

様 式 C - 7 - 1

令和 2 年度科学研究費助成事業（科学研究費補助金）実績報告書（研究実績報告書）

所属研究機関名称		奈良先端科学技術大学院大学	機関番号	1 4 6 0 3
研究 代表者	部局	先端科学技術研究科		
	職	教授		
	氏名	山田 容子		

1．研究種目名

基盤研究(A)(一般)

2．課題番号

20H00379

3．研究課題名

前駆体法を基盤とする π 共役拡張芳香族化合物の創成

4．研究期間

令和 2 年度～令和 4 年度

5．領域番号・区分

-

6．研究実績の概要

π 共役拡張芳香族化合物の合成法の確立と電子構造の解明、結晶構造制御は、ナノカーボン材料から低分子有機半導体まで、幅広い芳香族化合物の基礎学理の深化と有機エレクトロニクスの発展において極めて重要である。我々オリジナルの前駆体法は、従来法では合成が困難な、難溶または不安定な π 共役拡張芳香族化合物を、溶媒に可溶な前駆体として合成・精製し、最終段階で光・熱などの外部刺激により定量的に目的生成物へと変換する手法で液体・薄膜・固体・マトリックス中・気相・超高真空中基板上で進行する。本課題ではこの前駆体法を最大限に活用し、合成法の開発と結晶構造制御の2つの側面から研究を推進している。

合成法の開発では、A-D-A型の新しいlp型材料、n型材料の合成に着手し、現在ルートの改良を行っている。これら化合物の合成に成功し十分な量のサンプルが得られたら、結晶構造制御と塗布プロセスによる有機薄膜トランジスタの評価を行う予定である。高次アセンが環状に繋がったシクラセンの合成においては、その前駆体である窒素含有アザシクラセン前駆体の合成に成功した。

一方前駆体の単結晶にレーザー光を照射することで、酸化に対して不安定なヘプタセンに変換することに成功し、吸収スペクトルでその存在を確認した。通常これら不安定な高次アセンは、極低温の不活性ガスマトリックス中や、超高真空中下の基板上合成など、特殊な合成条件が必要とされるが、大気室温での変換に成功した。

7．キーワード

前駆体 アセン 光反応 ポルフィリン 有機半導体

8．現在までの進捗状況

区分	(2) おおむね順調に進展している。
理由	本科研費初年度である本年度は、新しい化合物の合成に着手した。新規A-D-A化合物をデザインし合成を進めているが、AとDを連結するステップの収率が上がらず、改良を進めている。一方、n型材料を志向した、ポルフィリンのメソ位に窒素を導入したジアザポルフィリンにTIPS基を導入することに成功した。これまで報告されていたアリール置換ジアザポルフィリンに比べ、収率が低いため、条件検討を続けている。 一方、シクラセン前駆体の合成法開発では、いくつかのブレイクスルーにより、低収率ながら合成に成功した。今回溶解度を向上するために置換基を多く導入し、いわゆるフラスコ反応でのシクラセン前駆体に成功した。一方、これら化合物は置換基の立体障害により基板上合成には適しておらず、さらなる改良が必要である。 以上より、総じて、概ね順調に進展していると判断した。

2 版

9. 今後の研究の推進方策

A-D-A化合物の合成ルートの開発では、引き続き検討を重ね合成できたものから順次、溶液プロセスによる成膜、薄膜構造解析、FET特性の評価を行い、p型、n型材料合成へのフィードバックを行う。さらにポルフィリンのメソ位に窒素を導入したジアザポルフィリンにおいても収率向上を第一目標とし、その後成膜、薄膜構造解析、FET特性の評価を行う。

