

アカデミックプログラム [B講演] | 11. 有機化学—構造有機化学：口頭B講演

📅 2025年3月29日(土) 9:00 ~ 11:10 🏢 [F]2201(第4学舎 2号館 [2階] 2201)

[[F]2201-4am] 11. 有機化学—構造有機化学

座長：森崎 泰弘、村田 剛志

◆ 英語

9:00 ~ 9:20

[[F]2201-4am-01]

キノイド型ベンゾジカルコゲノフェンジオン骨格を有する半導体ポリマーの合成と物性

○川畑 公輔^{1,2}、和田 将平¹、瀧宮 和男^{1,2} (1. 東北大、2. 理研)

◆ 日本語

9:20 ~ 9:40

[[F]2201-4am-02]

縮環構造を特徴とする長鎖分子ワイヤの開発による高効率な分子内長距離ホッピング伝導の実現

○浅川 亮¹、横山 創一^{1,2}、家 裕隆^{1,2} (1. 阪大産研、2. 阪大ICS-OTRI)

◆ 日本語

9:40 ~ 10:00

[[F]2201-4am-03]

励起子束縛エネルギーの低減を指向した有機半導体分子の開発

○陣内 青萌^{1,2}、森 宥貴¹、Kai Wang¹、家 裕隆^{1,2} (1. 阪大産研、2. 阪大ICS-OTRI)

◆ 日本語

10:00 ~ 10:20

[[F]2201-4am-04]

機械学習を活用したジチエノベンゾチアゾール系有機半導体の設計と特性評価

○松井 康哲^{1,2}、岡本 温貴¹、大垣 拓也^{1,2}、西田 直之¹、麻田 俊雄^{2,3}、内藤 裕義^{1,2}、池田 浩^{1,2} (1. 阪公大院工、2. 阪公大RIMED、3. 阪公大院理)

10:20 ~ 10:30

休憩

◆ 日本語

10:30 ~ 10:50

[[F]2201-4am-05]

芳香族キノンの還元的シリル化を利用した固体発光分子の合成

○大垣 拓也^{1,2}、松井 康哲^{1,2}、池田 浩^{1,2} (1. 阪公大院工、2. 阪公大RIMED)

◆ 日本語

10:50 ~ 11:10

[[F]2201-4am-06]

反芳香族分子の近接π積層二量体が生ずる近赤外吸収の起源についての理論研究

杉森 亮太¹、○岸 亮平^{1,2,3}、多田 幸平¹、北河 康隆^{1,2,3,4} (1. 阪大院基礎工、2. 阪大QIQB、3. 阪大ICS-OTRI、4. 阪大OTRI-Spin)

Synthesis and Properties of Semiconducting Polymers Incorporating Quinoidal Benzodichalcogenophenediones

(¹Graduate School of Science, Tohoku University, ²RIKEN Center for Emergent Matter Science (CEMS), ³Advanced Institute of Materials Research (AIMR), Tohoku University)

○Kohsuke Kawabata,^{1,2} Shohei Wada,¹ Kazuo Takimiya^{1,2,3}

Keywords: Semiconducting Polymer; Carrier Transport; Quinoid; Near-infrared Absorption; Donor-Acceptor

Highly electron-deficient quinoidal skeletons are often used as a key building unit in π -conjugated oligomers and polymers for air-stable electron or ambipolar carrier transport properties. We recently developed a series of quinoidal benzodichalcogenophenediones (BDX) as such building units for thiophene-based oligomers (Fig. 1a), where a smaller chalcogen atom used in the BDX unit resulted in a rigid and coplanar conjugated backbone leading to a higher carrier mobility.¹ This result made us interested in chalcogen atom effects in the corresponding π -extended polymeric systems.² Here, we synthesized two series of BDX-containing polymers, namely, PX1s and PX2s (Fig. 1b) and investigated their structure-property relationships to gain insight into how the chalcogen atoms affect carrier transport properties.

