

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 5 月 24 日現在

機関番号：63903

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2022～2023

課題番号：22K19038

研究課題名(和文)有機半導体の配向配列問題を解決する3次元 スタック分子の創製

研究課題名(英文)Creation of 3D pi-stacking system for isotropic organic semiconductors

研究代表者

瀬川 泰知 (Segawa, Yasutomo)

分子科学研究所・生命・錯体分子科学研究領域・准教授

研究者番号：60570794

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、非平面 共役分子の3次元的な  $\pi$ -スタッキングによる3次元キャリア輸送材料の開発を目的として、多数のチオフェンが非平面状に縮環した 共役化合物の合成・構造・性質解明研究を行った。非平面チオフェン環状5量体および6量体の合成に成功し、さらに8員環によってねじれを生じたチオフェン縮環化合物の系統的合成および半導体特性調査を行った。これらの研究成果は、3次元キャリア輸送材料としての将来性のある有意義なものである。

研究成果の学術的意義や社会的意義

チオフェンは有機電子材料の開発において重要な役割を果たしており、チオフェンの導入により魅力的な性質をもつ新たな 共役分子の創出が期待されている。近年はひずみをもつ非平面 共役分子の合成に注目が集まっているが、非平面分子は一般的にひずみエネルギーにより不安定であり、またその合成法が限られている。本研究課題において含チオフェン非平面 共役分子の系統的合成に成功し、結晶構造解析によって3次元キャリア輸送に適した構造であることが明らかになっている。3次元キャリア輸送材料の設計指針として学術的な意義は大きく、また本研究成果をもとに新たな有機半導体材料開発が進むことは社会実装に向けた大きな一歩である。

研究成果の概要(英文)：In this research project, we aimed to develop three-dimensional carrier transport materials by three-dimensional  $\pi$ - $\pi$  stacking of nonplanar  $\pi$ -conjugated molecules, and conducted research into the synthesis, structure, and properties of a number of nonplanar  $\pi$ -conjugated compounds. We succeeded in synthesizing nonplanar thiophene cyclic pentamers and hexamers, and further conducted systematic synthesis and investigation of the semiconducting properties of thiophene fused compounds twisted by eight-membered rings. These research results are significant and have potential for use as three-dimensional carrier transport materials.

研究分野：構造有機化学

キーワード：非平面芳香族化合物

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機 $\pi$ 共役化合物は、半導体材料として有機電界効果トランジスタや有機薄膜太陽電池、有機発光ダイオードなどに応用される有用な物質である。高性能な有機半導体の開発を目指して新たな構造をもつ有機 $\pi$ 共役化合物の合成が盛んに行われている。有機半導体開発に際してスタック様式や配向性は、電荷輸送方向に関わる重要な要素である。高いキャリア移動度を示す平面状の有機 $\pi$ 共役化合物は多く知られているが、一般に1次元または2次元キャリア輸送能をもつスタック様式をもつ。一方で、配向制御を必要としない3次元電荷輸送能は、例えば非晶質の $\pi$ 共役高分子でみられるが、 $\pi$ 平面間の相互作用が弱いためキャリア移動度は比較的低い。したがって両者の利点をもつ3次元キャリア輸送能をもつ結晶性有機分子を設計・合成できれば、さまざまな用途に利用可能な有機半導体材料を提供できる。

2. 研究の目的

本研究課題では、非平面 $\pi$ 共役分子の3次元的な $\pi$ - $\pi$ スタッキングによる3次元キャリア輸送材料の開発を目的として、多数のチオフェンが非平面状に縮環した $\pi$ 共役化合物の合成・構造・性質解明研究を行った。

3. 研究の方法

まず、7員環または8員環のねじれ構造をもつ非平面 $\pi$ 共役分子の合成を行った。次に、5つおよび6つのチオフェン環が全て3,4位( $\beta$ 位)で連結した分子、チオフェン環状5量体およびチオフェン環状6量体の合成とその性質について調査した。

