

研究助成期間終了にあたり、下記の通り成果を報告します。

2026年4月22日

氏名 瀬川泰知

所属 自然科学研究機構分子科学研究所

職位 准教授

1. 申請研究の題目

パドル型 π 共役分子を用いた高機能有機半導体の開発

2. 研究の目的

本研究の目的は、従来の有機半導体設計における平面性という制約を打破し、非平面かつねじれた構造をもつ含チオフェン π 共役分子(パドル型分子)を用いることで、三次元的な電荷輸送経路を有する高機能な有機半導体材料を創出することである。一般に、有機半導体として用いられる π 共役分子は、高い結晶性と分子間の π - π 相互作用を確保するために、平面構造であることが重視されている。しかし、平面性分子は一次元または二次元的なパッキング構造(ヘリンボーン構造やブリックウォール構造など)を形成しやすく、その結果として電荷輸送特性が特定の方向に限定されるという課題があった。本研究では、この設計指針を根本から見直し、分子構造に意図的な「ねじれ」を導入することで、固体状態において三次元的な π - π 相互作用ネットワークを形成させることを目指した。

具体的には、チオフェン環を骨格に含む π 共役系に対し、立体的に混み合った位置へメチル基を導入するという簡便な合成手法を用いることで、分子全体を大きく歪ませた「ねじれた π 共役分子」を合成した。このねじれた構造は、パドルのような形状となり、隣接する分子との間で多方向かつ多次元的な相互作用を可能にすると期待される。本研究の目的は、このような非平面分子が固体状態で示す特異な積層モードを単結晶 X 線構造解析によって解明し、さらに密度汎関数理論(DFT)計算による電荷転送積分の評価を通じて、多次元的な電荷輸送能力を理論的に裏付けることである。最終的には、得られた新規分子を用いた有機電界効果トランジスタ(OFET)デバイスを実際に作製し、非平面分子が半導体材料として有効に機能することを実証するとともに、次世代の三次元電荷輸送材料に向けた新しい分子設計指針を確立することを目的としている。

3. 研究の内容

本研究では、チオフェンを含む非平面 π 共役分子として、ジチエノ[2,3-b:3',2'-d]チオフェン二量体のテトラメチル体(化合物 1)およびベンゾ[1,2-b:4,3-b']ジチオフェン二量体のテトラメチル体(化合物 2)を標的化合物として設定した。研究の第一段階として、これらの化合物の効率的な合成経路の確立を行った。化合物 1 および 2 の合成は、対応する準平面的な前駆体分子に対して、チオフェン部分の α 位の高い反応性を利用したテトラメチル化反応を適用することで実施した。具体的には、テトラヒドロフラン(THF)溶媒中、過剰量のリチウムジイソプロピルアミド(LDA)を作用させて α 位をリチオ化した後、硫酸ジメチルを加えてメチル基を導入した。得られた化合物は、 ^1H および ^{13}C NMR、ならびに高分解能質量分析によってその構造を確認した。

次に、得られたねじれ型分子の固体状態における構造特性を明らかにするため、単結晶 X 線構造解析を実施した。ベンゼン溶液へのペンタン蒸気の拡散、またはジクロロエタン溶液からの結晶成長により、解析に適した単結晶を得た。解析の結果、メチル基間の立体障害により、分子

全体が大きくねじれた構造をとっていることが確認された。分子内の隣接する環同士のねじれ角を算出し、前駆体である非置換体と比較することで、メチル基導入による歪みの増大を定量的に評価した。また、得られた結晶構造に基づいて、分子間の π - π スタッキング様式を詳細に観察し、平面性分子で見られる通常の積層構造とは異なる、二次元または三次元的なネットワークの形成状況を調査した。

密度汎関数理論(DFT)計算を用いた理論的な解析も並行して行った。B3LYP-D3/6-31G(d)レベルでの構造最適化計算により、溶液中における安定な構造(D2 対称のねじれ構造と C2v 対称の階段状構造)を特定し、それらのエネルギー差および異性化障壁を算出した。これにより、常温における分子の柔軟性や構造安定性についての知見を得た。さらに、光物理的特性の評価として、ジクロロメタン溶液中での UV-vis 吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルの測定を行い、メチル基導入によるフロンティア軌道エネルギーの変化(HOMO-LUMO ギャップの増大)や遷移波長のシフトについて、計算結果と比較検討した。

