

戦略的創造研究推進事業  
研究領域「低エネルギー、低環境負荷で持続可能な  
ものづくりのための先導的な物質変換技術の創出」  
(ACT-C)

研究課題「ブタジエンを鍵とする非平面  $\pi$  電子系の創製と  
機能発現」

## 研究終了報告書

研究期間 平成24年10月～平成30年10月

研究代表者: 深澤愛子  
(名古屋大学大学院理学研究科、准教授)

# 目次

§ 1. 研究実施の概要	(2)
(1) 実施概要	
(2) 顕著な成果	
§ 3. 研究実施体制	(4)
(1) 研究体制について	
(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について	
§ 4. 研究実施内容	(6)
§ 6. 成果発表等	(18)
(1) 原著論文発表	
(2) その他の著作物	
(3) 国際学会発表及び主要な国内学会発表	
(4) 知財出願	
(5) 受賞・報道等	
(6) 成果展開事例	
§ 7. 研究期間中の活動	(23)
(2) 主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動	

## § 1. 研究実施の概要

### (1) 実施概要

本研究では、有機エレクトロニクスが決定的な進歩に貢献する機能性材料の創出を究極のゴールに設定し、新たな分子機能の獲得や、凝集系での優れた物性や機能発現のための高次構造制御の実現を可能とするような新奇な非平面  $\pi$  共役骨格の開発に取り組んだ。具体的には、平面性の高い二本の  $\pi$  共役鎖をブタジエンあるいはビ(ヘテロアリール)を介して連結することで、**非平面構造と  $\pi$  共役の効果的な拡張を両立できる分子群**、すなわち**非平面二次元  $\pi$  電子系**を新たに設計し、固体状態で強い分子間相互作用を生じうる新たな  $\pi$  共役分子群の構築に取り組んできた。その結果、これまでの間に近接したアルキン部位をもつ非平面大環状  $\pi$  電子系、高配向性アモルファス半導体を指向したラグビーボール型環状オリゴチオフェン、ヘプタレン骨格を基盤とするねじれた二次元  $\pi$  電子系といった幾つかの新奇  $\pi$  電子系について大量合成法の確立に成功し、これらの特異な構造に起因する物性や反応性を明らかにした。また、非平面構造をもつ新たな可溶性置換基を開発し、塗布型有機半導体の末端修飾法として優れた特徴をもつことを示した。さらに、上述の非平面二次元  $\pi$  電子系の合成研究の過程において、チオラクトンの基本骨格とする新たな機能性有機色素 S-ペックマン色素の開発にも成功し、電子受容性  $\pi$  電子系の新たな基本骨格としての潜在性や近赤外発光材料の基本骨格としての有用性を示した。

### (2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

#### 1.

近接したアルキン部位をもつ非平面大環状  $\pi$  電子系 **1** の大量合成法を確立し、**1** が光照射および温和な加熱のいずれにおいても [2+2] 型の付加環化生成物 **2** を与えるという特異な反応性を示すことを見出した (*J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1731)。また、熱条件における反応性が縮環部位の芳香族性に依存することを見だし、**1** のチオフェン縮環部位を酸化により脱芳香族化することで、室温でも熱的渡環環化が進行することを示した (*J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8738)。これらは遷移金属を用いないアルキンの [2+2] 付加環化として極めて稀な例であり、有機化学の中でも最も基本的かつ重要なペリ環状反応に対して、反応性制御のための新たな方法論を提供したといえる。

#### 2.

テトラキスデヒドロ[16]アヌレンの生成を鍵とする連続的渡環環化を駆使することで、ジベンゾ[a,e]ペンタレンの外周部にさらに4つの芳香環が縮環した多環縮環ペンタレンの合成に成功した。得られた多環縮環ペンタレンが十分に高い熱的安定性をもつと共に、ジベンゾ[a,e]ペンタレンをはるかに上回る強力な反芳香族性をもつことを明らかにした。この強力な反芳香族性と高度に  $\pi$  共役が拡張した構造を反映し、多環縮環ペンタレンは近赤外領域に及ぶ長波長領域での光吸収特性や、低い還元電位といった特徴的な物性をもつ。以上の結果は、多環縮環式  $\pi$  電子系の新たな合成法を提供するのみならず、「安定な反芳香族分子」の分子設計に対して重要な指針を示した (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 3270)。

<科学技術イノベーション・課題解決に大きく寄与する成果>

#### 1.

3,3'-ビチオフェン誘導体を前駆体とする合成により、チオラクトンが交差共役した新たな有機色素 3,3'-ビチオフェニリデン-2,2'-ジオン (S-ペックマン色素) を開発し、これらがフラーレン C<sub>60</sub> に匹敵する高い電子受容性をもつことや (*Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7117)、アンバイポーラー型ポリマー半導体の優れた構成単位となることを明らかにした。また、S-ペックマン色素の環拡大反応により異性体であるジケトチオピラノチオピランが得られることを見いだした。この誘導体は優れた赤色～近赤外発光特性を有しており、有機 EL および発光性電気化学セル (LEC) の発光材料として機能することを明らかにした。

#### 2.

硫黄を含む9員環でエンドキャップしたオリゴチオフェンを合成し、この化合物が従来のアルキル置換オリゴチオフェンと比較して低いフロンティア軌道準位、高い溶解性をもつと共に、優れた分子配向性をもつこ

とを明らかにした。この特徴を反映し、本化合物を用いた塗布法によって作製した FET 素子は優れた特性を示すと共に、アルキル置換オリゴチオフェンと比較して高い大気安定性をもつことを示した。硫黄を含む中員環の構造特性が、 $\pi$  電子系の溶解性の向上とフロンティア軌道準位の抑制、分子配向制御に有効であることを示した結果であり、 $\pi$  電子系材料の末端修飾法としての潜在性を示す結果である (*Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 11503).

### § 3. 研究実施体制

#### (1) 研究体制について

##### ① 深澤グループ

研究代表者: 深澤 愛子 (名古屋大学大学院理学研究科、准教授)

研究項目

- ・非平面二次元  $\pi$  電子系の分子設計
- ・グラムスケール合成に展開可能な合成法の開拓
- ・物性評価
- ・理論計算
- ・FET デバイス特性評価

参画した研究者の数 (研究員 0 名、研究補助員 0 名、学生 8 名)

#### (2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

本研究課題の遂行にあたり、以下の研究グループとの共同研究を実施した。

##### 【量子化学計算】

- ・反応機構に対する理論アプローチ: 吉澤一成 教授, 塩田淑仁 准教授 (九大先導研)
- ・励起状態分子の計算: Stephan Irle 教授, 横川大輔 特任准教授, 土方 優 助教 (名大 WPI-ITbM)
- ・電子共役に対する理論アプローチ: Rainer Herges 教授 (ドイツ・キール大学)  
(以上のグループとは現在も継続的に共同研究を行っており、近密な共同研究関係を構築している。)

##### 【光学特性およびエレクトロニクス素子特性の評価】

- ・MCD (磁気円二色性スペクトル) の測定: 小林長夫 教授 (東北大学(当時)), 清水宗治 准教授 (九大院工)  
(研究項目 1 で開発した新規縮環  $\pi$  電子系の電子構造の解明)
- ・二光子吸収特性評価: 鎌田賢司 主任研究者 (産総研)  
(研究代表者の所属機関の平成 26 年度客員教授として同氏を招聘し、二光子吸収分光法についてご講義いただくと共に、自前で測定を行うための測定系のセットアップに際して技術的なご助言をいただいた。その後も、必要に応じて継続的に試料を送って評価していただいている。)
- ・薄膜トランジスタ (FET) 素子特性の評価: 岡本敏弘 准教授, 竹谷純一 教授 (東大新領域)  
(同グループとの共同研究においては、深澤グループの学生 2 名を竹谷研究室に派遣し、素子作製や評価のノウハウ、薄膜の解析技術をご教授いただき、自前で素子評価ができる体制を整えることができた。)
- ・有機薄膜太陽電池の素子特性評価: 平本昌宏 教授 (分子研)  
(ACT-C が契機となり、学生 1 名と共に平本研究室を訪問し、本研究で開発した新規  $\pi$  電子系を用いて有機薄膜太陽電池の作製および評価をご指導いただいた。)
- ・発光性トランジスタおよび発光性電気化学セル (LEC) の評価: 竹延大志 教授, 坂上 知 特任准教授 (名大院工)  
(同じ大学内という地の利を生かして当グループの学生を頻繁に派遣し、竹延研究室のメンバーに混じって素子作製や評価の技術をご指導いただいている。)
- ・高分子有機半導体の合成および評価: 尾坂 格 教授 (広大院工), 小澤文幸 教授, 脇岡正幸 助教 (京大化研)

また、以下の ACT-C 研究者および「 $\pi$  電子系分子探索ワークショップ」に参加した物性科学者との間で未発表結果を含めて情報交換を行い、共同研究の可能性について議論を行なっている。

- ・森 健彦 教授 (東工大): アンバイポーラ型有機薄膜トランジスタ特性の評価
- ・齋藤 守 准教授 (阪大): 新規結合形成反応をもちいた機能性  $\pi$  電子系分子の合成
- ・飯田琢也 准教授 (大阪府立大): 光ピンセット技術をもちいた非平面二次元  $\pi$  電子系の集積化

以上に加えて、本研究プロジェクト以外で行った研究において、本研究者は ACT-C 研究期間内に以下の研究グループとの共同研究を開始し、現在も継続的に実施している。

- 超高速レーザー分光 (過渡吸収スペクトル):宮坂 博 教授, 五月女 光 特任助教 (阪大院基礎工)
- 蛍光イメージング, STED イメージング:東山哲也 教授, 佐藤良勝 特任講師 (名大 WPI-ITbM)
- 二光子 STED イメージング:根本知巳 教授 (北大電子研)
- 液晶材料に関する研究:大園拓也 主任研究者・グループ長 (産総研)

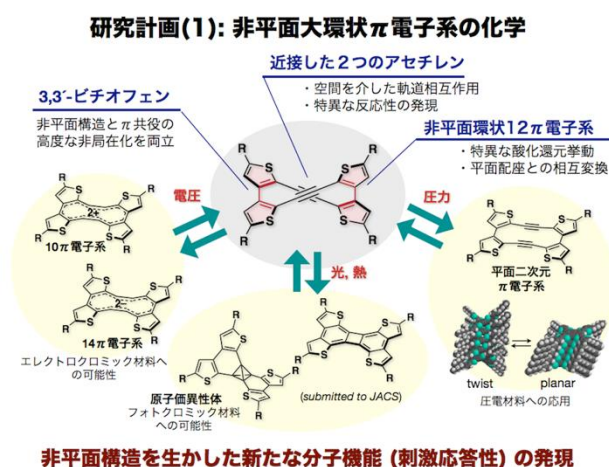
さらに, 将来の我が国の科学技術を担う優れた研究者が産学を超えて強力なネットワークを形成することの重要性を鑑み, 本研究者が中心となり, 同世代の科学者を集めて「**触発型有機化学研究会**」を 2016 年 12 月に設立した. 有機化学の深化と周辺領域の融合による新学術分野の創出を目指し, 最新の研究成果を共有するのみならず我々の世代が今後取り組むべき課題について率直に議論し, 相互に触発し合う集団を目指す. 現時点で, 30 代後半の気鋭の大学研究者に加え, 数名の企業研究者も含む 50 人超から構成されており, 2017 年 8 月に名古屋大学で第1回の研究会を開催する予定である.