4. 研究成果

ねじれ構造をもつ分子の三次元的なスタックが報告されているように、非平面 $\pi$ 共役分子は平面分子では達成することが難しいパッキング構造を形成し、効果的な電荷輸送を実現できる可能性をもつため魅力的である。本研究では7員環の形成において効果的な合成ルートを見出し、また8員環でねじれた非平面 $\pi$ 共役分子の合成に成功した。後者の分子のパッキング構造では、複数の分子間相互作用がみられ、非平面にすることでパッキング構造を大きく変えられることが確かめられた。さらに、より大きな $\pi$ 平面をもつ分子の合成に取り組み、その生成は質量分析により示唆された。

芳香環を環状に結合させた分子は、その構造に由来した電子的・光学的に多彩な性質を示す興味深い物質である。しかし、大環状構造の形成に伴いひずみがかかるために合成は困難であることが多い。本研究ではNi触媒を用いたホウ素化反応、Pd触媒を用いた鈴木-宮浦クロスカップリング反応、およびNi錯体を用いたホモカップリング反応を巧みに活用し、高い反応性をもつ $\alpha$ 位を保持しながらも環状構造を構築することに成功した。特に鈴木-宮浦クロスカップリング反応においては、過剰量の有機ハロゲン化物の使用により、ポリマーの生成を効果的に抑制できたと考えている。単結晶X線構造解析より、チオフェン環状5量体はC2対称であり、一方でチオフェン環状6量体はD2対称の構造であることを確認した。また、チオフェン環状4量体を含めて分子の固体中の立体構造を比較した結果、3,3'-ピチオフェン部位の最小二面角がチオフェン環の数の増加に伴い減少することが明らかになった。新たに合成した2つの分子の1H NMRスペクトルは興味深いことに大きく異なり、チオフェン環状5量体では1本のシングレットが観測された一方で、チオフェン環状6量体では3種類のシグナルが観測され、これらは低温および高温において変化はなかった。

