

In-silico crystallization (3): pitched π -積層と inclined brickwork 構造の類似性とシミュレーション

In-silico crystallization (3): Similarities between pitched π -stacking and inclined brickwork structures and their simulation based on brickwork structures

理研¹, 東北大², 東北大 AIMR³ °ブルガレビッチ キリル¹, 瀧宮和男^{1,2,3}

RIKEN¹, Tohoku Univ.², AIMR Tohoku Univ.³

°Kirill Bulgarevich¹, Kazuo Takimiya^{1,2,3}

E-mail: kirill.bulgarevich@riken.jp, takimiya@riken.jp,

有機半導体固体中で構成分子間の効率的な π - π 重なりが実現される結晶構造は、高移動度の有機電界効果トランジスタ (OFET) の活性層として有望である。我々は最近、1,3,6,8-位にメチルカルコゲノ基を導入したピレン誘導体 (MT-, MS-pyrene) の結晶構造が、母体ピレンの dimeric herringbone 構造から、brickwork 構造に変わることを確認した[1-2]。また、このような brickwork 構造を構成する分子の相対位置を、量子化学計算により 2 分子間相互作用を計算することで分子位置を最適化することによって求める”in-silico crystallization (ISC)”アルゴリズムを開発し、MT-, MS-pyrene の結晶構造の高精度な再現に成功した。さらに、brickwork 層間の関係が「並進」ではない結晶構造である inclined brickwork 構造(図 1a, b)についても対応できるように ISC アルゴリズムを拡張し、MS-pyrene と MT-perylene で観測された inclined brickwork 構造のシミュレーションにも成功した[3]。

Brickwork と inclined brickwork 構造以外で効率的な π - π 重なりが実現される構造として rubrene の結晶構造に見られる pitched- π 積層構造が知られている。我々は、母体が herringbone 構造を取る benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophene (BDT) の β 位にメチルカルコゲノ基を導入した β MT-BDT や β MS-BDT が pitched- π 構造(図 1c)を取ることを確認しているが[4-5]、本研究において、敢えてこれらの化合物の brickwork 構造のシミュレーションを行った。その結果、興味深いことに、実験

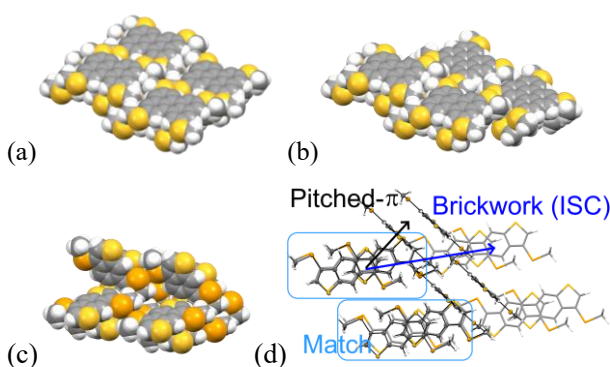


図 1. MT-perylene の (a)brickwork と (b)inclined brickwork 構造。 β MS-BDT の(c) pitched- π 積層構造と (d) brickwork 仮定シミュレーション結果との比較。

的に観測された pitched π -積層構造における π -stack 方向の分子相対位置は、シミュレーションにおける π -stack 方向のそれと良い一致を示した(図 1d)。当日は inclined brickwork と pitched π -積層構造の類似性と brickwork 構造をベースとした pitched π -積層構造のシミュレーションを行う拡張 ISC アルゴリズムについて議論する。

[1] K. Takimiya, K. Bulgarevich *et al.*, *Adv Mater*, **33** (32) e2102914 (2021). [2] K. Bulgarevich, S. Horiuchi, T. Ogaki, K. Takimiya, *Chem. Mater.* **34**, 14 (2022) 6606-6616. [3] 応物2023春, 16a-E402-9 [4] Wang *et al.*, *Chem. Commun.* 2017, **53**, 9594. [5] K. Takimiya, K. Bulgarevich *et al.*, *Chin. J. Chem.* 2022, **40**, 2546-2558.

【謝辞】本研究の一部はJSPS科研費 JP19H00906, JP20H05865, 20K22421の助成を受けて行われたものである。