## § 4. 研究実施内容

### 研究項目1. 非平面大環状 $\pi$ 電子系の創出と機能発現

#### ①研究のねらい

第一の標的化合物群として、平面性の高い二本のジエニルアセチレン同士を連結した環状二量体を設計した。非平面共役拡張ユニットである3,3'-ビチオフェン骨格を介してアセチレンを連結し、8の字型に捻れた環骨格を形成することで、非平面  $\pi$  共役骨格全体にわたって  $\pi$  共役が非局在化することができる。また、分子内で二つのアセチレン部位が近接した構造に固定されるため、空間を介した軌道相互作用に起因して特異な物性や反応性の実現が期待される。さらに、このねじれ8の字型配座と平面配座との間の動的な構造変化により、電子構造や凝集状態の著しい変化を誘起することができると考えられる。これらの特徴を新たな分子機能に結びつけることを目指し、以下の項目について研究をおこなった。



#### ②研究実施方法

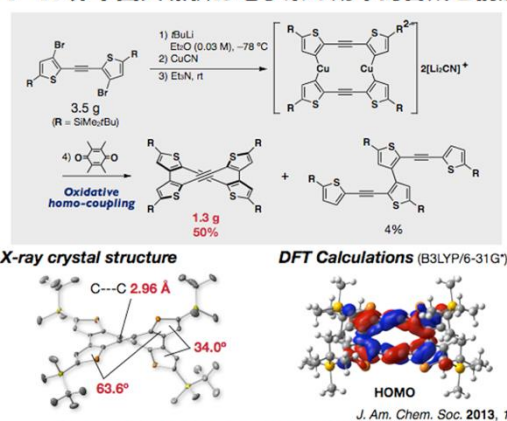
- (1) **ジアリールアセチレン環状二量体の迅速合成法の確立**：第一に、ジアリールアセチレン環状二量体の歪みの大きい中員環を効率よく合成する方法の確立に取り組んだ。ビス(3,3'-ジブromo-2,2'-チエニル)アセチレンを出発原料とし、有機金属反応剤を中間体とする酸化的ホモカップリングを種々検討することで、グラムスケール合成が可能な方法論の確立に取り組んだ。
- (2) **光および熱による原子価異性化反応の検討**：ジアリールアセチレン環状二量体もちいて光反応や熱反応をおこなうことで、渡環 [2+2] 付加環化によってビフェニレンやテトラヘドラン誘導体などの原子価異性体へ変換可能かどうかについて検討した。また、得られた新たな縮環  $\pi$  電子系について、各種分光法および結晶構造解析、電気化学特性、熱分析などにより、反応前後の物性変化を明らかにし、 $\pi$  共役スイッチとしての可能性を探索した。
- (3) **酸化、還元反応の検討**：本標的化合物は非平面 12  $\pi$  電子系であり、中性状態では非芳香族である。これを二電子酸化および二電子還元によって、高いヒュッケル芳香族性をもつ平面  $\pi$  電子系に変換できると考えられ、大幅な骨格構造変化や物性の変化が期待される。もしくは、酸化および還元誘起され、熱や光反応とは異なる様式での渡環環化が進行し、新奇な縮環  $\pi$  電子系を与える可能性も考えられる。以上の考えを念頭に、ジアリールアセチレン環状二量体の電気化学的および化学的な酸化還元について種々検討した。
- (4) **周辺構造修飾による機能性材料への展開**：本骨格のねじれ8の字型配座と平面配座との間の動的な構造変化により、電子構造や凝集状態の著しい変化をもたらす分子系の構築をめざして研究を行なった。

#### ③採択当初の研究計画(全体研究計画書)に対する現在の研究進捗状況(§ 2. と関連します)と得られた成果

全体計画書に記載した当初の研究計画に対して、項目(1),(2),(3) に関しては概ね予定通り研究が進み、大環状アルキンの効率的合成法の開発ならびにその  $\pi$  共役様式、特異な反応性を解明することができた。特に、近接したアルキン部位をもつ大環状  $\pi$  電子系の渡環環化は、従来法では合成が困難な縮合多環式  $\pi$  電子系の合成法として有用であり、得られた一連の二次元  $\pi$  電子系が魅力的な光学特性や電気化学特性をもつことを示した。合成化学、構造有機化学の視点からは多くの重要な成果を得ることができたといえる。一方で、大環状  $\pi$  電子系の光や熱による異性化が非可逆過程であり、逆反応が実現する系を見出すには至っておらず、真の意味での「 $\pi$  共役スイッチ」への展開の見通しを立てるには至っていない。また、大環状  $\pi$  電子系自体の渡環環化に対する反応性が高いことに起因して、凝集系におけるねじれ構造と平面構造の間の相互変換を実現する分子系の開発には、母骨格の分子設計の見直しを含めて今後さらなる検討が必要である。本研究項目で得られた成果を以下に示す。

1) ジアリールアセチレン環状二量体の効率的合成と構造特性の解明:ビス(3,3'-ジブromo-2,2'-チエニル)アセチレンを出発原料とし, シアノクプラートを經由する酸化的ホモカップリングをおこなうことで, 標的化合物であるチオフェン縮環ビスデヒドロ[12]アヌレンを収率 50%で得ることに成功した(*J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1731). X線結晶構造解析により, 得られた大環状化合物はねじれた8の字型の分子構造をもち, 向かい合うアセチレン炭素間の原子間距離は 2.98 Å と, ファンデルワールス半径の和 3.40 Å よりも顕著に短いことがわかった. また, 理論計算により, 向かい合うアセチレン同士に空間を介した軌道相互作用の存在が示唆された.

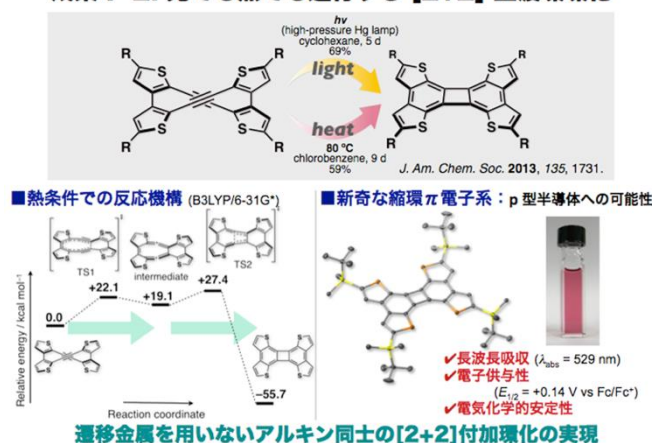
### 成果 1-1: 非平面大環状π電子系の効率的合成と構造特性



非平面骨格にわたるπ共役系の非局在化を確認

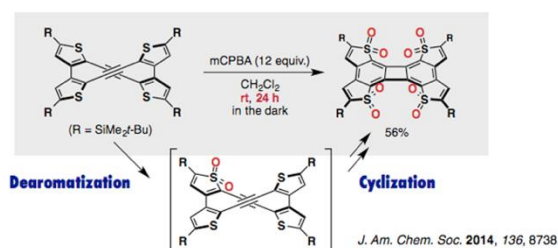
2) 光でも熱でも進行する[2+2]型渡環環化の実現: 上述で得られたチオフェン縮環ビスデヒドロ[12]アヌレンの反応性について種々検討をおこなったところ, 光照射によって [2+2] 付加環化が進行するのみならず, 80 °C という温和な加熱条件においても同一の付加環化生成物を与えるというユニークな反応性をもつことを見いだした (*J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1731). 理論計算によって, 光反応が協奏的な [2+2] 付加環化であるのとは対照的に, 熱反応は段階的な 8π および 4π 電子環状反応を経た形式的な [2+2] 付加環化であることに加え, 縮環部位のチオフェンの適度に低い芳香族性が極めて重要な役割を果たしていることを明確に示した. これは, 有機化学の中でも最も基本的かつ重要なペリ環状反応の化学に新たな知見を与えるものである. また, 本反応で得られた含シクロブタジエン縮環 π 電子系は, 長波長領域での光吸収や高い電子供与性, 多段階酸化還元特性を示すことから, p 型有機半導体の基本骨格として魅力的である.

### 成果 1-2: 光でも熱でも進行する [2+2] 型渡環環化

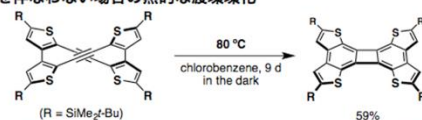


3) 脱芳香族化により促進される渡環環化: 前述の渡環環化は魅力的な縮合多環式π電子系を与えるものの, 極めて遅い反応であり, 大スケールでの種々の誘導体合成へと発展させるためには本質的な反応条件の改善が必要不可欠である. そこで, ビスデヒドロ[12]アヌレンの熱的な渡環環化の活性化エネルギーが, 縮環部位の芳香族性が低くなるほど顕著に低下するということに注目し, チオフェン縮環部位を酸化により脱芳香族化し, 渡環環化の反応性を高めることを着想した. 実際, チオフェン縮環ビスデヒドロ[12]アヌレンの mCPBA 酸化をおこなったところ, 室温でも [2+2] 型の渡環環化が進行し, チオフェン-S,S-ジオキドを縮環部位にもつ環化生成物を中程度の収率で得ることに成功した (*J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8738). これによって, テトラチエノピフェニレンの実践的な大量合成の道が大きく拓けたといえる. また, 含アルキン環状 π 電子系の反応性を, 縮環部位の芳香族性により制御可能であることを示した結果であり, 他の環化反応にも拡張できる新概念として十分に期待できる. なお, 本反応で得られた酸化型テトラチエノピフェニレンは, 電子供与性に富む非酸化体とは対照的に, 有機薄膜太陽電池の代表的な n 型半導体材料である PC<sub>61</sub>BM に匹敵する高い電子受容性

### 成果 1-3: 脱芳香族化による渡環環化の劇的な促進効果



#### c.f.) 酸化を伴わない場合の熱的な渡環環化



縮環部位の芳香族性スイッチングにより反応性の制御に成功

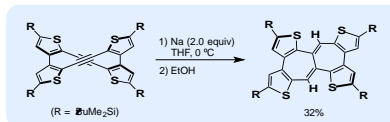


をもつことに加え、優れた蛍光発光特性をもつことから、光機能性材料や有機半導体の基本骨格としての潜在性が期待できる。

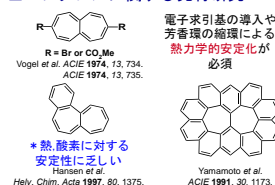
4) 還元的渡環環化: チオフェン縮環ビスデヒドロ[12]アヌレンのジアニオンを合成する目的で金属ナトリウムを作用させたところ、項目 1-2 とは異なる様式の渡環環化が進行し、7 員環縮環構造をもつテトラチエノヘプタレンが得られることを見いだした。得られたテトラチエノヘプタレンは、これまでに知られているヘプタレン誘導体の中でも例外的に高い熱安定性をもつことや、対応するジアニオンのカリウム塩が Hückel 芳香族性をもつことを実験的に明らかにした(*Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7636)。本研究はヘプタレンジアニオンの結晶構造解析に成功した初めての例であり、非平面構造をもつ非交互炭化水素の芳香族性の発現に重要な知見を与えるものであると位置付けられる。