All the PX1s have much smaller bandgaps than the corresponding oligomers, where PO1 has a slightly wider bandgap than those of PS1 and PSe1 due to more electron-donating oxygen atoms on the quinoidal acceptor unit. Field-effect transistor devices based on PX1s showed ambipolar carrier transport, where PO1 and PS1 exhibited much higher carrier mobilities, particularly for PO1 reaching 1 cm²/Vs, than the corresponding oligomers, but not for PSe1. The series of bithiazole-containing PX2s also showed a similar tendency of their electronic structures and carrier mobilities to those of PX1s, although the reduced electron-donating ability of the donor unit provided the polymers with a more n-type character. These results of the polymeric systems are well consistent with the previously reported oligomeric system, thus indicating the similar chalcogen atom effect on the carrier transport. In the presentation, the detailed structure-property relationships between molecular and solid-state electronic structures and carrier transport properties will be discussed.

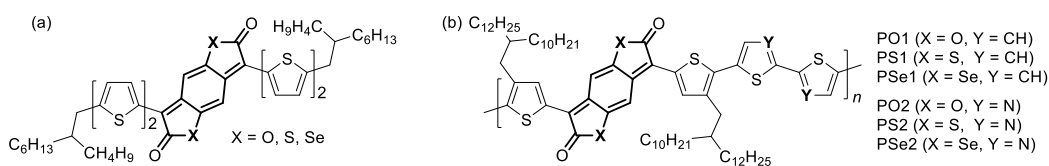


Fig. 1. Previously reported D-A-D oligomers (a) and the corresponding semiconducting polymers in this work (b) incorporating quinoidal benzodichalcogenophenediones (BDX).

1) K. Kawabata, K. Takimiya, *Chem. Mater.* **2023**, 35, 7628. 2) K. Kawabata, M. Saito, I. Osaka, K. Takimiya, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 7725.

縮環構造を特徴とする長鎖分子ワイヤ開発による高効率な分子内長距離ホッピング伝導の実現

(阪大産研¹・阪大 ICS-OTRI²) ○浅川 亮¹・横山 創一^{1,2}・家 裕隆^{1,2}

Development of Long Molecular Wires Composed of a Fused Unit for the Realization of Effective Intramolecular Hopping Transport (¹SANKEN, Osaka University, ²ICS-OTRI, Osaka University) ○Ryo Asakawa,¹ Soichi Yokoyama,^{1,2} Yutaka Ie^{1,2}

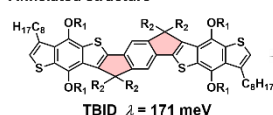
Establishment of design principles for effective intramolecular hopping transport is a key challenge in single-molecule electronics. To improve intramolecular hopping transport, decreasing both reorganization energy (λ) of the hopping site and energy difference between hopping sites is essential. In this study, we designed and developed periodically twisted oligomers based on a fused unit. These oligomers showed higher single-molecule conductance than those of non-fused oligomers. This result demonstrated utilization of fused π -conjugated structures contributed to increasing the hopping transport characteristics over long distances.

Keywords : Molecular Wire; Hopping Transport; π -Conjugated Fused Ring Structure; Single Molecular Junction; Molecular Electronics

単分子エレクトロニクスの実現に向けて、高効率分子内ホッピング電荷輸送の達成に向けた分子設計指針の創出が求められている。これまでに当研究室では、オリゴチオフェン骨格に一定間隔でねじれ構造を導入し、有効共役長を制御することで単分子電気伝導度の向上に成功している。しかし、オリゴチオフェンの柔軟な構造に起因した大きな再配列エネルギー(λ)がさらなる電気伝導度の向上に向けた課題であった。そこで本研究では、剛直な縮環構造 **TBID** をホッピングサイトとし、一定間隔でねじれ構造を導入した長鎖分子ワイヤ **NCS-(TBID)_n-SCN** ($n=2, 3$)を開発した。また、**TBID** の非縮環構造に相当する **BPB** から構成される分子ワイヤ **NCS-(BPB)_n-SCN** ($n=2, 3$)も併せて合成した。理論計算より、剛直な縮環構造に起因して **TBID** の λ は 171 meV となり、**BPB** (198 meV)と比較して小さな値を示すことが示唆された。**NCS-(TBID)_n-SCN** ($n=2, 3$)は **NCS-(BPB)_n-SCN** ($n=2, 3$)と比較して高い単分子電気伝導度を示した。以上より、ホッピングサイトに縮環構造を利用し、一定間隔でねじれを導入する指針がホッピング伝導効率の向上に有効であることを明らかにした^{1,2)}。