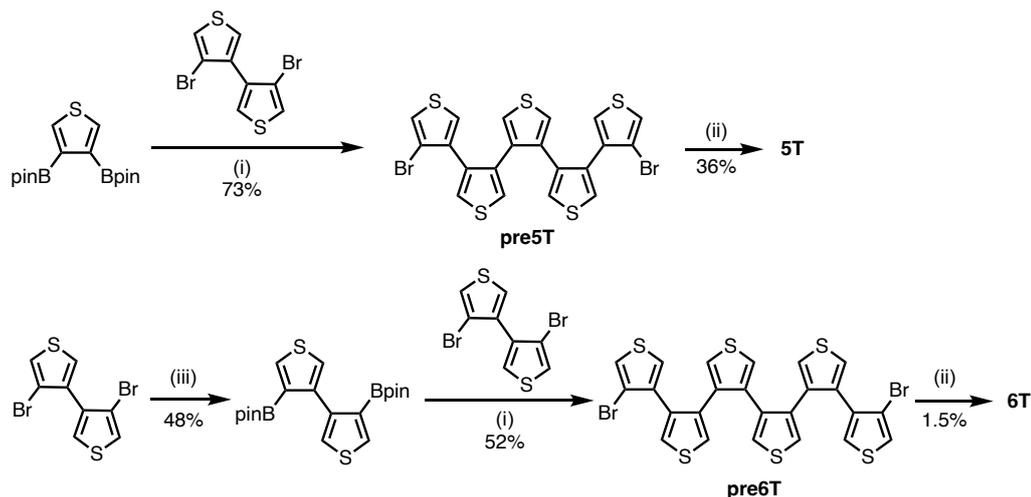


図1: チオフェン環状5量体・6量体の合成経路

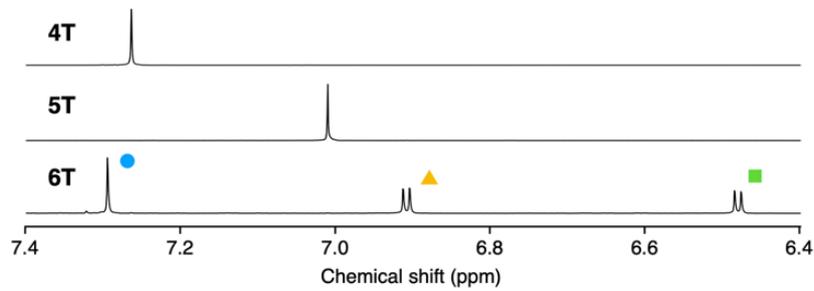


図2：チオフエン環状4量体・5量体・6量体の<sup>1</sup>H NMR スペクトル

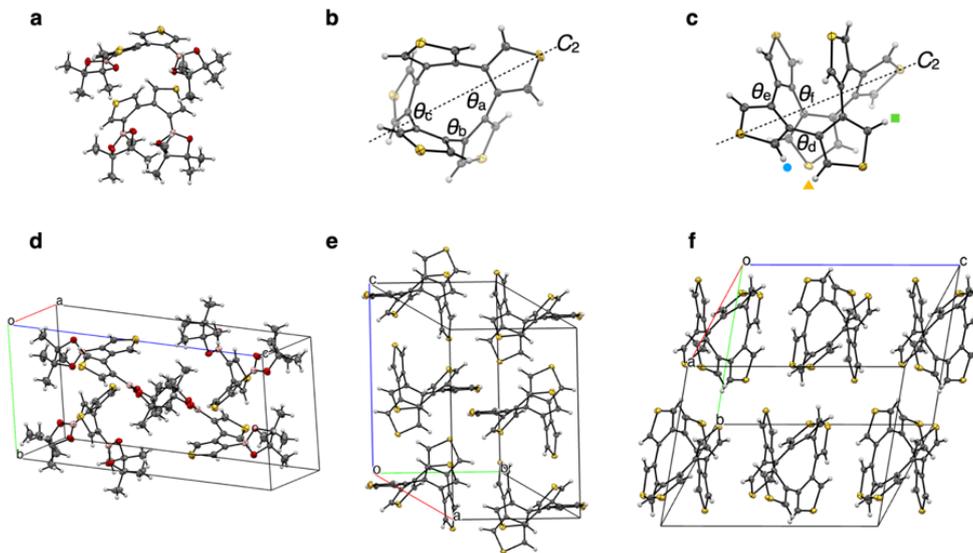


図3：チオフエン環状5量体・6量体のX線結晶構造解析

量子化学計算によって異性化障壁を算出したところ、チオフエン環状5量体は5.0 kcal/mol、チオフエン環状6量体は26.5 kcal/molであり、この異性化障壁の差がNMR スペクトルの違いとして現れていることを明らかにした。さらに、サイズ依存性は吸収スペクトルにおいて観測され、チオフエン環状4量体からチオフエン環状6量体へ最長吸収極大波長が長波長側に13 nmシフトした。量子化学計算の結果から、チオフエン環の数が増えるにつれて、最高被占軌道エネルギーが上がり、最低空軌道エネルギーが下がることがわかり、これは光物性測定の結果と一致している。

