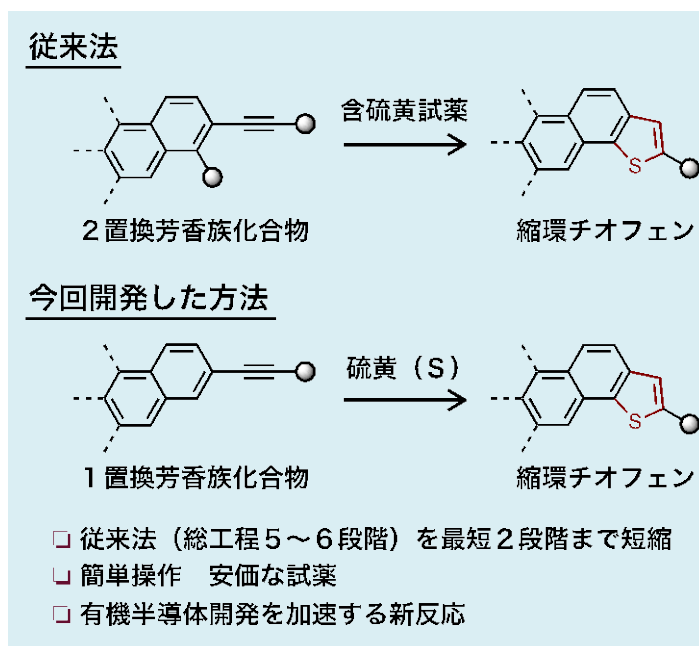


## 有機半導体に欠かせない、「縮環チオフェン」の簡便な合成法の開発

### ポイント

- 縮環チオフェンは有機半導体に欠かせない分子群。
- しかし、これまで簡便なチオフェン縮環反応は存在しなかった。
- 容易に手に入る芳香族化合物誘導体と硫黄を有機溶媒中で加熱しながら攪拌するだけで、縮環チオフェンを合成できる反応を開発！

JST 戦略的創造研究推進事業において、ERATO 伊丹分子ナノカーボンプロジェクト、名古屋大学 大学院理学研究科、名古屋大学 トランスフォーマティブ生命分子研究所 (WP I-ITbM)、統合物質創製化学研究推進機構の伊丹 健一郎 教授、瀬川 泰知 特任准教授、孟 令奎 博士らの研究グループは、有機半導体に欠かせない縮環チオフェン (図1) を簡便かつ短工程で合成できる新反応を開発しました。



硫黄<sup>注1)</sup> と炭素からなる5員環「チオフェン (図1)」を含む芳香族化合物<sup>注2)</sup> は、縮環チオフェンと呼ばれ、高性能な半導体材料として、トランジスタや有機薄膜太陽電池、有機ELなどの電子デバイスに欠かせない非常に重要な化合物です。また、有機化合物特有の柔軟性も備えていることから、最近では、ウェアラブルデバイスの鍵物質としても広く応用されるようになってきました。これまでに、縮環チオフェンのさまざまな合成法が開発されてきましたが、芳香族化合物に新たにチオフェン環を連結させて縮環チオフェンを得る「チオフェン縮環反応」は、複数の工程を要することから、短工程かつ簡便な汎用的合成法が求められていました。



本研究では、容易に手に入る芳香族化合物誘導体を有機溶媒中で硫黄と混ぜて加熱しながら攪拌するだけという、非常に簡便な方法によって、芳香族化合物にチオフェン環を連結させ、縮環チオフェンを得る新しい反応を開発しました。本反応を適用すると、本来反応性が低い炭素-水素結合を切断できるため、反応性の高い原料を別途合成する手間を省くことができます（図2、図3）。そのため従来法では、5～6段階必要であった工程を最短2段階に大幅に短縮できるとともに、高価な試薬を必要としないことから、縮環チオフェンの合成法の決定版として今後広く利用される可能性があります。

研究グループは、本手法を用いて、20種類の新しい縮環チオフェンを合成するのみならず、有機電界効果トランジスタ<sup>注3)</sup>材料として優れた性能をもつ分子の簡便な合成にも成功しました。今後、この新反応が画期的な縮環チオフェンの登場を促し、有機エレクトロニクス分野の発展がさらに加速することが期待されます。

本研究成果は、アメリカ化学会誌「Journal of American Chemical Society」のオンライン速報版で2016年8月8日（米国東部時間）に公開されました。