一方、ベンゼン縮環部位をもつヘプタレンを同様の方法で合成し、そのジアニオンの芳香族性について NMR および理論計算により検証した結果、テトラベンゾヘプタレンジアニオンは負電荷が局在化した構造をもち非芳香族に分類されることを明らかにした (Rainer Herges 教授との共同研究、現在投稿準備中)。縮環部位の芳香族性の度合いが、有利な極限構造に大きな影響をもたらすことを反映していると考えられる。非ベンゼン系芳香族炭化水素やアヌレン、デヒドロアヌレン類など、反応性に富む  $\pi$  共役炭化水素の化学において、低い芳香族性をもつチオフェンを縮環させることが、母体の  $\pi$  電子系の性質を損なわずに熱力学的安定化を行うことのできる有用な方法であることを示す結果であるといえる。

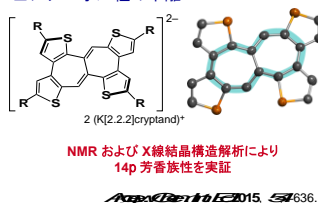
成果 1-4: 還元的渡環環化によるチオフェン縮環ヘプタレンの合成



■ヘプタレンに関する先行研究



■ジアニオン種の単離

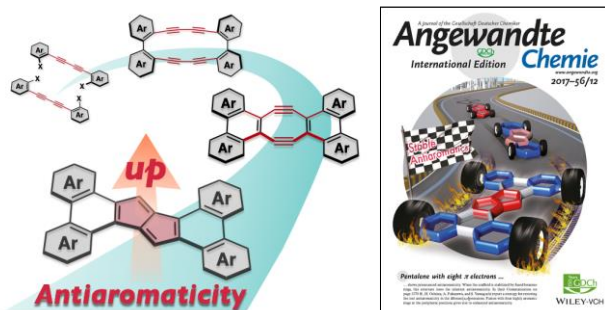


高度に縮環したヘプタレンの合成に成功、ジアニオンの芳香族性を実証

④当初計画では想定されていなかった新たな展開があった場合、その内容と展開状況と得られた成果

5) 拡張型大環状  $\pi$  電子系への展開: 上述の結果を踏まえ、さらに高度に縮環した  $\pi$  電子系の合成への展開を指向し、より大きな非平面大環状  $\pi$  電子系を用いることを考えた。チオフェン縮環ビスデヒドロ[12]アヌレンのアルキン部位をブタジインに拡張した類縁体の合成について検討したところ、原子価異性体であるテトラチエノジベンゾデヒドロ[8]アヌレンが得られ、さらなる渡環環化により高度な縮環構造をもつジベンゾ[a,e]ペンタレン誘導体へと変換可能であることを明らかにした。得られた一連の多環縮環ペンタレンは、代表的な反芳香族分子ペンタレンにフェナントレンが縮環した構造を有しており、興味深いことにこれらは極めて高い熱安定性をもつにもかかわらず、ジベンゾ[a,e]ペンタレンをはるかに上回る強力な反芳香族性をもつことがわかった。すなわち、フェナントレン型の縮環構造を導入することで、ペンタレン本来の強力な反芳香族性を維持したまま十分に高い安定性を付与することができることを示した (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 3270.)。この成果は、縮合多環式  $\pi$  電子系の新たな合成法を提供するのみならず、「安定な反芳香族分子」の分子設計に対して重要な指針を与えるものであり、高い評価を受けた (*Angew. Chem. Int. Ed.* Back cover; *SYNFACTS* にハイライト)。この  $\pi$  拡張型ペンタレンは、強力な反芳香族性と高度に広がった  $\pi$  電子系構造を反映し、近赤外領域に及ぶ長波長領域での光吸収特性や、低い還元電位といった特徴的な物性をもつ。

成果 1-5: 拡張型大環状  $\pi$  電子系への展開



- 常温でも渡環環化が進行
- $\pi$  拡張型ペンタレン合成の簡便合成
- 高い安定性と強力な反芳香族性を実証

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 3270. (Volume 56, Issue 12, Back Cover)

安定な反芳香族分子の分子設計に対して指針を与えた

## 研究項目2. 非平面環状オリゴチオフェンの化学

### ①研究のねらい

本来平面性の高い構造をもつ二本のオリゴチオフェン鎖同士を、前項と同様に 3,3'-ビチオフェン骨格を介して8の字型の環状構造に縛り上げることで、単純な一次元  $\pi$  スタック構造の形成を阻害しつつも高平面性の  $\pi$  共役骨格が各所で剥き出しになった状態をつくり、固体状態において高い配向性をもちつつ分子間が密にスタッキングした構造の形成が実現できるものと期待できる。このようなアプローチを通して、一分子の  $\pi$  電子系としての性質のみならず、強い分子間相互作用をもつアモルファス状態の創出の可能性を検討した。

### ②研究実施方法

- 1) **迅速合成法の確立**：遷移金属触媒をもちいた炭素-炭素結合形成反応を駆使することで、環状オリゴチオフェンの合成法を開発に取り組んだ。
- 2) **モデル化合物の基礎物性の評価**：得られた環状オリゴチオフェンの分光学的性質、および電気化学特性を評価することで、環骨格にわたった  $\pi$  共役の拡張を検証するとともに、空間を介して近接したオリゴチオフェン同士の相互作用の有無についても検討した。また、半導体への展開を考えた場合に基礎化学の見地から重要な一電子および二電子酸化種について、その電子構造や構造特性を検証した。
- 3) **アモルファス半導体の実現に向けた分子構造の最適化と基礎物性評価**：X線回折測定、示差走査熱量測定などにより、固体状態、薄膜状態の構造に関する情報を得るとともに、固体吸収、蛍光などの光物性や、電荷移動度の測定によって、固体状態での分子間相互作用の大きさについて評価をおこなった。また、得られた結果を踏まえて、高配向性アモルファス膜の創製の可能性に挑戦した。
- 4) **半導体特性および素子特性の評価**：上記の項目で得られた化合物をもちいて半導体特性およびそれをもちいた素子特性の評価を行った。

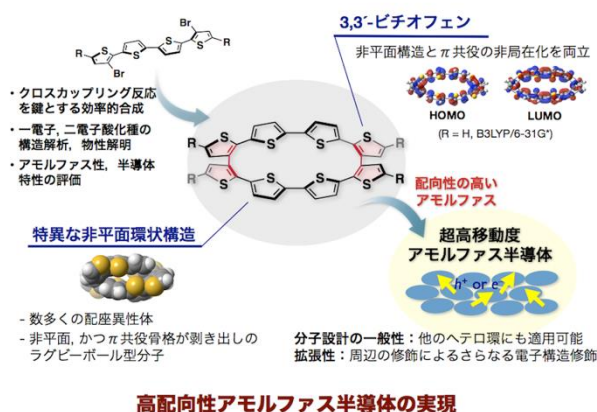
### ③採択当初の研究計画(全体研究計画書)に対する現在の研究進捗状況(§2.と関連します)と得られた成果

目的物の単離は平成 25 年度の段階で達成していたものの、効率的合成法の開発に当初の想定以上に苦戦したため、十分な量の供給が可能になるまでに想定上の期間を要した。分光学的性質や電気化学特性の評価は早期に完了していたものの、一時期はより合成の容易な他の標的化合物の合成も検討したため、固体状態での物性評価へ着手する時期は当初の計画から大幅に遅れた。得られたラグビーボール型オリゴチオフェンは期待通り優れた成膜性をもち、アモルファス性のある有機物質としての特徴が実証できた。しかしながら、従来のアモルファス材料の半導体特性を大きく塗り替えるところまでには到達できていない。構造修飾に基づく誘導体合成を続けるのではなく別のアプローチを取った方がよいと判断し、平成 27 年度より関連する研究項目 5 へと移行した。

本研究項目を通して、得られたラグビーボール型オリゴチオフェンの基礎物性評価により、本研究で「非平面共役拡張ユニット」として位置付けている 3,3'-ビチオフェンが電子構造や物性にもたらす特徴を明らかにすることができた。具体的な成果を以下に示す。

- 1) **ラグビーボール型オリゴチオフェンの迅速合成法の確立**：遷移金属触媒をもちいた逐次的なクロスカップリング反応により、ラグビーボール型の構造をもつ環状オリゴチオフェンの合成を検討した。その結果、3,3'-ビチオフェンを部分構造に有するクォーターチオフェンを鍵前駆体とし、環状ジアリール白金(II)錯体を経由する酸化ホモカップリング反応により、目的とする環状オリゴチオフェンの合成を達成した (*Chem. Commun.* **2015**, *51*, 6096)。白金(II)錯体の還元的脱離の段階での添加剤の種類が極めて重要であり、トリフェニルホスフィンを用いることで、目的物が収率 68%で得られることを見出し、大量合成への道

## 研究計画(2): ラグビーボール型オリゴチオフェンの化学



が開けた。

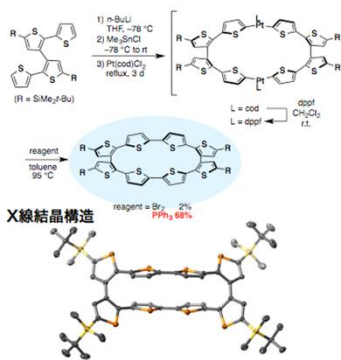
2) ラグビーボール型オリゴチオフェンの基礎物性評価：前項で合成に成功した環状オリゴチオフェンの基礎物性評価をおこなった結果、ジクロロメタン溶液中で 367 nm に吸収極大、および 516 nm に発光極大を示し、参照化合物であるクォーターチオフェン ( $\lambda_{\text{abs}} = 402 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 465 \text{ nm}$ , ストークスシフト  $3400 \text{ cm}^{-1}$ ) と比較して著しく大きなストークスシフト ( $7800 \text{ cm}^{-1}$ ) をもつことがわかった。

励起状態において大きな構造変化を起こしていることを示唆する結果であり、非平面環状  $\pi$  電子系ならではの特徴であるといえる。また、サイクリックボルタメトリー測定において、クォーターチオフェンが酸化側に 2 段階の可逆な酸化還元電位を示すのに対し、環状オリゴチオフェンはジクロロメタンの電気化学窓の範囲で 3 段階の酸化還元電位を示したことから、酸化によって生じたラジカルカチオンおよびジカチオン種において、スピン密度および電荷密度が環状骨格を介して 2 本のクォーターチオフェン骨格に非局在化していることがわかった。

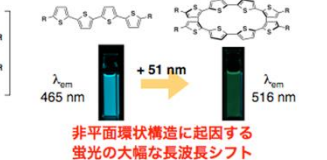
また、オリゴチオフェンの p 型半導体特性を担う化学種として重要なラジカルカチオン種についても検討をおこなった。環状オリゴチオフェンの化学酸化によりラジカルカチオンを発生させ、EPR スペクトルおよび量子化学計算により、3,3'-ビチオフェン骨格を介してスピン密度が効果的に非局在化することを明らかにした。これまでチオフェンの 3 位への  $\pi$  共役系の導入は、ベンゼン環メタ位での連結と同様に  $\pi$  共役の拡張には寄与しないと考えられていたのに対し、本研究は 3,3'-ビチオフェン骨格が非平面  $\pi$  共役拡張ユニットとして機能していることを示す重要な結果であると位置付けられる (*Chem. Commun.* 2015, 51, 6096)。

成果2: ラグビーボール型オリゴチオフェンの合成と基礎物性の解明

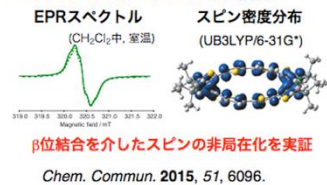
■効率的合成法の確立



■特徴的な蛍光特性

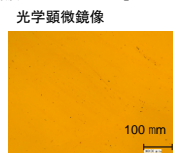


■ラジカルカチオンの電子構造

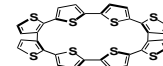
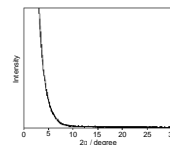


3) ラグビーボール型オリゴチオフェンの固体物性評価：末端に *t*-BuMe<sub>2</sub>Si 基をもつラグビーボール型オリゴチオフェンおよび脱シリル化を施した誘導体について、再結晶により単結晶を作製し、X 線単結晶構造解析を行った。その結果、嵩高い置換基をもつ誘導体が置換基間の立体反発を避けるように一次元状のカラム構造を形成するのに対し、脱シリル化体は環状オリゴチオフェン同士が分子間で近接した herringbone 様のパッキング構造をとることがわかった。一方で、真空蒸着法により作製した薄膜を光学顕微鏡および粉末 X 線回折実験により分析したところ、脱シリル化体は均質な薄膜を形成しており、アモルファス性の薄膜を形成することが判明し、ラグビーボール型オリゴチオフェンの高いアモルファス性が示唆された。予備的な検討の結果、この化合物は p 型の FET 特性を示したものの、そのホール移動度は  $3.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、閾値電圧は  $-13.3 \text{ V}$ 、on/off 比は  $1.9 \times 10^2$  にとどまった。従来のアモルファス性の有機半導体を上回る性能は得られなかったものの、嵩高い置換基の導入により結晶性を低下させるという従来のアモルファス性有機半導体の分子設計指針とは対照的な例として位置づけられる。

【蒸着膜のモルホロジー】



XRD (out of plane)



蒸着法でアモルファス膜を形成する (非平面構造に起因?)

