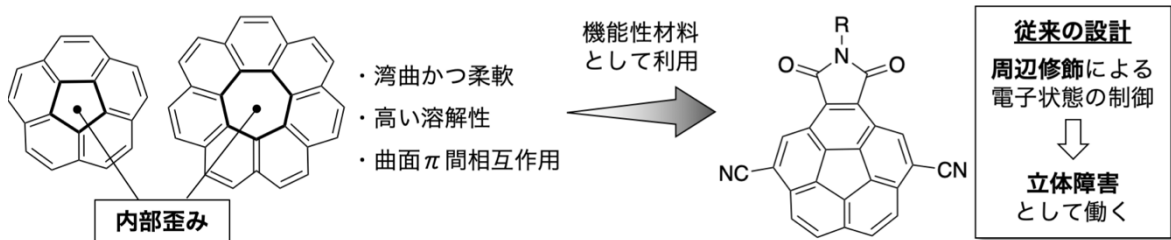
研究成果の概要(英文): Development of novel π -conjugated molecules with unique properties is an important research theme in light of the creation of new functional materials. The principal investigator of this project proposed a design concept; insertion of elements into the inner positions of π -conjugated molecules. The results of his project are (1) development of sulfur-inserted perylene bisimide and the application as a soluble precursor for n-type organic semiconductor, (2) development of carbon-inserted perylene bisimide, and (3) development of a robust organic n-type organic semiconductor.

研究分野：有機合成化学、構造有機化学

キーワード：有機化学 有機電子材料 有機半導体 分子設計 共役分子 可溶性前駆体 湾曲 挿入

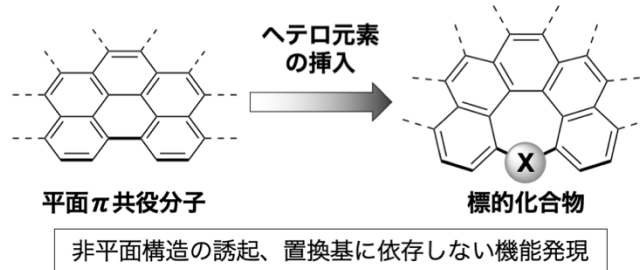
1. 研究開始当初の背景

湾曲構造を有する π 共役分子の新たな設計指針の構築は機能性有機材料創出の観点から重要である。現行では湾曲構造を有する芳香族炭化水素の周囲に電子状態を制御するための置換基を導入する指針が主流である。しかし、置換基は固体状態での分子の集積を妨げるため、有機半導体をはじめとする集積状態での利用を鑑みた際には適切とは言い難い。そのため、周辺修飾とは本質的に異なる新たな分子設計指針の確立が求められる。



2. 研究の目的

本研究では「平面 π 共役分子へのヘテロ元素の挿入」を湾曲 π 共役分子の設計指針として掲げた。この指針を既存の機能性 π 共役分子に適用し、多様な新規湾曲 π 共役分子の創出を目指した。



3. 研究の方法

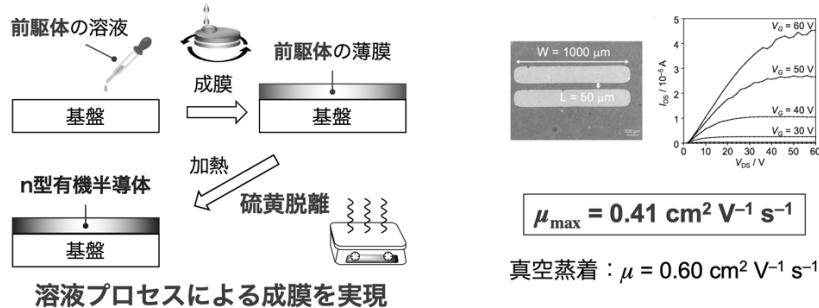
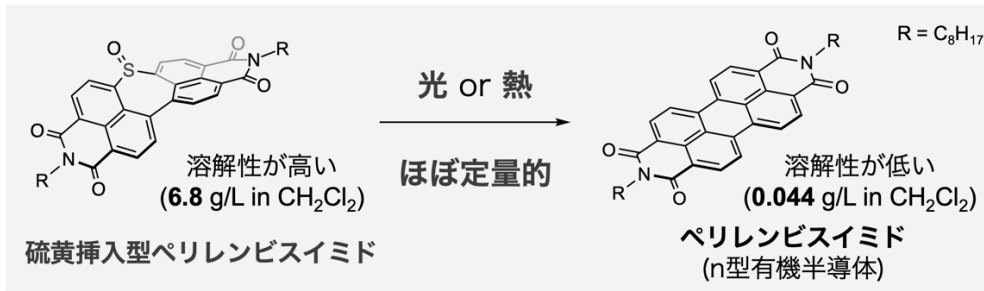
ペリレンビスイミドは代表的な π 共役分子の1つである。本研究ではこのペリレンビスイミドに元素が挿入された類縁体を新たに設計し、合成した。得られた分子の同定は、NMR、質量分析ならびに単結晶X線構造解析によって行った。得られた分子の電子物性は、吸収・発光スペクトル測定および量子化学計算によって評価した。有機半導体としての性能評価は、奈良先端科学技術大学院大学の山田教授・松尾助教と実施した。