本成果は、以下の事業・研究領域・研究課題によって得られました。

戦略的創造研究推進事業 総括実施型研究（ERATO）

研究プロジェクト：「伊丹分子ナノカーボンプロジェクト」

研究総括：伊丹 健一郎（名古屋大学 大学院理学研究科、名古屋大学 トランスフォーマティブ生命分子研究所（WPI-ITbM） 教授）

研究期間：平成25年10月～平成31年3月

また本成果の一部は以下の事業による支援を受けて行われました。

統合物質創製化学研究推進機構（IRCCS）

日本学術振興会 科学研究費補助金 基盤研究C（No. 16K05771）



## ＜研究の背景と経緯＞

硫黄と炭素からなる5員環「チオフェン」を含む芳香族化合物は、縮環チオフェンと呼ばれ、高性能な半導体材料として、高移動度トランジスタや有機薄膜太陽電池、有機ELなどの電子デバイスには欠かすことができない重要な分子です（図1）。また、有機化合物特有の柔軟性も備えていることから、最近では、ウェアラブルデバイスの鍵物質としても広く応用されるようになってきました。しかし、芳香族化合物に新たにチオフェン環を連結させ縮環チオフェンを得る「チオフェン縮環反応」はいまだ限られていました。チオフェン縮環反応を行うには、あらかじめ2つの置換基を芳香族化合物に導入した原料を合成する必要があり、その工程が煩雑であることから（図2）、より短工程かつ簡便なチオフェン縮環反応の開発が求められていました。

## ＜研究の内容＞

今回、本研究グループは、容易に手に入る1置換芳香族化合物を有機溶媒中で硫黄と混ぜて加熱攪拌するという極めて簡単な方法によって、芳香族化合物にチオフェン環を連結する反応を開発しました（図3）。

今回の反応に必要な1置換芳香族化合物は、芳香族化合物に対してパラジウム触媒による菌頭カップリング<sup>注4)</sup>を行うことで簡便に合成が可能です。この1置換芳香族化合物に対して今回の反応を適用すると、本来は反応性が低い炭素-水素結合の部位が切断され、硫黄と反応するため、2つの置換基を導入する工程を必要とせず、チオフェン縮環反応が進行します。今回開発した反応では、芳香族炭化水素だけでなく、各種チオフェン誘導体に対してもチオフェン縮環反応が可能です。さらに、前処理段階である菌頭カップリング後、精製操作を行うことなく硫黄を加えて加熱攪拌するだけでチオフェン縮環反応が進行するため、従来法と比べ圧倒的な手間とコストの削減が可能です。

研究グループは、開発した本手法を用いて、実際に20種類の新しい縮環チオフェンを合成しました。導入したアルキン部位<sup>注5)</sup>の数だけチオフェン環を縮環することができるため、複数のチオフェン環が縮環した芳香族化合物を迅速に合成することも可能です。実際に本反応を用いて、1分子に対してチオフェン環が2つ、3つ、5つ縮環した分子を合成しました（図4）。さらに、有機電界効果トランジスタ材料として現在最高峰の性能が報告されている分子（図4右下）を簡便に合成することにも成功しました。

## ＜今後の展開＞

有機半導体に欠かせない分子である縮環チオフェンの簡便な合成法が確立したことで、これまで困難だったさまざまな分子を合成できるようになりました。「有機化合物の強みはほぼ無限の分子設計が可能なこと」と言われるものの、設計した分子が簡便に合成できなければ応用はありえません。本手法は多様な材料候補分子を簡便に供給できるため、今後の有機半導体開発を加速させる効果が期待できます。