最後に、これらの非平面分子の半導体としての性能を評価するため、化合物 1 を用いた有機電界効果トランジスタ(OFET)デバイスの作製と特性評価を実施した。デバイスはボトムコンタクト・ボトムゲート構成とし、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)およびペンタフルオロチオフェノール(PFBT)で処理した二酸化ケイ素基板上に、化合物 1 の薄膜を真空蒸着により形成した。このデバイスの伝達特性および出力特性を測定し、正孔移動度、閾値電圧、オン/オフ電流比を算出した。加えて、計算化学的なアプローチとして、アムステルダム密度汎関数(ADF)プログラムを用い、結晶構造中の異なる分子間ペアにおけるトランスファー積分を計算した。これにより、実験で得られた移動度の値と、結晶内の三次元的な電荷輸送経路との相関関係について深い洞察を得ることを研究内容とした。

4. 研究の成果と結論、今後の課題

本研究の最大かつ最も重要な成果は、簡便なメチル基の導入という手法により、チオフェン系 π 共役系において極めて大きな構造のねじれを誘起し、それによって固体状態におけるパッキング構造を三次元的な π - π 相互作用ネットワークへと劇的に変化させた点にある。合成面においては、化合物 1 および 2 をそれぞれ 51%および 13%の収率で得ることに成功した。X 線構造解析の結果、化合物 1 のねじれ角は 40 度、化合物 2 のねじれ角は 54 度に達しており、これらは非置換の前駆体(化合物 4 は 0 度、化合物 7 は 46 度)と比較して明らかに増大していることが判明した。この立体障害によるねじれは、計算化学によっても裏付けられ、最適化された構造は実験値と極めて良好な一致を示した。

結晶中のパッキングにおいては、平面性前駆体とは大きく異なる挙動が観察された。前駆体 4 がピッチのある積層構造をとるのに対し、メチル化された化合物 1 は、複数の π 平面が複雑に重なり合うスリップスタッキング構造を形成し、それが空間的に三次元へと広がっていることが確認された。また、化合物 2 については、ab 面内に沿ってシート状の構造を形成しており、メチル化が固体状態の組織化に決定的な影響を与えることを証明した。DFT 計算による異性化障壁の算出結果(化合物 1 で 28.1 kcal/mol、化合物 2 で 51.0 kcal/mol)は、これらのねじれた構造が熱的に十分に安定であることを示唆しており、特に化合物 2 は室温での反転が非常に困難なほど強固な構造的独自性を保っていることが明らかになった。

光物性に関しては、メチル化によって吸収スペクトルの長波長側のバンドが短波長シフトすることが観察された。これは、ねじれによって共役系が分断され、HOMO-LUMO ギャップがわずかに増大したことに起因しており、実測値(1 では 4.35 eV、2 では 4.08 eV)は TD-DFT 計算による予測とよく一致した。また、化合物 2 と 7 については微弱な蛍光が観測され、その量子収率(2 で 3.3%)や輻射・無輻射失活速度定数の算出を通じて、ねじれた π 共役系の励起状態の性質についても詳細なデータを得ることができた。

電子デバイスへの応用における成果も顕著である。ADF プログラムによる転送積分の計算では、化合物 1 の結晶中において 3.0 から 26.8 meV に及ぶ多様な値が得られ、結晶内の異なる方向に対して有効な相互作用が存在することが示された。この「多方向への正孔移動能力」は、実

際の OFET デバイス評価においても実証された。化合物 1 の蒸着薄膜を用いた p 型 OFET デバイスは、平均して $1.85 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ の正孔移動度を示し、閾値電圧-4.5 V、オン/オフ比 7.0×10^3 という良好なトランジスタ挙動を確認した。これは、パドル型のねじれた π 共役分子が、三次元的な π - π 相互作用を介して実際に半導体材料として機能することを実証した画期的な成果であり、非平面分子を用いた高機能デバイス開発の可能性を強く示すものである。

結論として、本研究はチオフェンをベースとしたパドル型のねじれ π 共役分子が、固体状態において特異な三次元的 π - π スタッキングを形成し、それが有機半導体としての電荷輸送特性に寄与することを明らかにした。メチル基の導入という極めてシンプルな合成戦略によって、分子に大きな歪みを与え、結晶パッキングを意図的に変更できることを示した点は、分子設計の観点から非常に意義深い。また、理論計算と実験の両面から、ねじれ構造が電子状態や電荷移動積分に与える影響を詳細に記述し、実際に OFET デバイスとしての動作を実証したことで、非平面 π 共役系が次世代の半導体材料の有力な候補となり得ることを理論的・実証的に裏付けることができた。