4. 研究成果

(1) 硫黄挿入型ペリレンビスイミドの開発と可溶性前駆体としての活用

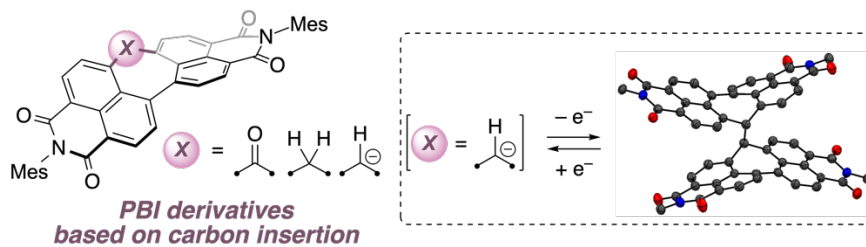
ペリレンビスイミドは代表的なn型有機半導体分子である。しかし、この分子は有機溶媒への溶解性が低いため、その半導体薄膜を得るには真空蒸着が必要である。もしもこのペリレンビスイミドの半導体薄膜を溶液プロセスによって成膜することができれば、インクジェットプリント技術が適用可能となり、将来的な素子の低価格化と大面積化につながる。

本研究で代表者は、ペリレンビスイミドの骨格内部に硫黄が挿入された類縁体を新たに設計・合成した。この硫黄挿入型ペリレンビスイミドは光照射や加熱によって硫黄を脱離させ、ペリレンビスイミドへ変化した。この反応性を活かせば、ペリレンビスイミドのn型有機半導体薄膜を溶液プロセスによって成膜することが可能となった。



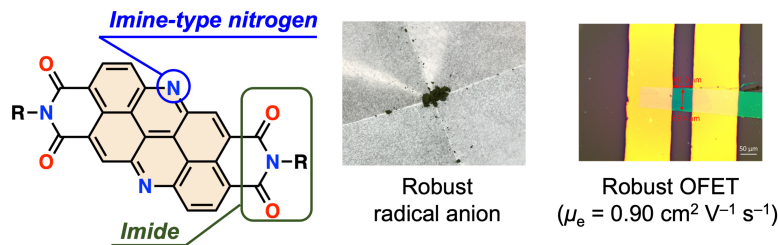
(2) 炭素挿入型ペリレンビスイミドの開発

ペリレンビスイミドの骨格内部に炭素が挿入された類縁体を新たに設計・合成した。カルボニル基を挿入した類縁体は光励起後に項間交差し、励起三重項種を与えた。メチレン基を挿入した類縁体は高い酸性度を示した。この分子を脱プロトン化した後、空気によって酸化すると、メチレン部位で結合した二量体が得られた。また、この炭素-炭素結合形成は、酸化還元によって可逆的に進行することがわかった。



(3) 大気下で動作する n 型有機半導体材料の創出

ペリレンビスイミドの骨格内部に2つの窒素原子を並べて挿入された類縁体を合成しようとしたところ、代わりに新規分子であるアクリジノアクリジンビスイミドが得られた。この分子はアンタアントレンという多環芳香族炭化水素にイミン型の窒素原子とイミド基が導入された分子に相当する。そのため、アクリジノアクリジンビスイミドは優れた電子受容性を示した。そこでこの分子からなる薄膜を作製したところ、この薄膜は半導体として機能した。移動度は 0.90 cm² V⁻¹ s⁻¹ という高い値であった。加えてこの素子は大気下でも動作した。