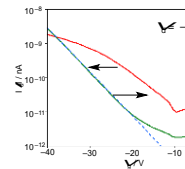
【FET 特性】 (蒸着膜 top contact/bottom gate)



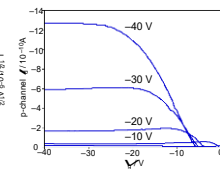
$\mu_{\text{hole}}(\text{max}) = 3.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$   
 $V_{\text{th}} = -13.3 \text{ V}$   
 $I_{\text{on}}/I_{\text{off}} = 1.9 \times 10^2$

p 型 FET 特性

transfer characteristics



output characteristics



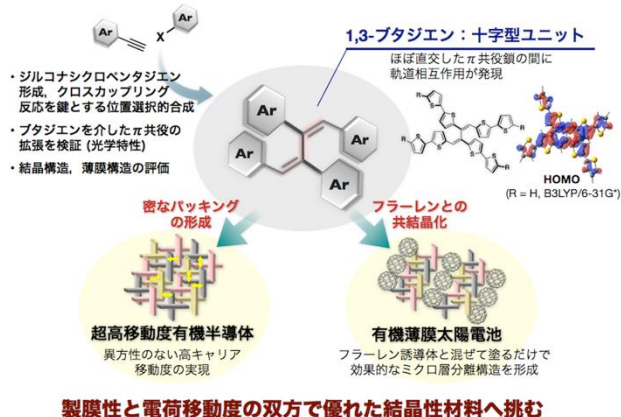
④当初計画では想定されていなかった新たな展開があった場合、その内容と展開状況と得られた成果該当なし

### 研究項目3. ブタジエン架橋十字形 $\pi$ 電子系の化学

#### ①研究のねらい

本研究の狙いを達成するための第三の分子群として、1,3-ブタジエン骨格で連結した十字型  $\pi$  電子系の開発に取り組んだ。本骨格は、置換基間の立体反発のために二本の *trans*-ジアリールエテン鎖同士がほぼ直交した十字型の分子構造をもつにもかかわらず、二本の *trans*-ジアリールエテン鎖の間には依然として軌道相互作用が存在し、 $\pi$  共役が分子骨格全体にわたって非局在化するという特異な電子構造をもつことを予備的な理論計算によって見いだしている。直交する一次元鎖どうしが共役するという特徴的な構造特性、電子構造は、特異な光物性の発現や、固体状態での秩序構造構築につながると期待した。

#### 研究計画(3): ブタジエン架橋十字形 $\pi$ 電子系の化学



#### ②研究実施方法

- 1) 迅速合成法の確立**：本研究ではまず、周辺にアリール基の置換したテトラチエニルブタジエンを標的化合物として設定し、効率的合成法の開発から取り組んだ。ジルコナシクロペンタジエンを経由するアリールアルキンの位置選択的二量化およびハロゲン化を鍵として、1,4-ジヨードブタジエン骨格を形成したのち、遷移金属触媒クロスカップリング反応および C-H アリール化反応を逐次的に組み合わせることで、種々のアリール基を有する誘導体の迅速合成法の確立に取り組んだ。また、テトラチエニルブタジエンの構造類縁体として、研究項目 1 にて合成を達成したテトラチエノヘプタレンについても検討をおこなった。
- 2) 結晶性半導体への応用に向けた分子構造の最適化と基礎物性評価**：得られた化合物の X 線結晶構造解析により、異方性の小さい密なパッキングをもつ結晶を与える誘導体を探索した。固体吸収、蛍光などの光物性や、電荷移動度の測定によって、固体状態での分子間相互作用の大きさについて評価をおこなった。

#### ③採択当初の研究計画(全体研究計画書)に対する現在の研究進捗状況(§ 2. と関連します)と得られた成果

当初の目的物であるテトラアリールブタジエンの合成は平成 24 年度の段階で達成したが、基礎物性の評価をおこなう過程において光安定性に問題があることが判明したため、テトラチエノヘプタレンへと標的化合物の見直しをおこなった。この計画変更により、固体状態での物性評価へ着手する時期は当初の計画から少し遅れた。得られたテトラチエノヘプタレンは期待通り異方性の小さなパッキング構造をもつと共に優れた成膜性をもち、十字型分子による分子配列制御という観点では、計画段階における分子設計の妥当性が実証できた。しかしながら、その半導体特性は期待を大幅に下回っていたことから、構造修飾に基づく誘導体合成を続けるのではなく別のアプローチを取った方がよいと判断し、平成 27 年度より研究項目 5 に集中的に取り組むことにした。具体的な研究進捗と得られた成果は以下の通りである。

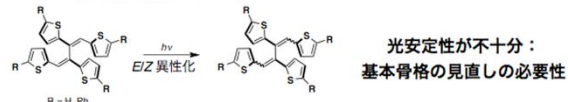
- 1) テトラチエニルブタジエン誘導体の合成および安定性**：本研究ではまず、周辺にアリール基の置換したテトラチエニルブタジエンを標的化合物として設定し、効率的合成法の開発から取り組んだ。ジルコナシクロペンタジエンを経由するアリールアルキンの位置選択的二量化およびハロゲン化を鍵として、1,4-ジヨードブタジエン骨格を形成したのち、遷移金属触媒クロスカップリング反応および C-H アリール化反応を逐次的に組み合わせることで、種々のアリール基を有する誘導体の迅速合成を達成した。  
フェニル基を導入した誘導体について X 線結晶構造解析をおこなった結果、分子間の edge-to-face 相互作用によって複雑に絡み合った特徴的なパッキング構造をもつことがわかった。一方で、光学特性評価の途上において、光照射により E/Z 異性化することが判明し、分子設計の改良が必要であることが明らかとなった。
- 2) 標的化合物の見直し： $\pi$  拡張型テトラチエノヘプタレンの合成と物性**：光安定性の向上と固体状態での等方的なパッキングの実現の両面から、テトラチエニルブタジエンのチオフェン環どうしを分子内で連

結した構造をもつテトラチエノヘプタレンを新たな標的化合物に設定した。すでに研究項目 1 において、テトラチエノヘプタレンの合成法を見いだしている。本法を用いて、チオフェン環の縮環向きの異なる 2 種類の異性体 (R = SiMe<sub>2</sub>tBu) の合成に成功し、これらが十分な光および熱安定性をもつことを明らかにした。

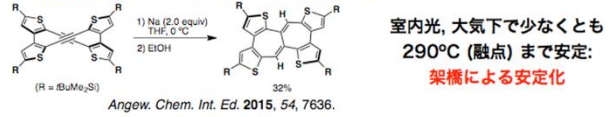
X 線結晶構造解析の結果、チオフェン環の縮環方向に依存してチオフェン環上の置換基の突き出す向きが大きく異なり、2,2'-ビチオフェンを部分構造に含む異性体の方が、より大きな  $\pi$  共役鎖どうしの重なりが期待できることが見込まれた。また、これらの電気化学特性を比較した結果、3,3'-ビチオフェンを部分構造にもつ誘導体の酸化過程が非可逆であるのに対し、2,2'-ビチオフェンを部分構造に含む異性体は二電子酸化に対応する可逆な二段階の酸化還元過程を示すことが明らかとなった。縮環させるチオフェンの向きによって一電子および二電子酸化種の電子構造が大きく摂動を受けることを意味しており、チオフェン縮環部位をもつ  $\pi$  電子系における縮環様式の考慮が重要であることを示した。

### 成果3: プタジエン架橋十字形 $\pi$ 電子系の合成と基礎物性

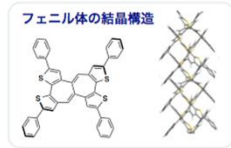
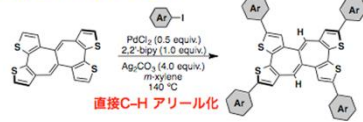
#### ■当初の標的化合物: テトラアリアルプタジエン



#### ■新たな基本骨格: テトラチエノヘプタレン



#### $\pi$ 拡張型ヘプタレンの合成



3)  $\pi$  拡張型テトラチエノヘプタレンの固体構造と半導体特性の評価 (~H27 年度): 以上の結果を踏まえ、2,2'-ビチオフェンを部分構造に含むテトラチエノヘプタレンに焦点を絞ってグラムスケール合成に取り組み、パラジウム触媒をもちいたチオフェン環の直接 C-H アリール化反応により、種々のアリアル基をもつ誘導体を合成した。中でも、フェニル基をもつ誘導体は X 線結晶構造解析により  $\pi$  共役鎖同士が分子間で効果的に重なった特徴的なパッキング構造をもち、スピコート法および真空蒸着法のいずれにおいても均質な膜が得られることを見出した。結晶構造を用いた ADF 計算により、電荷移動度の支配因子の一つであるトランスファー積分の見積を行ったところ、近接した分子間の電荷カップリングは異方向性が小さく、正孔および電子に対してのそれぞれ 56-58 meV および 27-37 meV と比較的大きな値を示したことから、この結晶中でみられたパッキング構造においては比較的高いキャリア移動度の実現が期待された。一方で、この化合物は真空蒸着法によりアモルファス性の薄膜を形成し、p 型の FET 特性を示すことがわかったものの、そのホール移動度は  $3.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、閾値電圧は -6.6 V, on/off 比は  $1 \times 10^2$  と低い水準にとどまった。アモルファス性の有機半導体としてはリーズナブルな結果であるものの、半導体特性の大幅な改善が求められる。溶液法で作製した薄膜においても同様の結果が得られており、周辺の置換基のさらなる検討が必要であることがわかった。

- 平面性と非平面性をあわせもつ
- 高い熱的安定性
- 多段階酸化還元系

【結晶構造を基にした理論計算】

電荷カップリング行列要素 V [meV]  
(ADF program, PW91/TZ2P level)