Hopping sites

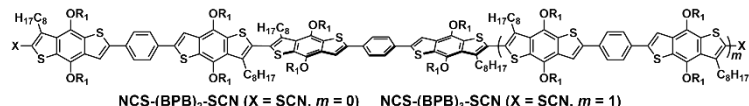
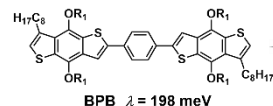
Annelated structure



Periodically twisted molecular wires



Non-annelated structure



1) Asakawa, R.; Yokoyama, S.; Ie, Y. et al. J. Am. Chem. Soc. 2024, 146, 23529-23536.

2) Asakawa, R.; Yokoyama, S.; Ie, Y. et al. Bull. Chem. Soc. Jpn. Accepted.

励起子束縛エネルギーの低減を指向した有機半導体分子の開発

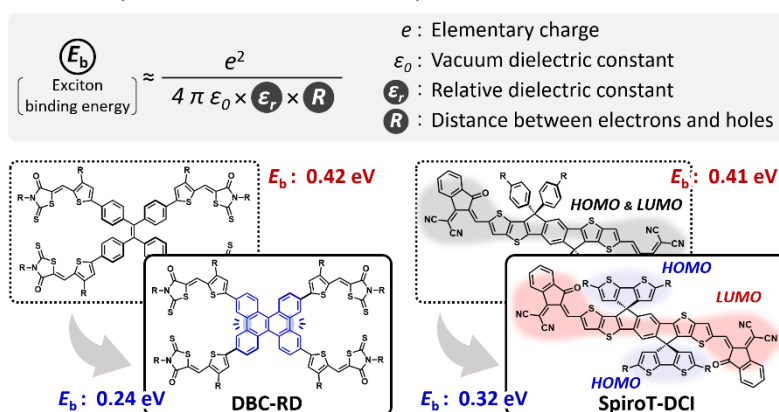
(阪大産研¹・阪大 ICS-OTRI²) ○陣内 青萌^{1,2}・森 宥貴¹・Wang Kai¹・家 裕隆^{1,2}
 Development of organic semiconductor molecules with small exciton binding energies
 (¹SANKEN, Osaka University, ²ICS-OTRI, Osaka University) ○Seihou Jinnai,^{1,2} Hiroki
 Mori,¹ Kai Wang,¹ Yutaka Ie,^{1,2}

The electron-hole pairs of excitons generated in organic semiconductors are strongly bound by the Coulomb interaction force (exciton binding energy, E_b). The large E_b of organic semiconductors is one of the largest limitations on the performances of organic solar cells and organic photocatalysts. The developments of new organic semiconductor molecules, named **DBC-RD** and **SpiroT-DCI**, toward the reduction of E_b , and the characteristics of single-component organic solar cells and heterogeneous photocatalysts using these semiconductors as photoactive materials will be presented.

Keywords : Exciton Binding Energies; Organic Solar Cells; Organic Semiconductors; Photocatalysts; Nonfullerene Acceptors

有機半導体を光電変換材料として利用した有機太陽電池や有機光触媒の研究が活発に行われている。このような光電エネルギー変換技術の特性は光エネルギーから電荷キャリアを生成する効率に大きく左右されるが、通常の有機半導体は無機半導体と比較して励起子に働く束縛力（励起子束縛エネルギー、 E_b ）が数十倍も大きい。この有機半導体の大きい E_b は有機太陽電池や固体有機光触媒の特性を制限する最大の課題の一つである。 E_b は古典的に下図のクーロンの式で表現することができる。本研究では小さい E_b を示す有機半導体材料の実現を目指し、比誘電率 (ϵ_r) を向上させる分子デザインを取り入れた有機半導体分子 (**DBC-RD**) の開発と¹⁾、励起状態における電荷間距離 (R) を大きくする分子デザインを取り入れた有機半導体分子 (**SpiroT-DCI**) を開発した²⁾。