Acridino[2,1,9,8-k]acridine bisimides (AABIs)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Hayakawa Sakiho, Matsuo Kyohei, Yamada Hiroko, Fukui Norihito, Shinokubo Hiroshi	4. 巻 142
2. 論文標題 Dinaphthothiepine Bisimide and Its Sulfoxide: Soluble Precursors for Perylene Bisimide	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 11663 ~ 11668
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c04096	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 Tanaka Yuki, Fukui Norihito, Shinokubo Hiroshi	4. 巻 11
2. 論文標題 as-Indaceno[3,2,1,8,7,6-ghijklm]terrylene as a near-infrared absorbing C70-fragment	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 3873
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-020-17684-6	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 Tanaka Yuki, Tajima Keita, Fukui Norihito, Shinokubo Hiroshi	4. 巻 10
2. 論文標題 Dinaphtho[1,8 bc :1 ,8 fg][1,5]dithiocine	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Asian Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 541 ~ 544
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ajoc.202000722	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 Tajima Keita, Matsuo Kyohei, Yamada Hiroko, Seki Shu, Fukui Norihito, Shinokubo Hiroshi	4. 巻 60
2. 論文標題 Acridino[2,1,9,8 <i>klmna</i>]acridine Bisimides: An Electron Deficient System for Robust Radical Anions and n Type Organic Semiconductors	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 14060 ~ 14067
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202102708	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 Odajima Mai, Tajima Keita, Fukui Norihito, Shinokubo Hiroshi	4. 巻 60
2. 論文標題 Non Planar Perylene Bisimide Analogues with Inserted Carbonyl and Methylene Subunits	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 15838 ~ 15843
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202104882	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 Kato Masaki, Fukui Norihito, Shinokubo Hiroshi	4. 巻 28
2. 論文標題 Indeno[1,2,3,4- <i>bc</i>]perylene: A Medium Sized Aromatic Hydrocarbon Exhibiting Full Range Visible Light Absorption	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 e202103647
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202103647	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 Kato Masaki, Fukui Norihito, Shinokubo Hiroshi	4. 巻 51
2. 論文標題 Synthesis of Dibenzo[<i>ah</i>]- <i>h</i> - <i>t</i> -rubicene through Its Internally Dimethoxy-substituted Precursor	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 288 ~ 291
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.210754	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15件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 Si-Yu Liu, Hiroyuki Kawashima, Norihito Fukui, Hiroshi Shinokubo
2. 発表標題 A 2-to-2' 18-to-18' Doubly Linked Ni(II) Norcorrole Dimer: An Effectively Conjugated Antiaromatic Dyad
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Asahi Takiguchi, Seongsoo Kang, Norihito Fukui, Dongho Kim, Hiroshi Shinokubo
2. 発表標題 ピリンジオンの簡易合成法と5-オキサボルフィリニウムカチオンの光学特性
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Mai Odajima, Keita Tajima, Norihito Fukui, Hiroshi shinokubo
2. 発表標題 カルボニル基を挿入したペリレンビスイミド類縁体の合成と物性
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Masaki Kato, Norihito Fukui, Hiroshi Shinokubo
2. 発表標題 インデノペリレンの合成と物性
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Keita Tajima, Kyohei Matsuo, Hiroko Yamada, Shu Seki, Norihito Fukui, Hiroshi shinokubo
2. 発表標題 アクリジノアクリジンビスイミドの合成と物性
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Norihito Fukui
2. 発表標題 分子骨格内部の変換を指針とした新規 電子系化合物の創出
3. 学会等名 有機化学学生ウェビナー（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Norihito Fukui
2. 発表標題 分子骨格内部の変換を指針とした新規 電子系化合物の創出
3. 学会等名 静岡大学ナノマテリアル応用研究会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kensuke Hanida, Norihito Fukui, Hiroshi Shinokubo
2. 発表標題 ジアザ-s-インダセンの合成と物性
3. 学会等名 若手オンラインシンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Shusaku Ukai, Aiko Takamatsu, Soichiro Ogi, Norihito Fukui, Shu Seki, Shigehiro Yamaguchi, Hiroshi Shinokubo
2. 発表標題 超分子のアプローチによる反芳香族ノルコロールの一次元積層体形
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Si-Yu Liu, Shusaku Ukai, Norihito Fukui, Hiroshi Shinokubo
2. 発表標題 Synthesis of Covalently Linked Norcorrole Dimers and Their Association Behavior
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Asahi Takiguchi, Norihito Fukui, Hiroshi Shinokubo
2. 発表標題 Synthesis and Properties of 5-Oxaporphyrinium Cation and Its Application
3. 学会等名 GTR年次報告会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Si-Yu Liu, Natsuki Kishida, Norihito Fukui, Michito Yoshizawa, Hiroshi Shinokubo
2. 発表標題 Encapsulation of Antiaromatic Norcorrole Ni (II) Complexes Within a Micellar Capsule in Water
3. 学会等名 GTR年次報告会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shusaku Ukai, Aiko Takamatsu, Soichiro Ogi, Norihito Fukui, Shu Seki, Shigehiro Yamaguchi, Hiroshi Shinokubo
2. 発表標題 Supramolecular assembly of antiaromatic norcorrole
3. 学会等名 GTR年次報告会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yoshihiro Takeo, Masaki Kato, Norihito Fukui, Hiroshi Shinokubo
2. 発表標題 骨格内部が官能基化されたお椀型芳香族炭化水素によるフラーレン認識
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yuki Tanaka, Keita Tajima, Norihito Fukui, Hiroshi shinokubo
2. 発表標題 ジナフトジチオシンビスイミドの合成と物性
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

忍久保研究室ホームページ http://www.chembio.nagoya-u.ac.jp/labhp/organic1/index.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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------