しかしながら、今後の課題も明確になっている。本研究で得られた化合物 1 の正孔移動度(約 $1.85 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)は、既存の高性能な平面性有機半導体と比較すると、依然として改善の余地がある数値である。この移動度の制限要因としては、薄膜状態におけるドメイン境界の存在や、蒸着膜のモルフォロジーが結晶パッキングのポテンシャルを最大限に引き出せていない可能性が考えられる。今後の展開としては、導入する置換基をメチル基以外のより大きな、あるいは異なる電子特性を持つ基に変更することで、さらなるねじれと相互作用の最適化を図る必要がある。また、より拡張された π 共役系を持つパドル型分子の設計や、溶液プロセスへの適応性を高めるための長鎖アルキル基の導入なども重要な検討課題である。

5. 成果の価値

5-1. 学術的価値

本研究の成果がもつ学術的価値は、主に構造有機化学および有機電子物性学の二つの側面において評価される。第一に、構造有機化学的な観点からは、立体障害を利用した π 共役系の歪み制御という古典的な概念を、三次元パッキング構造の積極的な制御へと応用した点が挙げられる。従来、 π 共役分子におけるメチル基等の導入は、単に平面性を損なう副作用として捉えられがちであったが、本研究はそれをパドル型の特異な形として固定し、結晶内で多次元的な相互作用を引き出すための積極的な道具として活用した。これにより、分子構造の歪みと固体状態の組織化の関係について、新しい知見を提供している。

第二に、有機電子物性学の観点からは、非平面分子による多次元輸送経路という可能性を提示した意義は大きい。計算化学を用いたトランスファー積分の解析により、ねじれた分子がもつ複数の π 平面がそれぞれ異なる方向の隣接分子と有効な軌道の重なりを持つことを明らかにした点は、今後の三次元導電性ネットワークの設計において重要な指針となる。

5-2. 社会的価値

本研究の成果は、将来的な有機エレクトロニクスデバイスの高性能化および多様化を通じて、大きな社会的価値をもたらす可能性を秘めている。有機半導体は、その軽量性、柔軟性、そして低温での印刷プロセスが可能な点から、ウェアラブルデバイス、フレキシブルディスプレイ、種々のセンサーなど、次世代のソフトなエレクトロニクスを支える基盤技術として期待されている。本研究で開発されたパドル型分子のような、三次元的な電荷輸送が可能な材料は、デバイス内での分子の配向制御が緩和されることを意味しており、これは製造プロセスの簡略化や歩留まりの向上に直結する社会的メリットがある。

6. 研究成果

・「研究論文(原著)」

- [1] Nicha Tabtimtong, Pattanapon Kaisook, Yumiko Imai, Tadashi Ueda, Kei-ichi Nakamoto, Yasutomo Segawa, Arthit Neramittagapong,* Sutasinee Neramittagapong,* Taketoshi Minato*
"Facilitated Fluorination by Potassium Tetrafluoroborate in Tetraglyme Electrolytes for Fluoride Shuttle Batteries"
ACS Appl. Energy Mater. 2026, 9, 3690–3696. DOI: 10.1021/acsaem.5c04132
- [2] Mai Nagase, Ryu Yoshida, Sachiko Nakano, Takashi Hirose, Yasutomo Segawa*
Synthesis, structure, and properties of twisted π -conjugated molecules featuring three-dimensional π - π interactions in solid states
Chem. Commun. 2025, 61, 11187–11190. DOI: 10.1039/D5CC02387D
- [3] Kosuke Watanabe, Haruki Sugiyama, Yasutomo Segawa*
Diverse tetracyanodihydrodipyrazinopyrazine clathrate crystals assembled from weak intermolecular interactions
CrystEngComm 2025, 27, 3552–3559.
- [4] Kosuke Watanabe, Teruki Toya, Yuto Toyota, Yoichi Kobayashi, Junichi Usuba, Yuh Hijikata, Ryotaro Matsuda, Katsuyuki Nishimura, Haruki Sugiyama, Yasutomo Segawa*
Synthesis of fully fused tetrapyrazinoporphyrazine polymers bearing three-dimensional structures controlled by steric repulsion
Chem. Commun. 2025, 61, 2822–2825.

・「報道等」

日経テックフォーサイト 2025年7月10日

「分子研など、ねじれ分子で3D電気伝導 有機半導体に」

www.nikkei.com/prime/tech-foresight/article/DGXZQOUC091PM0Z00C25A7000000

海外ニュースサイトに記事が3件掲載された。

Unlocking the Future: How Twisted Molecules Could Revolutionize Organic Semiconductors (Maldankon)

Add a twist to π -molecules: A new design strategy for organic semiconductor materials (MSN.com)

Add a twist to π -molecules: A new design strategy for organic semiconductor materials (Phys.org)

以上