飛翔する
若手研究者

キノイド–芳香族共鳴を用いた狭バンドギャップ有機半導体

結合交替の緩和から固体構造・物性まで

川畑公輔 東北大学大学院理学研究科化学専攻　准教授

有機半導体における優れた両極性キャリア輸送や近赤外吸収のために，狭バンドギャップ化を目指してキノイド–芳香環部位間の共鳴を強めたところ，電子構造だけでなく，分子間相互作用，固体中の分子配列ひいては物性まで大きく変化し得ることがわかった。本稿では，こうした予想外の物性変化を手掛かりに，D-A ポリマーから D-A-D オリゴマーへと研究を展開し，結合交替の緩和から固体構造・物性の制御へと広がってきた分子設計を紹介する。

はじめに

π 共役系機能分子の設計において，電子供与性部位と電子受容性部位を連結するドナー–アクセプター（D-A）型の設計は，近赤外色素や両極性有機半導体の開発に広く用いられてきた。特に D-A 型有機半導体では，共鳴構造の設計により主たる π 共役系に沿った結合交替（単結合性と二重結合性の差）を緩和することが，狭バンドギャップ化や長波長光吸収に有効である。筆者は，カルボニル終端したヘテロ環縮合キノイドの潜在的な芳香族性を利用した共鳴構造の設計により，狭バンドギャップ有機半導体の開発に取り組んできた。本稿では，その研究展開について紹介する。

D-A ポリマーにおけるチエノキノイドのπ拡張

筆者はポスドク時の最初の仕事として，チエノチオフェンジオン（TTD）を基盤とした D-A ポリマーの開発に取り組んだ（図 1a 左）。TTD はカルボニル基を有する電子受容性の縮合多環骨格であり，ドナー部との連結により分子内電荷移動（ICT）を誘起する。また立体障害が小さく，高い共平面性の主鎖を与えることが，キャリア輸送能に優れた狭バンドギャップ半導体ポリマー（E_g≈1.2 eV）の開発につながった。研究が一段落し，さらなる狭バンドギャップ化を検討する中で，TTD に *p*–キノジメタン構造を組み込んだベンゾジチオフェンジオン（BDTD）骨格の導入を着想した。すなわち，*p*–キノジメタン部の潜在的芳香族性が，双性イオン型共鳴構造の寄与を増大させることで，結合交替の緩和に有効であると考えた（図 1a 右）。BDTD 骨格は 40 年以上前に中筋らがハロゲン置換体を報告したものの，半導体材料としては未開拓の骨格であった[1]。すぐに合成に着手し，数日で真っ青なジチエニル BDTD モノマーを得た。TTD の場合の真っ赤な色とは対照的であることに手応えを感じつつ，ビチオフェン部との共重合により目的の PBDTD を得た。PBDTD の最大吸収波長は 1207 nm と予想を大きく超え，PTTD より約 400 nm 長波長側に位置した（図 1b，赤）。一方，ビチオフェンジオンを含む PBTD の吸収波長は PTTD と同等であったことから（図 1b，緑），PBDTD の狭バンドギャップ化（E_g≈0.88 eV）が単純な π 拡張によるものではないことが示唆された。理論計算の結果も踏まえ，この顕著な狭バンドギャップ化は *p*–キノジメタン部の芳香族化が駆動す

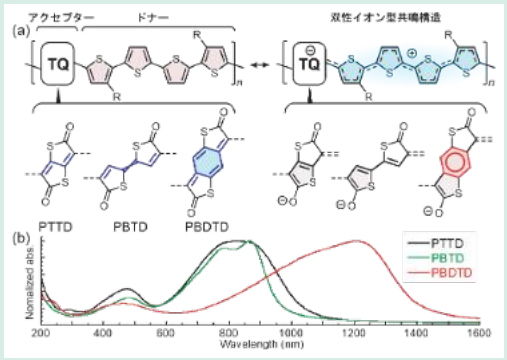


図 1　チエノキノイド（TQ）を含む D-A ポリマーの共鳴構造（a）と紫外可視近赤外吸収スペクトル（b）

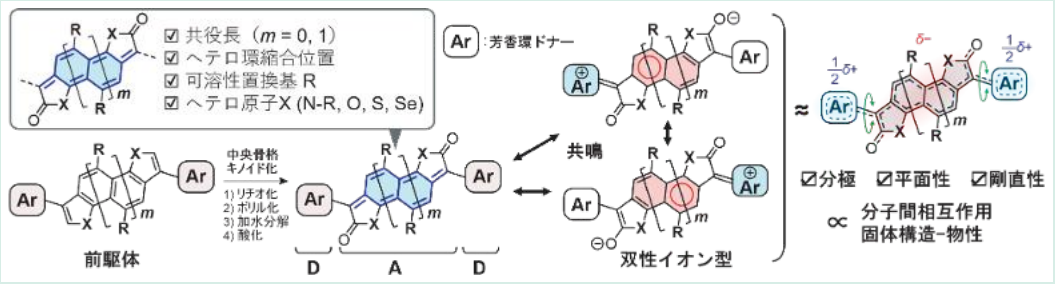
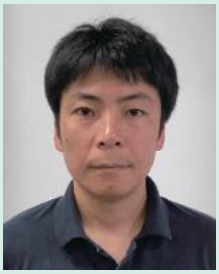