シクラセン前駆体の合成に関しては、環の大きさの調整、置換基検討を行い、基板上合成に加え、環状化合物の溶液中の分光特性評価を行う。

10. 研究発表（令和2年度の研究成果）

〔雑誌論文〕 計14件（うち査読付論文 13件／うち国際共著論文 4件／うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Ford Michael J., Suzuki Mitsuharu, Bridges Colin R., Bustillo Karen C., Seifrid Martin, Wang Ming, Yamada Hiroko, Nguyen Thuc-Quyen, Bazan Guillermo C.	4. 巻 32
2. 論文標題 Robust Unipolar Electron Conduction Using an Ambipolar Polymer Semiconductor with Solution-Processable Blends	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 6831 ~ 6837
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.chemmater.0c00234	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Yamaguchi Junichi, Hayashi Hironobu, Jippo Hideyuki, Shiotari Akitoshi, Ohtomo Manabu, Sakakura Mitsuhiro, Hieda Nao, Aratani Naoki, Ohfuchi Mari, Sugimoto Yoshiaki, Yamada Hiroko, Sato Shintaro	4. 巻 1
2. 論文標題 Small bandgap in atomically precise 17-atom-wide armchair-edged graphene nanoribbons	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Communications Materials	6. 最初と最後の頁 36
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s43246-020-0039-9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hayashi Hironobu, Hieda Nao, Yamauchi Mitsuaki, Chan Yee Seng, Aratani Naoki, Masuo Sadahiro, Yamada Hiroko	4. 巻 26
2. 論文標題 Visible - Light - Induced Heptacene Generation under Ambient Conditions: Utilization of Single - crystal Interior as an Isolated Reaction Site	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 15079 ~ 15083
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/chem.202002155	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kurosaki Ryo, Matsuo Kyohei, Hayashi Hironobu, Yamada Hiroko, Aratani Naoki	4. 巻 49
2. 論文標題 A Directly-linked Cyclic Pyrene Tetramer as a Back-to-back Receptor for Two Fullerenes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 892 ~ 895
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200233	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Maeda Akihiro, Nakauchi Aki, Shimizu Yusuke, Terai Kengo, Sugii Shuhei, Hayashi Hironobu, Aratani Naoki, Suzuki Mitsuharu, Yamada Hiroko	4. 巻 13
2. 論文標題 A Windmill-Shaped Molecule with Anthryl Blades to Form Smooth Hole-Transport Layers via a Photoprecursor Approach	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 2316 ~ 2316
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ma13102316	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Hayakawa Sakiho, Matsuo Kyohei, Yamada Hiroko, Fukui Norihito, Shinokubo Hiroshi	4. 巻 142
2. 論文標題 Dinaphthothiepine Bisimide and Its Sulfoxide: Soluble Precursors for Perylene Bisimide	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 11663 ~ 11668
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c04096	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shaker Mohamed, Hayashi Hironobu, Yamada Hiroko	4. 巻 184
2. 論文標題 Molecular organized isoindigo based small molecules with terminal thermally cleavable protecting group	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Dyes and Pigments	6. 最初と最後の頁 108806 ~ 108806
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.dyepig.2020.108806	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