DBC-RD と **SpiroT-DCI** の E_b を見積もったところ、それぞれ 0.24 と 0.32 eV であり、両化合物は参照化合物 (**TPE-RD** および **ITIC**) と比較して小さい E_b を示した (右図)。さらに、これらの有機半導体を光電変換材料に利用することで、従来の p : n 接合型（バルクヘテロジャンクション型）有機太陽電池のみならず、単一成分型有機太陽電池や固体有機光触媒として機能することが明らかとなった。



1) Our group, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, 63, e202409964.

2) Our group, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, 63, e202412691.

機械学習を活用したジチエノベンゾチアゾール系有機半導体の設計と特性評価

(阪公大院工¹・阪公大 RIMED²・阪公大院理³) ○松井 康哲^{1,2}・岡本 温貴¹・大垣 拓也^{1,2}・西田 直之¹・麻田 俊雄^{2,3}・内藤 裕義^{1,2}・池田 浩^{1,2}

Machine Learning-assisted Design and Characterization of Dithienobenzothiazole-Based Organic Semiconductors (¹Grad. Sch. of Eng., Osaka Metro. Univ., ²RIMED, Osaka Metro. Univ., ³Grad. Sch. of Sci., Osaka Metro. Univ.) ○Yasunori Matsui,^{1,2} Haruki Okamoto,¹ Takuya Ogaki,^{1,2} Naoyuki Nishida,¹ Toshio Asada,^{2,3} Hiroyoshi Naito,^{1,2} Hiroshi Ikeda^{1,2}

When designing the core skeleton of organic semiconductors, many factors should be considered, such as the HOMO level, intermolecular interaction, and reorganization energy. Previously, we carried out machine learning analysis of the correlation between the structural data and hole mobility of p-type organic semiconductors, and found that the number of hydrogen bond acceptor (HBA) atoms (N_{HBA}), such as N, O, and S, is one of the most important descriptors.¹ In this study, we synthesized dithienobenzothiazole (DBT) derivatives (**1a–g**, Fig. 1a) with $N_{\text{HBA}} = 5$ and evaluated their semiconducting properties. As a result, the DBT derivatives showing good performance have a tight-packing structure in the crystal due to intermolecular interactions mainly consisting of hydrogen bonds (Fig. 1b), confirming that N_{HBA} is indeed one of the most important descriptors.²

Keywords : Organic Semiconductor; Crystallographic Analysis; Machine Learning; Intermolecular Interaction; Hydrogen Bonding

有機半導体分子の主骨格の設計には HOMO 準位, 分子間相互作用, 再配向エネルギーなどの数多くの要素を考慮する必要がある. これまでに我々は, 機械学習により p 型有機半導体の構造データと正孔移動度の相関を検討し, N, O, S などの水素結合アクセプター原子 (HBA) の数 (N_{HBA}) が記述子として重要度が高いことを明らかにしている¹. 本研究では, $N_{\text{HBA}}=5$ とした新規ジチエノベンゾチアゾール (DBT) 誘導体 (**1a–g**, Fig. 1a) を合成し, 半導体特性を評価した (Fig. 1c)². その結果, 良好な性能を示す誘導体は, 結晶中で水素結合を主とする分子間相互作用による密な積層構造を有しており, N_{HBA} が本当に最も重要な記述子の 1 つであることを裏付けた (Fig. 1b).