図 2　ヘテロ環縮合キノイドを基盤とした D-A-D 型分子の設計



かわばた・こうすけ
〔経歴〕2013 年筑波大学大学院数理物質科学研究科物性・分子工学専攻博士後期課程修了，博士（工学）（指導教員：後藤博正准教授）。同年理化学研究所特別研究員，15 年 Yale 大学 JSPS 海外特別研究員，17 年理化学研究所研究員，東北大学大学院理学研究科化学専攻助教を経て，24 年より現職。〔専門〕有機機能材料化学。〔趣味〕バスケットボール。
E-mail: kohsuke.kawabata.b2@tohoku.ac.jp

る結合交替の緩和によるものとの結論に至った（図 1a）[2]。

D-A-D オリゴマーの構造物性

本結果を受け，さらなるπ拡張体である 2,6-ナフトキノジメタンを含む類縁体ポリマーの合成に取り組んだものの，半年を費やしてもジチエニルキノイドモノマーの合成には至らなかった。一方，ドナー部や置換基を適切に選ぶことで，同様のキノイド骨格を含む D-A-D オリゴマーを安定に単離できることがわかった。そこで，図 2 に示す一般構造をもつ種々のヘテロ環縮合キノイドを基盤とする D-A-D オリゴマー半導体の合成と，その構造物性相関の解明へと研究の舵を切った。

基本的な合成法としては，ヘテロアセンの両側にドナー部を導入した後，中央ヘテロアセン部をキノイド化することで D-A-D 構造を得た（図 2 左下）。まず，*p*-キノジメタンおよび 2,6-ナフトキノジメタン構造を含む D-A-D 分子群の比較から，キノイド骨格のπ拡張が狭バンドギャップ化に有効であることを明らかにした[3]。また，縮合環のヘテロ原子 X により，電子受容性や D-A 間の共平面性・剛直性，ひいてはキャリア輸送特性まで制御できることを示した[4]。

これらの合成で興味深かったのは，最終段階で中央骨格のキノイド化により，化合物の色の劇的な変化に加えて，溶解性が顕著に低下する点である。キノイド共鳴における D-A 間の ICT の誘起は，吸収の長波長化とともに，π骨格を分極し，D-A 間の結合次数上昇による骨格の共平面化・剛直化と相まって，π骨格間の分子間力を増強する（図 2 右）。特に，ナフトキノジメタン構造を含むキノイドとアルキルオリゴチオフェンからなる D-A-D 分子は，嵩高い置換基をもつにもかかわらず，中央π骨格間の強い分子間力により溶解性が低く，また固体中では H 会合体形成時にみられる吸収の短波長シフトを示した。これに対し，π骨格間の分子間力を抑制するために，アルキル基を中央キノイド部に配置することで，溶解性の向上とともに，固体中での発色団の配列が変化し，J 会合体形成時にみられる吸収の長波長シフトを誘起することに成功した[5]。

これらの D-A-D 分子では，高度にπ拡張したキノイド部の芳香族化に伴う ICT の増大によって，ドナー側は逆に脱芳香族化されて相応の不安定化を被る。最近では，この知見を踏まえてドナー部をπ拡張したモノマーを再設計することで，ナフトキノジメタン構造を含む狭バンドギャップポリマーの合成に成功している[6]。

おわりに

キノイド–芳香族共鳴の設計は，電子構造だけでなく，分子間相互作用や固体構造・物性にまで波及する。今後も，こうした階層をつなぐ分子設計を通じて，狭バンドギャップ有機半導体の新たな可能性を拓きたい。本研究の遂行にあたり，多大なるご支援とご助言をいただいた，瀧宮和男教授，尾坂格上級研究員（現広島大学教授）をはじめ共同研究者の皆様および学生諸君に厚く御礼申し上げる。

1）M. Nakatsuka, K. Nakasuji, I. Murata, I. Watanabe, G. Saito, T. Enoki, H. Inokuchi, *Chem. Lett*. **1983**, *12*, 905.
2）K. Kawabata, M. Saito, I. Osaka, K. Takimiya, *J. Am. Chem. Soc*. **2016**, *138*, 7725.
3）K. Kawabata, I. Osaka, M. Sawamoto, J. Zafra, P. Burrezo, J. Casado, K. Takimiya, *Chem. Eur. J*. **2017**, *23*, 4579.
4）K. Kawabata, K. Takimiya, *Chem. Mater*. **2023**, *35*, 7628.
5）K. Kawabata, K. Mashimo, K. Takimiya, *Chem. Mater*. **2024**, *36*, 11920.
6）S. Kurita, K. Kawabata, K. Takimiya, *Chem. Lett*. **2026**, *55*, upag112.

© 2026 The Chemical Society of Japan