2 版

1. 著者名 Yamada Hiroko, Kuzuhara Daiki, Suzuki Mitsuharu, Hayashi Hironobu, Aratani Naoki	4. 巻 93
2. 論文標題 Synthesis and Morphological Control of Organic Semiconducting Materials Using the Precursor Approach	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1234 ~ 1267
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20200130	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Shao Ming-Yue, Yu Miao, Suzuki Mitsuharu, Yamada Hiroko, Wang Yan-Ping, Chen Yu, Lu Cheng, Wang Dong, Yang Zhi-Yong	4. 巻 2
2. 論文標題 Facilitated Interfacial Electronic Processes by the π - π Stacked Edge-on Tetrabenzoporphyrin/Graphene Layer Enables Broadband Ultrasensitive Photodetecting with Prompt Response	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 3459 ~ 3467
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaelm.0c00772	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Xue Songlin, Kuzuhara Daiki, Aratani Naoki, Yamada Hiroko	4. 巻 21
2. 論文標題 Vinylene-Bridged Cyclic Dipyrrin and BODIPY Trimers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 International Journal of Molecular Sciences	6. 最初と最後の頁 8041 ~ 8041
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ijms21218041	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kuzuhara Daiki, Yamada Hiroko	4. 巻 -
2. 論文標題 Porphyrinoids with Vinylene Bridges	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Synlett	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1055/s-0040-1705979	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mei Peifeng, Kurosaki Ryo, Matsumoto Akinobu, Yamada Hiroko, Aratani Naoki	4. 巻 53
2. 論文標題 One-Pot Synthesis of a Cyclic Pyrene Octamer from Two Bifunctionalized Pyrene Monomers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Synthesis	6. 最初と最後の頁 344 ~ 347
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1055/s-0040-1705950	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Zhu Juanjuan, Hayashi Hironobu, Chen Meng, Xiao Chengyi, Matsuo Kyohei, Aratani Naoki, Zhang Lei, Yamada Hiroko	4. 巻 -
2. 論文標題 Synthesis and Evaluation of Charge Transport Property of Ethynylene - Bridged Anthracene Oligomers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Macromolecular Chemistry and Physics	6. 最初と最後の頁 2100024 ~ 2100024
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/macp.202100024	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 林 宏暢、山田容子	4. 巻 75
2. 論文標題 どこまで伸びる？ーベンゼン環の連結競争	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 化学 4月号	6. 最初と最後の頁 68-69
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 Junichi Yamaguchi, Hironobu Hayashi, Hideyuki Jippo, Akitoshi Shiotari, Manabu Ohtomo, Mitsuhiro Sakakura, Nao Hieda, Naoki Aratani, Mari Ohfuchi, Yoshiaki Sugimoto, Hiroko Yamada, and Shintaro Sato
2. 発表標題 Electronic properties of bottom-up synthesized 17- and 13-atom-wide graphene nanoribbons
3. 学会等名 MRS Fall meeting (国際学会)
4. 発表年 2020年

2 版

1．発表者名 林 宏暢
2．発表標題 前駆体法を用いた高次アセン合成と機能性材料創出への展開
3．学会等名 ACE Meeting Online II
4．発表年 2020年

1．発表者名 林 宏暢, 山口 淳一, 實宝 秀幸, 塩足 亮隼, 大伴 真名歩, 荒谷 直樹, 大淵 真里, 杉本 宜昭, 佐藤 信太郎, 山田 容子
2．発表標題 炭素原子17 個分の幅を有するアームチェア型グラフェンナノリボンの基板上合成
3．学会等名 日本化学会第101春季年会
4．発表年 2021年

1．発表者名 澤 あか音、ニィーティ トリパティ、クレア ヘック、玉井 尚登、葛原 大軌、山田 容子、鎌田 賢司
2．発表標題 近赤外三重項-三重項消滅光アップコンバージョン固体系におけるルブレン誘導体から増感剤への逆エネルギー移動消光の研究
3．学会等名 日本化学会第101春季年会
4．発表年 2021年

1．発表者名 田島 慶太、松尾 恭平、山田 容子、関 修平、福井 識人、忍久保 洋
2．発表標題 アクリジノアクリジンビスイミドの合成と物性
3．学会等名 日本化学会第101春季年会
4．発表年 2021年

〔図書〕 計0件

1 1 . 研究成果による産業財産権の出願・取得状況

計0件（うち出願0件 / うち取得0件）

1 2 . 科研費を使用して開催した国際研究集会

計0件

1 3 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
スイス	EMPA	-	-	-
スペイン	IMDEA-Nanociencia	-	-	-
米国	UCSB	-	-	-
中国	Beijing Univ. of Chemical Technology	Jiangsu University	-	-
-	-	-	-	-
-				

1 4 . 備考

奈良先端科学技術大学院大学機能有機化学研究室
https://mswebs.naist.jp/LABs/env_photo_greenmat/publication.html