V (hole) 58.6 meV  
V (electron) 27.0 meV

V (hole) 56.7 meV  
V (electron) 36.9 meV

【FET 特性】 (蒸着膜 top contact/bottom gate, Si/SiO<sub>2</sub> (HMDS))

transfer characteristics

output characteristics

光学顕微鏡像

100 nm

アモルファス性薄膜

$\mu_h(\text{max}) = 3.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$   
 $V_{th} \leq -6.6 \text{ V}, I_{on}/I_{off} = 1 \times 10^2$

④当初計画では想定されていなかった新たな展開があった場合、その内容と展開状況と得られた成果 該当なし

## 研究項目4. 3,3'-ビチオフェンを鍵前駆体とする機能性色素の創製

### ①研究のねらい

上述の研究項目1~3において、鍵となる「非平面  $\pi$  拡張ユニット」として 3,3'-ビチオフェンを含む種々の  $\pi$  電子系の合成に取り組んできた。これらの研究過程において、3,3'-ビチオフェンを部分構造にもつ化合物を経由した際、鮮やかに呈色する微量の副生成物が頻繁に得られる。生成物の構造解析をおこなった結果、3,3'-ビチオフェニリデン-2,2'-ジオンを基本骨格にもつことが明らかになった。本骨格は、古典的な有機色素であるペックマン色素の硫黄類縁体であり、長波長域での吸収に加えて高い電子受容性をもつことが予想されることから、新たな機能性色素としての潜在性が期待できる。そこで本研究では、この色素を「S-ペックマン色素」と名付け、遷移金属触媒をもちいたクロスカップリング反応を駆使した合成戦略により効率的合成法の確立に取り組んだ。さらに、これらの物性の解明をもとに、高い電子受容性を生かした機能性色素としての展開に取り組んだ。

目指す物性として、現在の  $\pi$  電子系科学において挑戦的な課題である (1) 高効率近赤外発光 (2) 高効率発光と高キャリア移動度の両立 という、従来の分子設計の考え方では実現が困難な物性に狙いを定め、S-ペックマン色素の潜在性を検証することに取り組んだ。前者は、バイオイメージング技術の革新や有機発光素子に基づく新たなヘルスケアデバイスやバイオセンサーの創製、後者は単層有機発光素子や有機レーザーの実現のための基盤技術として、有機エレクトロニクスやライフサイエンスにおいて重要であると同時に、何よりもこれまでの常識では実現困難なジレンマを抱えているため、基礎学術的にも重要な課題である。

### ②研究実施方法

- 1) **迅速合成法の確立**: 3,3'-ビチオフェンを出発原料として用い、遷移金属触媒をもちいたクロスカップリング反応を駆使することで種々のアリール基を両末端に有する S-ペックマン色素の迅速合成法の確立に取り組んだ。
- 2) **基礎物性の評価**: 得られた S-ペックマン色素の分光学的性質、および電気化学特性を評価することで、その電子受容性の高さや長波長吸収特性における置換基効果を検証した。
- 3) **分子構造の最適化と基礎物性評価**: 得られた化合物の中から、優れた発光特性や半導体特性を示す誘導体を探索した。また、得られた結果を踏まえて、骨格構造および周辺構造の修飾によって誘導体の合成をおこない、その物性の解明に取り組んだ。

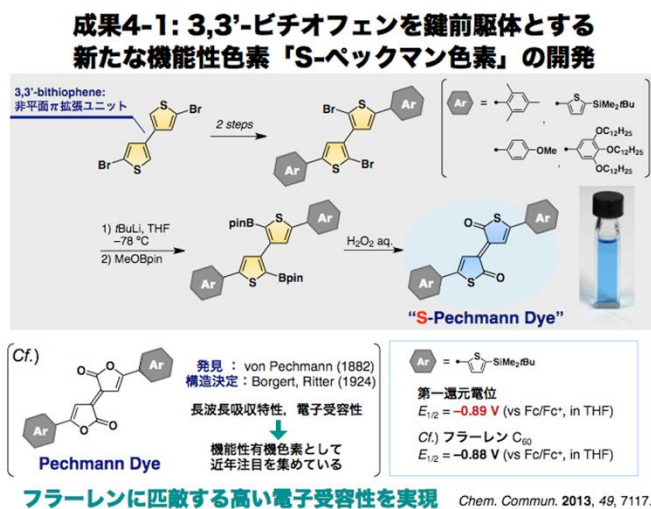
### ③採択当初の研究計画(全体研究計画書)に対する現在の研究進捗状況(§2. と関連します)と得られた成果

本研究項目は、前述の研究項目 1~3 の検討過程で予期せず見出された結果に基づいて発案されたものであり、採択当初は計画になかったため、得られた成果については次項に記載した。

### ④当初計画では想定されていなかった新たな展開があった場合、その内容と展開状況と得られた成果

#### 1) S-ペックマン色素の迅速合成法の開発および基礎物性の解明 (Chem. Commun. 2013, 49, 7117): 非平面共役ユニットである 3,3'-ビチオフェン誘導体の 2,2' 位にボリル基を導入したのち酸化することで、S-ペックマン色素の合成に成功した。S-ペックマン色素は、長波長領域での光吸収や近赤外発光、および多段階の酸化還元特性などの特徴的な性質を示し、特にその還元電位は、電子受容性 $\pi$ 電子系の代表格であるフラレン C<sub>60</sub> に匹敵する値であった。また、理論計算により、S-ペックマン色素の LUMO はラクトン構造をもつペックマン色素より低く、このような電子構造の実現において硫黄のサイズ効果が重要な役割を果たしていることを示した。

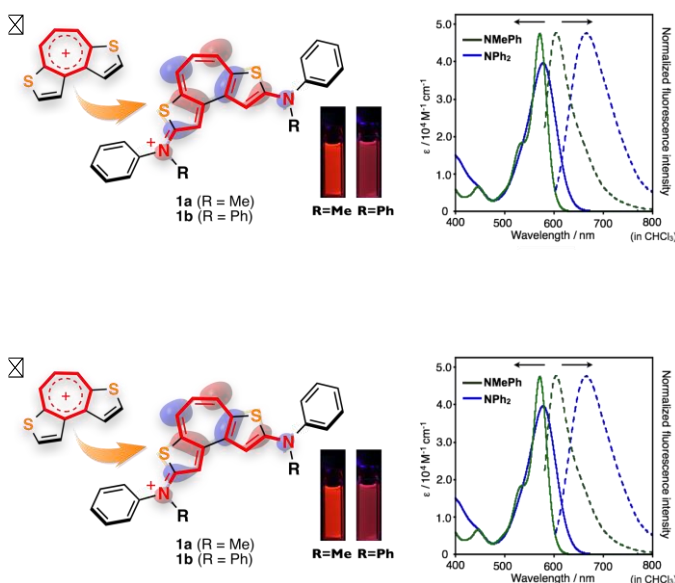
さらに、得られた S-ペックマン色素は、溶液状態では青色を呈するのに対し、結晶状態



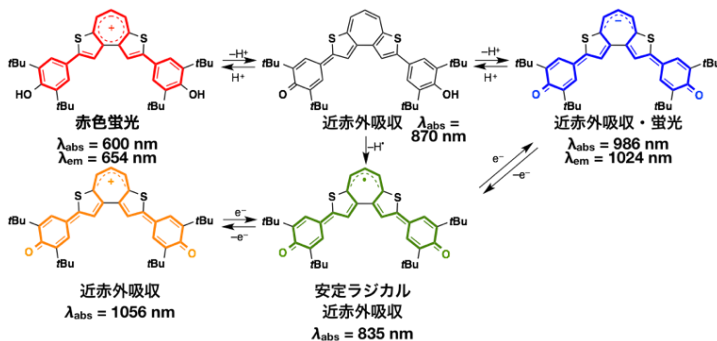
では金属光沢をもつ黒色であり、X線結晶構造解析および固体状態での吸収特性、理論計算の結果より、密な  $\pi$  スタッキングに起因して強い分子間相互作用を発現していることが明らかとなった。以上は、S-ペックマン色素の新たな電子受容性  $\pi$  共役系の基本骨格としての潜在性を示す結果である。

### 6) 3,3'-ビチオフェンを部分構造にもつ

ポリメチン型赤色発光色素の創製：近赤外発光色素の創製という課題に対して、3,3'-ビチオフェンの特徴を生かした分子設計を着想し、拡張ポリメチン  $\pi$  電子系骨格を創ることを考え、トロピリウムイオンに2つのチオフェン環が縮環したカチオン性色素を設計した。分子内オレフィンメタセシスを鍵反応に用いることにより、簡便な合成経路を確立した。得られたアミノ置換ジチエノトロピリウムイオンは、正電荷が分子全体に非局在化したローダミン様の構造をもち、可視領域での強い吸収と赤色蛍光を示した。末端にジフェニルアミノ基を導入した誘導体 **1b** は、クロロホルム中で  $\lambda_{\text{abs}} = 571 \text{ nm}$  に吸収極大をもつとともに ( $\epsilon = 37800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )、深赤色蛍光を  $666 \text{ nm}$  に示し、その蛍光量子収率は  $\phi_f = 0.10$  であった。本分子設計において、3,3'-ビチオフェンという部分構造をもたせることは極めて重要であり、理論計算によって2,2'-ビチオフェンの部分構造をもつ誘導体は大きく異なる  $\pi$  共役様式に起因して、非発光性となることが示唆された。3,3'-ビチオフェンの部分構造をもつジチエノトロピリウムイオンが安定なカチオン性色素の基本骨格として有用であることを示した (*Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17571)。



また、さらなる長波長吸収・発光特性や外部刺激応答性の発現を狙い、本骨格のアミノ基のかわりに2つのフェノール部位を導入したキノイド型  $\pi$  共役化合物を新たに合成した (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 6848.)。この化合物はフェノール部位の酸塩基平衡に起因して、プロトン化をうけたカチオンと脱プロトン化されたアニオンを含む三状態間を可逆に行き来することができ、pH 変化に伴って劇的な光物性変化を引き起こすことがわかった。具体的には、酸性条件では強い赤色蛍光を発生し、塩基性条件では近赤外領域に強い吸収をもつという pH 応答性の光物性をもつ。さらに、同じ化合物を酸化することで安定な中性ラジカルへと変換することができ、このラジカル種が  $1600 \text{ nm}$  という極めて長波長領域に吸収をもつことや、酸化還元に伴い近赤外領域で特徴的なエレクトロクロミズムを示すことも明らかにした。すなわち、本化合物は pH 変化や酸化還元により5つの状態間を相互変換することができる特徴的な  $\pi$  共役系であり、新たなタイプの刺激応答性近赤外色素としての展開が期待できる。