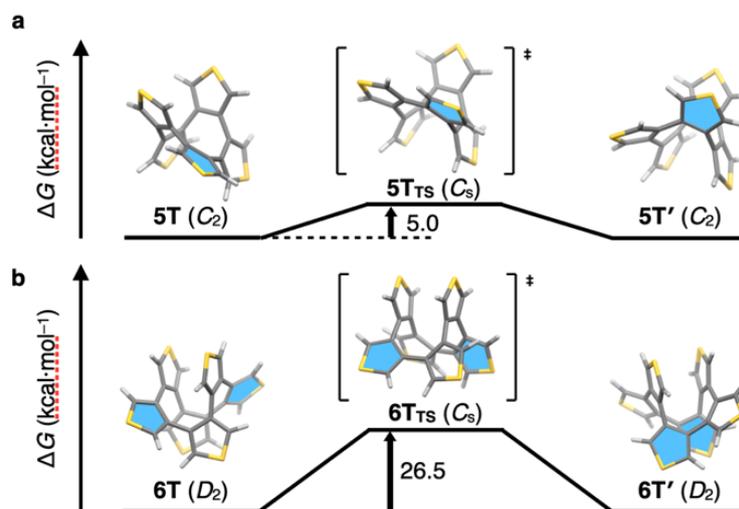


図4：DFT計算によるチオフエン環状5量体・6量体の構造変化エネルギー

## 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 5件）

1. 著者名 Yoshida Ryu, Sugiyama Haruki, Segawa Yasutomo	4. 巻 53
2. 論文標題 Synthesis, structure, and properties of a bay-fluorinated triphenylene	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 upae048
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1093/chemle/upae048	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 Hirota Soshi, Nakano Sachiko, Sugiyama Haruki, Segawa Yasutomo	4. 巻 25
2. 論文標題 Synthesis of Polycyclic Arenes Composed of Four-, Five-, Six-, and Eight-Membered Rings via an Unexpected Four-Membered Ring Formation Reaction	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 8062 ~ 8066
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.orglett.3c03039	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 Nagase Mai, Nakano Sachiko, Segawa Yasutomo	4. 巻 59
2. 論文標題 Synthesis of penta- and hexa(3,4-thienylene): size-dependent structural properties of cyclic oligothiophenes	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 11129 ~ 11132
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D3CC03508E	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 Shudo Hiroki, Kuwayama Motonobu, Shimasaki Masafumi, Nishihara Taishi, Takeda Youhei, Mitoma Nobuhiko, Kuwabara Takuya, Yagi Akiko, Segawa Yasutomo, Itami Kenichiro	4. 巻 13
2. 論文標題 Perfluorocycloparaphenylenes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 3713
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41467-022-31530-x	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 Segawa Yasutomo, Watanabe Tsugunori, Yamanoue Kotono, Kuwayama Motonobu, Watanabe Kosuke, Pirillo Jenny, Hijikata Yuh, Itami Kenichiro	4. 巻 1
2. 論文標題 Synthesis of a Mobius carbon nanobelt	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nature Synthesis	6. 最初と最後の頁 535 ~ 541
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s44160-022-00075-8	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 Segawa Yasutomo, Nagase Mai, Saito Yutaro, Kato Kenta, Itami Kenichiro	4. 巻 80
2. 論文標題 C-H Borylation of Arenes: Steric-controlled para-selectivity and Application to Molecular Nanocarbons	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Synthetic Organic Chemistry, Japan	6. 最初と最後の頁 994 ~ 999
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5059/yukigoseikyokaishi.80.994	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 Segawa Yasutomo	4. 巻 95
2. 論文標題 Nonplanar Aromatic Hydrocarbons: Design and Synthesis of Highly Strained Structures	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1600 ~ 1610
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20220270	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 -