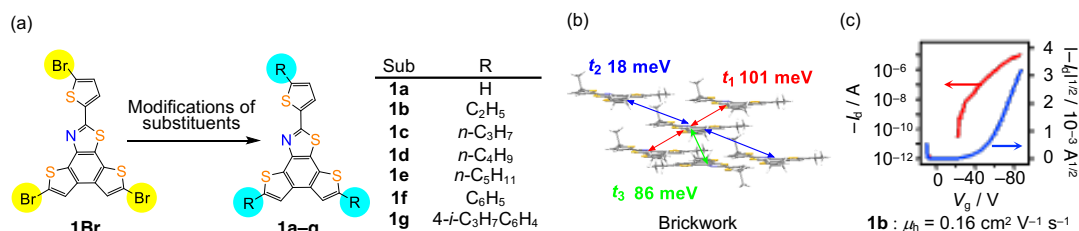


Fig. 1. (a) Various molecular modification of **1Br** to provide **1a–g** at the final step. (b) Crystal structure of **1b** and charge-transfer integral (t) between two neighboring molecules. (c) Characterization of OFET using thin-film of **1b** fabricated by solution-process.

- 1) Nakaguro, K.; Mitsuta, Y.; Koseki, S.; Oshiyama, T.; Asada, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2023**, *96*, 1099.
- 2) Ogaki, T.; Matsui, Y.; Asada, T.; Naito, H.; Ikeda, H. *et al. Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, e202401080.

芳香族キノンの還元的シリル化を利用した固体発光分子の合成

(阪公大院工¹・阪公大 RIMED²) ○大垣 拓也^{1,2}・松井 康哲^{1,2}・池田 浩^{1,2}

Synthesis of Solid-state Luminescent Molecules by Utilizing Reductive Silylation of Aromatic Quinones (¹*Grad. Sch. of Eng., Osaka Metro. Univ.*, ²*RIMED, Osaka Metro. Univ.*)

○Takuya Ogaki,^{1,2} Yasunori Matsui,^{1,2} Hiroshi Ikeda^{1,2}

The luminescence of π -conjugated molecules in the solid state is often quenched compared to that in solution. To suppress the luminescence quenching caused by the intermolecular interactions in the solid state, in this work, we synthesized anthracenes **2** (Fig. 1) with sterically bulky silyl groups on the peripheral edge of the π -skeleton by reductive silylation of the corresponding anthraquinones **1**. X-ray crystallographic analysis showed that the bulky silyl groups effectively suppressed π - π and CH- π interactions, resulting in the expected high luminescence quantum yield not only in solution but also in the crystal (Fig. 2).

Keywords : Polycyclic Aromatic Hydrocarbon; Silyl Group; Solid-state Luminescence; Crystal Structure; Anthracene

π 共役分子の固体中の発光は、溶液中の発光に比べ消光される場合が多い。本研究では、消光の原因となる π 骨格間での π - π および CH- π 相互作用の抑制を狙い、かさ高い *tert*-ブチルジメチルシリル (TBS) 基とクロロ基を導入したアントラセン類 **2** (Fig. 1) を、対応するアントラキノンの還元的シリル化反応^{1,2}により合成した。

結晶状態の発光特性を評価したところ (Fig. 2a), **2** の結晶は緑色蛍光 (極大蛍光波長 λ_{FL} = 506 nm) を示し、その蛍光量子収率 Φ_{FL} = 0.59 は、関連体のジメトキシアントラセン (**DMA**) の Φ_{FL} = 0.17 に比べ高い値であった。X 線結晶構造解析の結果 (Fig. 2b), **2** は結晶中において効率的な固体発光には十分な 7.6 Å 以上の隣接分子間距離をもち、期待通りにアントラセン骨格間での π - π および CH- π 相互作用が抑制されていた。

発表ではその他の誘導体についても議論する。

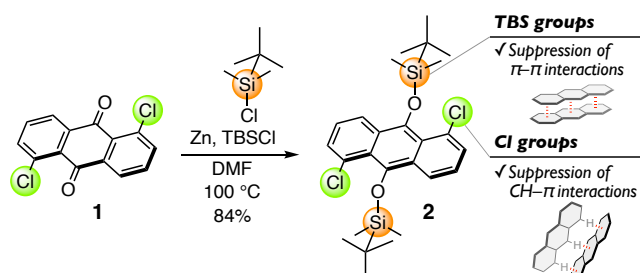


Fig. 1. Synthesis of **2** by using the reductive silylation of **1**.