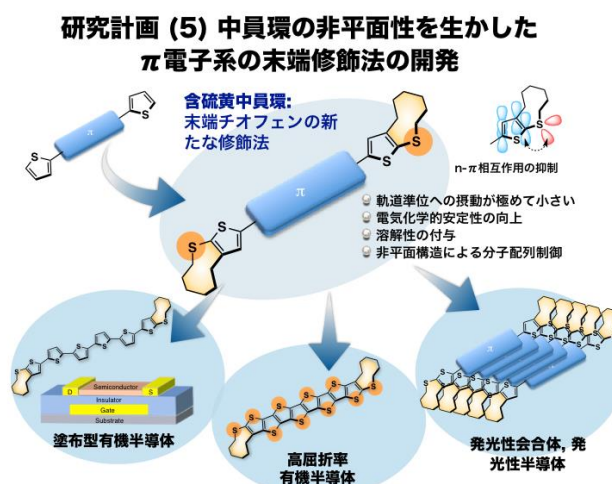


## 研究項目5. 中員環の非平面性を生かした $\pi$ 電子系の末端修飾法の開発

### ①研究のねらい

上述の結果を踏まえ、高度に配向したアモルファス半導体や塗布型有機半導体へと展開可能な、優れた有機半導体の創製という命題を実現するため、ラグビーボール型の環状構造の形成とは別の方法で「非平面性」を組み込むことを考えた。具体的には、硫黄を含む中員環であるチアシクロオクテンやチアシクロノネンをオリゴチオフェンの末端チオフェン環に縮環させるという分子設計である。 $\pi$  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を開発することを考えた。電気化学的安定性や溶解性の付与により、塗布するだけで高電荷移動度を示す実用的な有機半導体の開発につながるものと期待した。



### ②研究実施方法

- 1) 迅速合成法の確立:** 遷移金属触媒をもちいたオレフィンメタセシスや逐次的クロスカップリング反応を駆使することで、硫黄を含む中員環化合物およびその誘導体の迅速合成法の確立に取り組んだ。
- 2) 基礎物性の評価:** 得られた  $\pi$  電子系の溶解性、分光学的性質、電気化学特性、結晶構造などの基礎物性を評価することで、硫黄を含む中員環の分子設計の妥当性を検証した。
- 3) 半導体特性の評価:** 硫黄を含む中員環でエンドキャップした  $\pi$  電子系が有機半導体のための優れた末端置換基として機能するかどうかを明らかにするために、FET 特性の評価をおこなった。
- 4) 発光性半導体としての特性評価:** 硫黄を含む中員環でエンドキャップした  $\pi$  電子系の誘導体のうち、結晶状態で J 会合体様のパッキング構造を形成するものについて、発光性有機半導体への応用の可能性を検討した。

### ③採択当初の研究計画(全体研究計画書)に対する研究達成状況(§ 2. と関連します)と得られた成果

本研究項目は、前述の研究項目 1~3 の検討過程で予期せず見出された結果に基づいて発案されたものであり、採択当初は計画になかったため、得られた成果については次項に記載した。

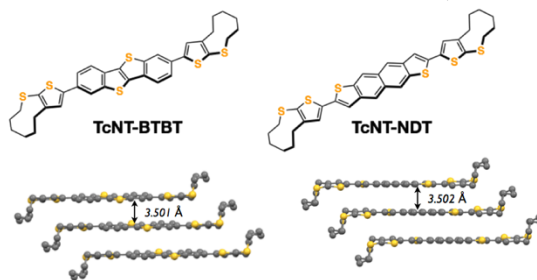
### ④当初計画では想定されていなかった新たな展開があった場合、その内容と展開状況と得られた成果

- 1) 硫黄を含む 9 員環でエンドキャップしたオリゴチオフェンの合成と物性:** 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縮環チオフェン (TcN-T) の効率的合成に成功した。この置換基の設計の proof-of-concept のための化合物群として、TcN-T を両末端にもつ種々の鎖長のオリゴチオフェン  $nT$ -TcN ( $n = 4-7$ ) 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  $nT$ -TcN 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、TcN は母骨格の軌道準位に摂動を及ぼす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。**4T-TcN** および **6T-TcN** の単結晶 X 線構造解析の結果、硫黄原子同士が分子間で近接した特徴的な構造がみられ、結果として herringbone 様のパッキング構造を形成するものを見出した。興味深いことに、 $nT$ -TcN の結晶性および成膜性には顕著な鎖長の偶奇効果が認められ、偶数鎖長の誘導体が優れた成膜性をもつことが明らかとなった。中でも高い電荷移動度が期待できる **6T-TcN** 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  $V_{\text{th}} = -23 \text{ V}$ ). 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ことに加え, 6T-TcN 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 TcN-T 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.).

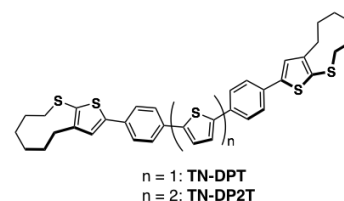
**2) 硫黄を含む中員環でエンドキャップしたチエノアセンの合成と物性**: TcN-T の特徴をさらに高性能な塗布型有機半導体へ展開することを目的に, p 型有機半導体のベンチマーク化合物として広く知られる  $\pi$  共役系の両末端に TcN-T を導入した化合物 TcN-BTBT および TcN-NDT を合成し, 結晶中での分子配向および製膜性, ならびに半導体特性の評価を行った. X 線結晶構造解析の結果, TcN-BTBT および TcN-NDT はいずれも分子長軸方向にずれた face-to-face 型の積層構造をもっており, 以前合成した TcN 置換オリゴチオフェンが herringbone 型の配向をとるのとは異なるパッキング様式をもつことがわかった. このパッキング様式を反映して, これら二種類の化合物は結晶成長の異方性が大きな針状結晶を与え, 製膜条件を種々検討したものの良好な薄膜の形成は認められなかった. 多結晶性の薄膜を用いて FET 特性を評価した結果, いずれも p 型の FET 特性を示したものの電荷移動度は  $\mu = 2.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  (TcN-BTBT) および  $\mu = 1.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  (TcN-NDT) と低い結果にとどまった. 以上の結果から, TcN-T を  $\pi$  電子系の両末端に導入した際の分子配向はいつでも herringbone 型に誘起されるわけではなく, ずれた face-to-face 型の結晶構造を与える分子系は塗布型半導体には適さないことがわかった. 以上の結果を踏まえ, より塗布型半導体に適した置換基構造を探索することを目的に, 硫黄の数や環員数の異なる中員環の創製に現在取り組んでいる. 硫黄を 2 つ含む 8, 9, 10 員環が縮環したシリル置換チオフェンの合成まで成功しており, これらが環サイズに依存して異なる融点をもつことがわかってきている. 今後は, BTBT や NDT などのチエノアセン骨格の末端にこれらの置換基を導入し, 溶解性や融点, 結晶性等の物理的性質に及ぼす効果について検証する.



### 3) チアシクロノン縮環チオフェンを両末端にもつ非晶質半導体の特性評価

チアシクロノン縮環チオフェンを両末端にもつ種々の  $\pi$  電子系を合成する過程において, フェニレン-チエニレンオリゴマーを基本骨格にもつ分子系は溶液からの再結晶, 昇華のいずれの条件でも全く結晶化せず, 非晶質固体のみが得られることがわかってきた.

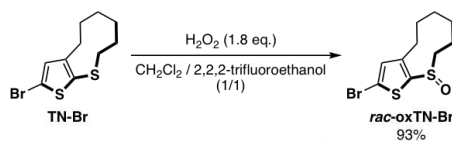
TN-DP2T は分子量が大きく, 真空蒸着による製膜ができなかったため, 種々の有機溶媒を用いてドロップキャスト法により製膜を行い, トップコンタクト・ボトムゲート型の FET 素子を作製しトランジスタ特性を評価した. その結果, TN-DP2T は p 型のトランジスタ特性を示したものの, そのホール移動度は  $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$  であり, 残念ながら従来の非晶質半導体と同程度の低い値に留まることがわかった. 原因の解明のためには非晶質中での分子配向



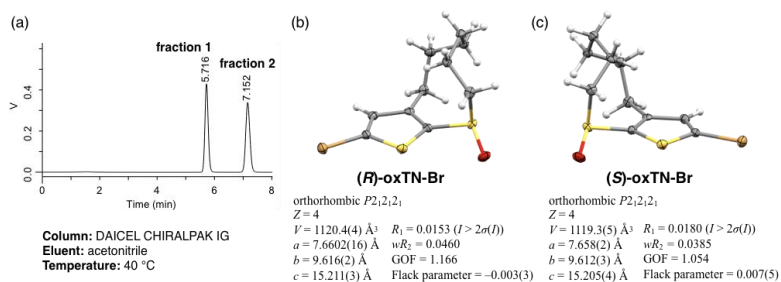
に関する知見を得る必要があるものの, 両末端に導入したチアシクロノン同士の立体反発により中央の  $\pi$  骨格どうしが十分に近接できないことが原因の一つとして考えられる. 現状では高性能非晶質半導体には結びつき難いと判断し, 一旦ここで止めおくこととした. 一方で, 本分子は,  $\pi$  骨格ではなく共役に関与していない置換基の構造特性により非晶質性を生じているという点で, 従来の非晶質半導体とは大きく異なる構造特性をもつ.  $\pi$  共役系への中員環の導入により非晶質性が発現するという知見は興味深いため, (1) TN 縮環チオフェンを末端ではなく側鎖に導入する, (2)  $\pi$  電子系の両末端ではなく片側のみに導入する, (3) 硫黄を含む中員環に拘らず, より簡単かつ大量に合成可能な中員環骨格に目を向ける, というアプローチにもいずれ取り組んでみたい.

### 4) チアシクロノン縮環チオフェンの硫黄上の酸化を鍵とする物性チューニング

TN 縮環チオフェンの9員環内の硫黄は、中員環の立体電子効果により電子共役にほとんど関与していないことから、スルホキンド (S=O) やスルホン (SO<sub>2</sub>) へと容易に酸化することが可能であると考え、この酸化により溶解性や電子構造、固体状態での分子配列をチューニングすることを着想した。特に、スルホキンド (R-S(=O)-R') は硫黄原子が光学活性中心となるため、 $\pi$  電子系の事後官能基化によってキラリティーを導入する方法としても興味深い。これまでに、TN-Br の酸化により対応するスルホキンドをラセミ体として合成し、キラルカラムを用いた鏡像異性体の光学分割と絶対立体配置の決定まで成功している。逐次的なクロスカップリングにより発光性  $\pi$  電子系の末端に導入し、結晶性や分子配向、キロプティカル特性について検討を進める予定である。



**Scheme 1.** synthesis of a sulfoxide derivative of thiacyclonone-fused thiophene.



**Figure 1.** (a) HPLC chromatogram of *rac*-oxTN-Br and the solid-state structures of the resulting fractions 1 (b) and 2 (c) determined by the X-ray crystallographic analysis.