〔学会発表〕 計21件 (うち招待講演 6件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 瀬川 泰知
2. 発表標題 Strategies for strain-induced synthesis of topologically unique aromatic hydrocarbons
3. 学会等名 CEMS Topical Meeting on Chemistry of pi-Conjugated Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 瀬川 泰知
2. 発表標題 湾曲構造とトポロジーを芳香族炭化水素に付与する有機合成戦略
3. 学会等名 第54回構造有機化学若手の会夏の学校（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 杉山 晴紀・渡邊 幸佑・Chihong Song・村田 和義・瀬川 泰知
2. 発表標題 Crystal structure determination of molecular tweezers without recrystallization
3. 学会等名 26TH CONGRESS AND GENERAL ASSEMBLY OF THE INTERNATIONAL UNION OF CRYSTALLOGRAPHY (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 塚本 兼司・高木 幸治・瀬川 泰知
2. 発表標題 チエノシクロペンタジエン環を縮環したピレン誘導体の合成と物性
3. 学会等名 第33回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 吉田 瑠・杉山 晴紀・瀬川 泰知
2. 発表標題 ベイフッ素化トリフェニレンの合成と物性解明
3. 学会等名 第33回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 廣田 宗士・中野 さち子・杉山 晴紀・瀬川 泰知
2. 発表標題 予期しない14員環形成反応によるシクロブタトリシクロペンタテトラフェニレンの合成とその性質
3. 学会等名 第33回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 瀬川 泰知
2. 発表標題 Synthesis of highly strained and topologically unique aromatic hydrocarbons
3. 学会等名 錯体化学会第73回討論会（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 瀬川 泰知
2. 発表標題 パズルのように分子を作る ～曲がった炭素分子の有機合成～
3. 学会等名 市民公開講座 第137回分子科学フォーラム（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 杉山 晴紀・渡邊 幸佑・Chihong Song・村田 和義・瀬川 泰知
2. 発表標題 ピンセット型有機分子のMicroEDによる結晶構造解析
3. 学会等名 2023年度日本結晶学会年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 杉山 晴紀・渡邊 幸佑・Chihong Song・村田 和義・瀬川 泰知
2. 発表標題 電子回折を用いた $\pi$ -拡張テトラフェニレンの微結晶構造解析
3. 学会等名 第31回有機結晶シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 渡邊幸佑・杉山晴紀・西村勝之・瀬川 泰知
2. 発表標題 すべて縮環した三次元 共役構造体の創製
3. 学会等名 第31回有機結晶シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 杉山 晴紀・渡邊 幸佑・Chihong Song・村田 和義・瀬川 泰知
2. 発表標題 Crystal structure analysis using microcrystal electron diffraction (MicroED) in Okazaki
3. 学会等名 生理研研究会「クライオ電子顕微鏡とその周辺」
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 吉田 瑠・杉山 晴紀・瀬川 泰知
2. 発表標題 Synthesis, structure, and properties of bay-fluorinated triphenylenes
3. 学会等名 SOKENDAI Asian Winter School 2023 (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 塚本 兼司、高木 幸治、瀬川 泰知
2. 発表標題 Synthesis and physical properties of thienocyclopenta-fused pyrenes
3. 学会等名 SOKENDAI Asian Winter School 2023 (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 塚本 兼司、高木 幸治、瀬川 泰知
2. 発表標題 チエノシクロペンタジエン環を縮環したピレン誘導体の合成と物性
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 廣田 宗士、中野 さち子、杉山 晴紀、瀬川 泰知
2. 発表標題 予期しない14員環形成反応によるシクロブタトリシクロペンタテトラフェニレンの合成とその性質
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 長瀬 真依、中野 さち子、瀬川 泰知
2. 発表標題 複数のチオフェン環が縮環した非平面 共役分子の合成と性質
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Ryu Yoshida, Haruki Sugyama, Yasutomo Segawa
2. 発表標題 Synthesis and property of bay-fluorinated triphenylenes
3. 学会等名 SOKENDAI Asian Winter School 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Soshi Hirota, Sachiko Nakano, Haruki Sugyama, Yasutomo Segawa
2. 発表標題 Unexpected 4-membered-ring formation in the carbonylation reaction of tetraphenylenes
3. 学会等名 SOKENDAI Asian Winter School 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 瀬川泰知
2. 発表標題 Synthesis of topologically unique molecular nanocarbons
3. 学会等名 第63回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 瀬川泰知
2. 発表標題 トポロジカル 共役分子の合成と展開
3. 学会等名 第91回有機化学研究会 (白鷺セミナー) (招待講演)
4. 発表年 2022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
--	---------------------------	-----------------------	----

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