

2022 年度  
創発的研究支援事業 年次報告書

研究担当者	瀬川泰知
研究機関名	自然科学研究機構分子科学研究所
所属部署名	生命・錯体分子科学研究領域 錯体物性研究部門
役職名	准教授
研究課題名	革新的有機半導体を指向した周期的3次元 $\pi$ 共役構造体の創製
研究実施期間	2022年4月1日～2023年3月31日

### 研究成果の概要

本研究では、3次元に周期的に $\pi$ 共役が連なった有機構造体の系統的合成法および構造解析法を確立し、結晶性低分子半導体と高分子半導体の利点を併せもつ新たな機能性材料の創出を目的として研究を行っている。具体的には、非平面 $\pi$ 共役分子をユニットとして設計・合成し、高効率な結合形成反応によって3次元 $\pi$ 共役構造体を組み上げる。並行して、3次元的に $\pi$ - $\pi$ スタックで繋がった結晶性有機半導体材料を指向し、 $\pi$ スタック可能な面を複数もつ非平面 $\pi$ 共役分子の合成を行っている。

2022年度は、3次元周期構造体のユニット合成を行った。cubic対称性をもつ3次元周期構造体のユニット候補分子としてヘテロ[8]サーキュレンを選定し、量子化学計算によって適切な分子構造を決定した。次に候補となる構造の合成を行い、溶解性と周期構造体形成反応が可能な部位を併せもつヘテロ[8]サーキュレンの合成に成功した。ユニット分子の合成の過程において、予期しない4員環形成反応を発見した。これは、特異な前駆体構造に起因して、本来であれば生成困難な高ひずみ4員環を形成する反応であり、遷移金属を用いない方法として非常に稀である。

また、3次元周期構造体の構造解析に有用とされる電子回折結晶構造解析の検討を行った。モデルとして、COFユニットとなるテトラフェニレン誘導体に対し、 $\pi$ 拡張反応を行い大きな芳香族分子の合成を行った。得られた芳香族分子は有機溶媒への溶解性が低く、分離精製および再結晶が非常に難しかったため、精製操作を一切行わない直接構造解析法を検討した。結果として、2種類の化合物に関して電子回折による構造決定に成功した。解析結果より、末端のハロゲンの有無によってパッキング構造が大きく変わるといった固体状態における構造的性質を明らかにした。