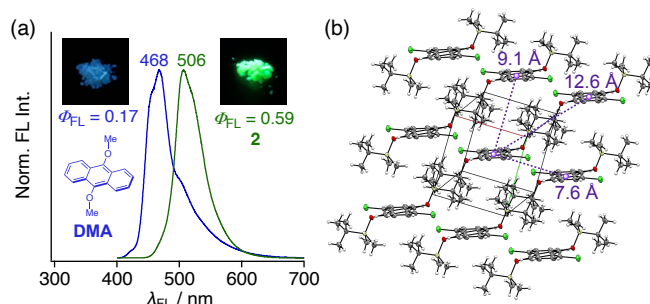


Fig. 2. (a) Fluorescence spectra of **2** and **DMA** in crystals upon excitation of 365-nm light and (b) the packing structure of **2**.

1) P. Boudjouk, J. H. So, *Synth. Commun.* **1986**, 16, 775.

2) K. J. Thorley, Y. Song, S. R. Parkin, J. E. Anthony, *Org. Lett.* **2020**, 22, 7193.

反芳香族分子の近接 π 積層二量体が示す近赤外吸収の起源についての理論研究

(阪大院基礎工¹・阪大 QIQB²・阪大 ICS-OTRI³・阪大 OTRI-Spin⁴) 杉森 亮太¹・○岸 亮平^{1,2,3}・多田 幸平¹・北河 康隆^{1,2,3,4}

Theoretical study on the origin of near-infrared absorption in closely π -stacked dimers of antiaromatic molecules (¹*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*, ²*QIQB, Osaka University*, ³*ICS-OTRI, Osaka University*, ⁴*OTRI-Spin, Osaka University*) Ryota Sugimori,¹ ○Ryohei Kishi,^{1,2,3} Kohei Tada,¹ Yasutaka Kitagawa^{1,2,3,4}

In recent years, unique electronic structures and response properties of closely π -stacked assemblies of antiaromatic molecules have attracted much attention. In such assembly systems, a near-infrared absorption band is sometimes observed. In this study, we demonstrate that this near-infrared absorption band is closely related to the covalent-like intermolecular interactions and changes in the magnetic shielding properties of π -dimers of antiaromatic molecules based on the quantum chemical calculations and group theoretical analysis.

Keywords : *Antiaromatic Molecules; π -Stack Dimer; Near-Infrared Absorption; Quantum Chemical Calculation*

近年、反芳香族分子の近接 π 積層集合系が示す特異な電子構造や応答物性に注目が集まっている。このような集合系では、単量体では見られなかった近赤外領域での吸収帯がしばしば観測される¹⁻²⁾。この近赤外吸収の増大は、近接積層領域での HOMO と LUMO の性質の逆転に伴う分子間の共有結合性相互作用や磁気遮蔽特性の変化²⁻³⁾と連動している可能性が指摘されてきた。

本研究では、反芳香族分子の二量体モデルに対する計算と解析から、これらが連動する理論的根拠を明確にすることを目的とした。具体的には、対面積層型の Ni(II) ノルコロール二量体を例に、量子化学計算と群論の遷移選択則に基づく解析を適用して、これらの性質変化の連動機構を解析する。分子間共有結合の結合次数の定義と積層距離の減少に伴う変化、各分子の常磁性電流の寄与とその変化、近赤外領域の電子遷移の帰属と吸収の変化の連動を、主要な電子配置の変化とそれらを構成するフロンティア軌道の対称性をもとに整理して説明する。

- 1) Liu, S.-Y.; Li, S.; Ukai, S.; Nozawa, R.; Fukui, N.; Sugimori, R.; Kishi, R.; Shinokubo, H. *Chem.-Eur. J.* **2024**, *30*, e202400292.
- 2) Kino, S.; Ukai, S.; Fukui, N.; Haruki, R.; Kumai, R.; Wang, Q.; Horike, S.; Phung, Q. M.; Sundholm, D.; Shinokubo, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 9311-9317.
- 3) Wang, Q.; Sundholm, D.; Gauss, J.; Nottoli, T.; Lipparini, F.; Kino, S.; Ukai, S.; Fukui, N.; Shinokubo, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2024**, *26*, 14777-14786.