## § 6. 成果発表等

### (1)原著論文発表 【国内(和文)誌 0件、国際(欧文)誌 9件】

1. Aiko Fukazawa, Hiroya Oshima, Yoshihito Shiota, Shouya Takahashi, Kazunari Yoshizawa, and Shigehiro Yamaguchi, “Thiophene-Fused Bisdehydro[12]annulene That Undergoes Transannular Alkyne Cycloaddition by Either Light or Heat”, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 1731-1734 (2013). (DOI: 10.1021/ja3126849) **Highlighted in SYNFACTS**
2. Aiko Fukazawa, Makoto Adachi, Ken Nakakura, Shohei Saito, and Shigehiro Yamaguchi, “S-Pechmann Dye: A Thiolactone-Containing Organic Dye with Pronounced Electron-Accepting Character and Its Solid-State Photophysical Properties”, *Chem. Commun.*, **49**, 7117-7119 (2013). (DOI: 10.1039/C3CC41007B) **Highlighted in Back Cover**
3. Aiko Fukazawa, Hiroya Oshima, Soji Shimizu, Nagao Kobayashi, Shigehiro Yamaguchi, “Dearomatization-Induced Transannular Cyclization: Synthesis of Electron-Accepting Thiophene-S,S-Dioxide-Fused Biphenylene”, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 8738-8745 (2014). (DOI: 10.1021/ja503499n) **Highlighted in SYNFACTS**
4. Kengo Asai, Aiko Fukazawa, Shigehiro Yamaguchi, “A Cyclic Octithiophene Containing  $\beta,\beta'$ -Linkages”, *Chem. Commun.*, **51**, 6096-6099 (2015). (DOI: 10.1039/C5CC00570A)
5. Hiroya Oshima, Aiko Fukazawa, Takahiro Sasamori, Shigehiro Yamaguchi, “A Nonaromatic Thiophene-fused Heptalene and Its Aromatic Dianion”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 7636-7639 (2015). (DOI: 10.1002/anie.201501790)
6. Kengo Asai, Aiko Fukazawa, Shigehiro Yamaguchi, “Stable Red-Emissive Cationic Dithienotropylium Dyes”, *Chem. Eur. J.* **22**, 17571-17575 (2016). (DOI: 10.1002/chem.201604509)
7. Hiroya Oshima, Aiko Fukazawa, Shigehiro Yamaguchi, “Facile Synthesis of Polycyclic Pentalenes with Enhanced Hückel Antiaromaticity”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 3270-3274 (2017). (DOI: 10.1002/anie.201611344)
8. Kengo Asai, Aiko Fukazawa, Shigehiro Yamaguchi, “A New Infrared Dye that Undergoes Multiple Interconversions through Acid-Base Equilibria and Reversible Redox Processes”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 6848-6852 (2017). (DOI: 10.1002/anie.201702140)
9. Aiko Fukazawa, Yusuke Toda, Masahiro Hayakawa, Anna Sekioka, Hiroyuki Ishii, Toshihiro Okamoto, Jun Takeya, Yuh Hijikata, Shigehiro Yamaguchi, “End-Capping  $\pi$ -Conjugated Systems with Medium-Sized Sulfur-Containing Rings: A Route Towards Solution-Processable Air-Stable Semiconductors”, *Chem. Eur. J.* **24**, 11503-11510 (2018). (DOI: 10.1002/chem.201802656)

### (2)その他の著作物(総説、書籍など)

1. 深澤愛子, “チオフェンの「適度な芳香族性」を鍵とする $\pi$ 電子系のデザイン”, *化学と工業*, **66**, 1000-1001 (2013).

### (3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

#### ① 招待講演 (国内会議 15件、国際会議 7件)

1. 深澤愛子, 「反応開発と連動した新奇 $\pi$ 電子系のデザイン」, 京都大学大学院工学研究科材料化学専攻特別講演会, 京都大学桂キャンパス, 2012年12月21日
2. Aiko Fukazawa, “Intramolecular Alkyne Cyclization for New Ring-Fused  $\pi$ -Electron Systems,” The 6th Japan-China Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures, Institute for Molecular Science, Okazaki, January 18-21, 2013
3. 深澤愛子, 「反応開発と連動した新奇 $\pi$ 電子系の創製研究」, 有機金属若手研究者の会, 京都大学吉田キャンパス, 2013年3月21日
4. 深澤愛子, 「アルキンの環化反応が拓く新奇縮環 $\pi$ 電子系の化学」, 有機金属化学若手の会夏の学校, 仙台, 2013年7月9日.
5. 深澤愛子, 「チオフェンの芳香族性を鍵とする新奇 $\pi$ 電子系の開発」, 構造有機化学若手の会夏の学校, 松山, 2013年8月5日.
6. 深澤愛子, 「ホスホールおよびチオフェンの特性を生かした新奇 $\pi$ 電子系の開発」, 日本化学会第94春季年会(日本化学会進歩賞受賞講演), 名古屋大学, 2013年3月28日
7. 深澤愛子, 「リンおよび硫黄の特性を生かした新奇 $\pi$ 電子系の創製と機能開拓」, 大阪大学大学院工学研究科応用科学専攻 集中講義講演会, 大阪大学吹田キャンパス, 2015年1月30日.

8. Aiko Fukazawa, "Design of Phosphorus and Sulfur-Containing Novel pi-Electron Systems for Optoelectronic Functions," Monday Colloquium, Laboratory of Organic Chemistry, ETH Zurich, April 27, 2015.
9. Aiko Fukazawa, "Thiophene-fused Dehydroannulenes: An Isolable, but Reactive Scaffold for Polycyclic 2D  $\pi$  Electron Systems," Designed  $\pi$ -Electronic Systems: Synthesis, Properties, Theory and Function (#25), The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015), Honolulu, USA, December 19, 2015.
10. 深澤愛子, 「15 族元素リンを鍵とする発光分子のデザイン」, 第 4 回慶應有機化学シンポジウム, 慶應義塾大学矢上キャンパス, 2016 年 5 月 7 日.
11. Aiko Fukazawa, "Thiophene-fused Dehydroannulenes: Stabilization and Activation of Cyclic pi Scaffolds by Moderate Aromaticity of Fused Rings," International Symposium on the Synthesis and Application of Curved Organic pi-Molecules & Materials (CURO-pi II), Eugene, Oregon, USA, September 12–14, 2016.
12. 深澤愛子, 「15 族元素リンを鍵とする蛍光色素のデザイン」 第 27 回神奈川大学平塚シンポジウム「ものづくりの最前線—マテリアルからバイオサイエンスまで」. 神奈川大学平塚キャンパス, 2017 年 3 月 4 日.
13. 深澤愛子, 「第 3 周期典型元素の特性を生かした機能性  $\pi$  電子系の創製」, 第 28 回基礎有機化学討論会, 2017 年 9 月 8 日, 九州大学伊都キャンパス. (第 13 回野副記念奨励賞受賞講演)
14. 深澤愛子, 「硫黄を含む  $\pi$  電子系の化学の新展開」, CSJ 化学フェスタ 2017, JST 特別企画「ACT-C プログラムが生み出す未来の化学技術」, 2017 年 10 月 17 日, タワーホール船堀, 東京.
15. 深澤愛子, 「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  $\pi$  電子系の創製」, 有機合成化学協会中国四国支部 第 76 回パネル討論会, 2017 年 11 月 16 日, 島根大学松江キャンパス.
16. 深澤愛子, 「典型元素の導入を鍵とする新奇な機能性  $\pi$  電子系の創製」, ミニシンポジウム「石炭化学から未来への旅」, 2017 年 11 月 24 日, 三井化学大牟田工場, 福岡県大牟田市.
17. 深澤愛子, 「第 3 周期元素の特性を生かした新奇蛍光色素のデザイン」, 2017 年 11 月 30 日, 富士フイルム株式会社 有機合成化学研究所, 神奈川県足柄市.
18. 深澤愛子, "Synthetic Organic Chemistry and Main-Group Element Chemistry toward Unusual Yet Useful Optoelectronic Materials," 京都大学高等研究院 物質-細胞統合システム拠点 (iCeMS) 学術講演会, 2018 年 1 月 11 日, 京都大学吉田キャンパス.
19. Aiko Fukazawa, "Exploring New Sulfur-Containing  $\pi$ -Skeletons for Functional Materials", 2nd From Carbon-Rich Molecules to Carbon-Based Materials Conference, June 7-10, Nassau, Bahamas.
20. Aiko Fukazawa, "Exploring New Sulfur-Containing  $\pi$ -Skeletons for Functional Materials", 28th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur (ISOCS-28), August 26-31, Tokyo Institute of Technology, Tokyo.
21. 深澤愛子, 「含硫黄  $\pi$  電子系の新展開」, 有機合成セミナー, 2018 年 9 月 18–20 日, 山形県天童市.
22. Aiko Fukazawa, "Exploring New Concept for the Use of Sulfur in the Molecular Design of Functional  $\pi$ -Electron Materials", The 9th RSC-CSJ Workshop, Royal Society of Chemistry, October 1, 2018, London, UK.

② 口頭発表 (国内会議 19 件、国際会議 4 件)

1. Aiko Fukazawa, Hiroya Oshima, Yoshihito Shiota, Shouya Takahashi, Kazunari Yoshizawa, and Shigehiro Yamaguchi, "Thiophene-fused Bisdehydro[12]annulene: A Trick for [2+2] Cycloaddition of Acetylenes under Either Photochemical or Thermal Conditions", The 12th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-12), Kyoto, November 12–16, 2012
2. 大島寛也, 深澤愛子, 山口茂弘, 「チオフェン縮環ヘプタレンおよびジアニオンの合成と構造」, 日本化学会第 93 春季年会, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2013 年 3 月 22–25 日
3. 安達 誠, 深澤愛子, 中倉 健, 齊藤尚平, 山口茂弘, 「S-ペックマン色素: 高い電子受

- 容性をもつ新奇な色素骨格の開発」, 日本化学会第 93 春季年会, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2013 年 3 月 22–25 日
4. 深澤愛子, 「チオフエンの適度な芳香族性を生かした新奇  $\pi$  電子系の創製と機能開拓」, 第 4 回統合物質シンポジウム「ダイナミックに機能する統合物質の創製」, 北海道大学, 2013 年 11 月 1 日
  5. Kengo Asai, Aiko Fukazawa, Shigehiro Yamaguchi, “Chemistry of Nonplanar Cyclic Oligothiophene with 3,3'-Bithiophene Linkage”, The 16th Joint Seminar: University of Münster-Nagoya University, November 11–12, 2013
  6. 安達 誠, 深澤愛子, 山口茂弘, 「チオラクトンの環拡大反応による S-ペックマン色素の構造異性化」, 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋大学, 2014 年 3 月 27 日
  7. 浅井健吾, 深澤愛子, 山口茂弘, 「 $\beta$  位連結部位を有する環状オリゴチオフエンの合成と物性」, 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋大学, 2014 年 3 月 28 日
  8. 大島寛也, 深澤愛子, 山口茂弘, 「チオフエン縮環テトラキスデヒドロ[16]アヌレンの渡環環化」, 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋大学, 2014 年 3 月 28 日
  9. Hiroya Oshima, Aiko Fukazawa, Shigehiro Yamaguchi, Dearomatization-Induced Transannular Cyclization of Thiophene-Fused Bisdehydro[12]annulene, 97th Canadian Chemistry Conference and Exhibition, Vancouver, Canada, June 1, 2014
  10. 安達 誠, 深澤愛子, 山口茂弘, 「電子受容性ジケトチオピラノチオピラン骨格を用いた赤色発光材料の開発」, 日本化学会第 95 春季年会, 日本大学船橋キャンパス, 2015 年 3 月 27 日
  11. 大島寛也, 深澤愛子, 山口茂弘, 「縮合多環ペンタレンの迅速合成と反芳香族性」, 日本化学会第 95 春季年会, 日本大学船橋キャンパス, 2015 年 3 月 28 日
  12. 浅井健吾, 深澤愛子, 山口茂弘, 「トロピリウムイオンを電子受容性部位とする D-A-D 型  $\pi$  共役カチオンの合成と物性」, 日本化学会第 95 春季年会, 日本大学船橋キャンパス, 2015 年 3 月 29 日
  13. 大島寛也, 深澤愛子, 山口茂弘, 「反芳香族ペンタレンを含む縮合多環  $\pi$  電子系の合成と物性」, 第 26 回基礎有機化学討論会, 愛媛大学, 2015 年 9 月 24 日
  14. 大島寛也, 深澤愛子, 山口茂弘, ”Synthesis and Reactivity of Dehydroannulenes with Alkynes in Close Proximity”, 第 6 回大津会議, 大津プリンスホテル, 2015 年 10 月 19 日
  15. 浅井健吾, 深澤愛子, 山口茂弘, 「ジチエノシクロヘプタトリエンを鍵とする近赤外吸収色素の合成と安定中性ラジカルへの変換」, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学京田辺キャンパス, 2016 年 3 月 24 日
  16. 竹腰麻由, 大島寛也, 深澤愛子, 山口茂弘, 「ビスデヒドロ[10]アヌレンの分子内環化による非対称アントラセンの合成と光物性」, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学京田辺キャンパス, 2016 年 3 月 26 日
  17. 大島寛也, 深澤愛子, 山口茂弘, 「テトラベンゾヘプタレン: 縮環構造が芳香族性に及ぼす効果」, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学京田辺キャンパス, 2016 年 3 月 27 日
  18. 戸田雄佑, 深澤愛子, 関岡杏奈, 山口茂弘, 「チアシンクロノネンで末端をキャップしたオリゴチオフエンの固体構造」, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学京田辺キャンパス, 2016 年 3 月 27 日
  19. 河内寛明, 深澤愛子, 山口茂弘, 「チオエステルで架橋した剛直なジチエニルエテンの合成と光物性」, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学京田辺キャンパス, 2016 年 3 月 27 日
  20. 大島寛也, 深澤愛子, Fynn Röhrich, Rainer Herges, 山口茂弘, 「テトラベンゾヘプタレンジアニオンの芳香族性に関する実験的および理論的考察」, 日本化学会第 97 春季年会, 慶應義塾大学日吉キャンパス, 2017 年 3 月 18 日
  21. Aiko Fukazawa, Yusuke Toda, Masahiro Hayakawa, Anna Sekioka, Toshihiro Okamoto, Jun Takeya, Shigehiro Yamaguchi, “End-Capped Oligothiophenes with Sulfur-Containing Medium Rings”, The 17th International Symposium on Novel Aromatics (ISNA2017), New York, July 23–28, 2017.
  22. 薄葉純一, 深澤愛子, 山口茂弘, 「かさ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」, 日本化学会第 98 春季年会, 日本大学船橋キャンパス, 2018 年 3 月 20–23 日
  23. 早川雅大, 深澤愛子, 山口茂弘, 「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」, 日本化学会第 98 春季年会, 日本大学船橋キャンパス, 2018 年 3 月 20-23 日

③ ポスター発表 (国内会議 5 件、国際会議 11 件)

1. Makoto Adachi, Aiko Fukazawa, Ken Nakakura, Shohei Saito, and Shigehiro Yamaguchi, “S-Pechmann Dye: A Thiolactone-Containing Organic Dye with Electron-Accepting Character and Its Solid-State Photophysical Properties”, Nagoya Symposium 2013, May 23, 2013, Nagoya University
2. Hiroya Oshima, Aiko Fukazawa, Yoshihito Shiota, Shouya Takahashi, Kazunari Yoshizawa, and Shigehiro Yamaguchi, “Thiophene-fused Bisdehydro[12]annulene that Undergoes [2+2]-Type Alkyne Cycloaddition Either by Photoirradiation or Heating”, Nagoya Symposium 2013, May 23, 2013, Nagoya University
3. Hiroya Oshima, Aiko Fukazawa, and Shigehiro Yamaguchi, “Transannular Cyclization of Thiophene-Fused Bisdehydro[12]annulene”, The 15th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-15), Taipei, Taiwan, Jul 28-Aug 2, 2013
4. Makoto Adachi, Aiko Fukazawa, Ken Nakakura, Shohei Saito, and Shigehiro Yamaguchi, “S-Pechmann Dye: A Thiolactone-Containing Organic Dye with an Electron-Accepting Character”, The 15th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-15), Taipei, Taiwan, Jul 28-Aug 2, 2013
5. 太島寛也, 深澤愛子, 山口茂弘, 脱芳香族化により誘起されるチオフェン縮環ビスデヒドロ[12]アヌレンの渡環環化, 第 24 回基礎有機化学討論会, 学習院大学, 2013 年 9 月 5-7 日
6. 安達 誠, 深澤愛子, 中倉 健, 齊藤尚平, 山口茂弘, S-ペックマン色素: 高い電子受容性をもつ新奇色素の合成および物性, 第 4 回統合物質シンポジウム「ダイナミックに機能する統合物質の創製」, 北海道大学, 2013 年 10 月 31 日-11 月 1 日
7. Hiroya Oshima, Aiko Fukazawa, Shigehiro Yamaguchi, Transannular Cyclization of the Thiophene-Fused Bisdehydro[12]annulene, IGER International Symposium on Chemical Science in Asia Facilitating Singapore-Japan Scientific Interchange, Nagoya University, May 26-28, 2014
8. Hiroya Oshima, Aiko Fukazawa, Shigehiro Yamaguchi, Polycyclic Pentalenes: Facile Synthesis and Enhanced Antiaromaticity, 16th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA16), July 5-10, 2015
9. Hiroya Oshima, Aiko Fukazawa, Shigehiro Yamaguchi, Polycyclic Pentalenes: Facile Synthesis and Enhanced Aromaticity, 16th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-16), マドリード (スペイン), 2015 年 7 月 5-10 日
10. Kengo Asai, Aiko Fukazawa, Shigehiro Yamaguchi, Tropyrium-Containing pi-Conjugated Cations, 16th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-16), マドリード (スペイン), 2015 年 7 月 5-10 日,
11. 戸田雄佑, 関岡杏奈, 深澤愛子, 山口茂弘, チアシクロノネン縮環チエニル基でキャップした  $\pi$  電子系, 第 26 回基礎有機化学討論会, 愛媛大学 2015 年 9 月 24-26 日
12. Hiroya Oshima, Aiko Fukazawa, Shigehiro Yamaguchi, Synthesis and Properties of Polycyclic  $\pi$ -Electron Systems Containing an Hückel Antiaromatic Pentalene, The 8th International Forum on Chemistry of Functional Organic Chemicals (IFOC-8), 東京大学, 2015 年 11 月 15-16 日
13. Hiroya Oshima, Aiko Fukazawa, Shigehiro Yamaguchi, Intramolecular Cyclization of Thiophene-fused Bisdehydro[12]annulene toward Polycyclic  $\pi$ -Conjugated Systems, 2016 Reaxys Prize Symposium, London, UK, 2016 年 9 月 23 日
14. 早川雅大, 深澤愛子, 戸田雄佑, 山口茂弘, 「硫黄を含む中員環が縮環したチオフェンによる  $\pi$  電子系の分子配向制御」, 第 28 回基礎有機化学討論会, 九州大学伊都キャンパス, 2017 年 9 月 7 日
15. 竹腰麻由, 近藤美希, WANG Chenguang, 深澤愛子, 山口茂弘, , チオラクトンを基本骨格とする拡張  $\pi$  電子系の合成と近赤外蛍光特性, 第 7 回 CSJ 化学フェスタ, 船堀ホール, 2017 年 10 月 18 日
16. Masahiro Hayakawa, Aiko Fukazawa, Yusuke Toda, Anna Sekioka, Hiroyuki Ishii, Toshihiro Okamoto, Jun Takeya, Yuh Hijikata, Shigehiro Yamaguchi, “Modification of  $\pi$  Systems with Sulfur-Containing Medium Rings for Organic Electronic Materials”, 28th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur (ISOCS-28), August 26-31, Tokyo Institute of Technology, Tokyo.

(4)知財出願

① 国内出願 (1 件)

1. チアシクロノネン縮環チオフェンを末端にもつ $\pi$ 電子系, 発明者: 中 愛子, 山口茂弘,  
出願人: 国立大学法人名古屋大学, 出願日: 2016 年 3 月 8 日, 出願番号: 特願 2016-044501.

② 海外出願 (0 件)

③ その他の知的財産権

(他に記載すべき知的財産権があれば記入してください。(実用新案 意匠 プログラム著作権 等))  
該当なし

(5)受賞・報道等

① 受賞

1. 深澤愛子, 日本化学会第 27 回若い世代の特別講演会 講演証, 2013 年 3 月 24 日.
2. 大島寛也, The 15th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-15), IUPAC Best Poster Award, 2013 年 8 月 2 日
3. 大島寛也, 第 24 回基礎有機化学討論会ポスター賞, 2013 年 9 月 7 日
4. 深澤愛子, 日本化学会進歩賞, 2014 年 3 月 28 日
5. 日本化学会第 95 春季年会学生講演賞, 浅井健吾, 2015 年 5 月?日
6. 16th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-16), Poster Award、大島寛也、2015 年 8 月 10 日
7. 第 26 回基礎有機化学討論会ポスター賞, 戸田雄佑, 2015 年 9 月 26 日
8. 第 6 回大津会議フェロー、大島寛也、2015 年 10 月 19 日
9. The 8th International Forum on Chemistry of Functional Organic Chemicals (IFOC-8), Poster Award、大島寛也、2015 年 11 月 16 日
10. 日本化学会第 96 春季年会 学生講演賞, 浅井健吾, 2016 年 5 月
11. 2016 Reaxys PhD Prize Finalist, 大島寛也, 2016 年 9 月
12. 日本化学会東海支部長賞, 戸田雄佑, 2017 年 3 月 27 日
13. 第 28 回基礎有機化学討論会ポスター賞, 薄葉純一, 2017 年 9 月 9 日
14. 平成 29 年度野副記念奨励賞, 深澤愛子, 2017 年 9 月
15. Chemist Award BCA (MSD 生命科学財団), 深澤愛子, 2018 年 10 月

② マスコミ(新聞・TV等)報道(プレス発表をした場合にはその概要も記入してください。)

③ その他

該当なし

(6)成果展開事例

②社会還元的な展開活動

- ・ 本研究成果をインターネット(URL; <http://orgreact.chem.nagoya-u.ac.jp/Fukazawa-CV.html>)で公開し、一般に情報提供している。
- ・ 本研究成果について, JST フェア (H27 年 8 月 28 日, 於: 東京ビッグサイト) の ACT-C 紹介ブースにおいて出展した。

## § 7. 研究期間中の活動

### (2) 主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

年月日	名称	場所	参加人数	概要
2013年12月17日	$\pi$ 電子系分子探索ワークショップ	JST 東京本部	約 30 名	ACT-C 研究者と物性科学者の研究交流により, 新たな共同研究シーズの創出を目指して開催した. ACT-C 研究者側の企画会議メンバーとして, ワークショップの企画立案の段階から参画した.
2016年6月30日	岐阜県立多治見北高等学校の生徒を対象とした講義	名古屋大学 東山キャンパス	約 50 名	岐阜県立多治見北高等学校の1年生希望者を対象に, 化学の面白さや進路の考え方について講演をおこなった.
2016年11月2日	平成 28 年度豊西総合大学講座	愛知県立豊田西高等学校	42 名	愛知県立豊田西高等学校において, 「光る分子が拓く未来-オリジナル分子をデザインし, 創り, 機能をみる」という題目で出前講義を行った.
2017年6月28日	岐阜県立多治見北高等学校の生徒を対象とした講義	名古屋大学 東山キャンパス	約 50 名	岐阜県立多治見北高等学校の1年生希望者を対象に, 化学の面白さや進路の考え方について講演をおこなった.
2017年12月11日	IGER/ACT-C セミナー	名古屋大学 東山キャンパス	約 50 名	本研究者が主催し, 尾坂 格 教授 (広島大学大学院工学研究院)をお招きし, 「共役系ポリマーの設計~構造・物性制御と有機デバイスの高性能化」という題目でご講演いただいた上で, 議論を行った.