＜参考図＞

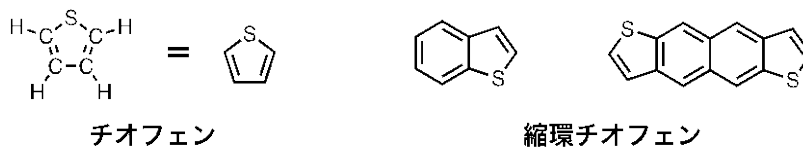


図1 チオフェンと縮環チオフェンの構造

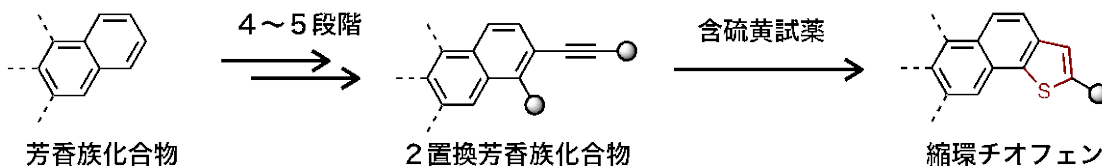


図2 チオフェン縮環反応の従来法

2置換芳香族化合物へのチオフェン縮環反応により、縮環チオフェンを得る方法。縮環チオフェンの材料として、2置換芳香族化合物を合成する必要があり、手間がかかる。

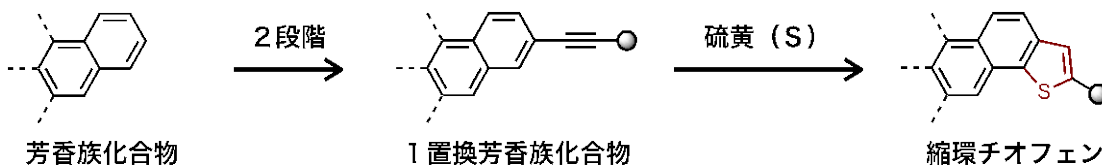
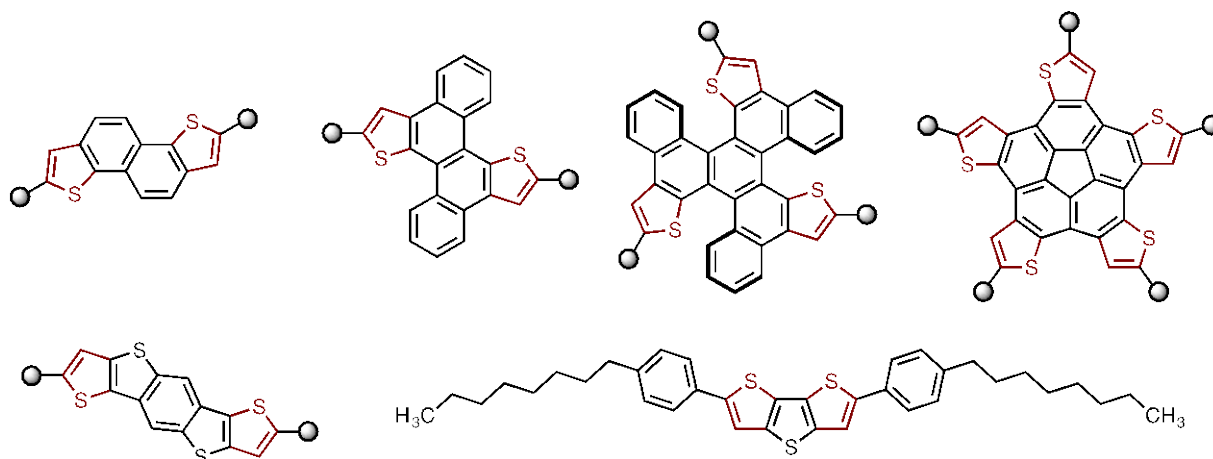


図3 今回開発したチオフェン縮環反応

1置換芳香族化合物と硫黄を溶液中で加熱攪拌することにより、縮環チオフェンを得る方法。1置換芳香族化合物を合成する過程で、精製操作を行うことなく、硫黄を加えて加熱攪拌することで、最短2段階で縮環チオフェンを得ることができる。



○ = 芳香族置換基（アルキルフェニル基）

図4 今回のチオフェン縮環反応で合成した縮環チオフェン群  
(チオフェン縮環反応で生成したチオフェン環を赤で表示)



### <用語解説>

#### 注1) 硫黄

硫黄原子（元素記号S）の単体で、淡黄色無臭の固体。黒色火薬、硫酸、合成繊維などの原料として使われている。火口付近の鉱物から採取できるが、現在は石油精製の副産物として安価に供給されている。

#### 注2) 芳香族化合物

分子内にベンゼン環をもつ有機化合物の総称。

#### 注3) 有機電界効果トランジスタ

有機半導体材料を用いたトランジスタ。

#### 注4) 菌頭（そのがしら）カップリング

ハロゲン（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素など）が置換した芳香族化合物とアルキンを結合させる反応。パラジウム触媒と銅試薬を用いる。

#### 注5) アルキン部位

ある有機分子の中で炭素と炭素の3重結合をもつ部位。

### <論文タイトル>

“Thiophene-fused  $\pi$ -Systems from Diarylacetylenes and Elemental Sulfur”

(ジアリールアセチレンと硫黄によるチオフェン縮環 $\pi$ 系の合成)

doi:10.1021/jacs.6b06486

Meng Lingkui, Takao Fujikawa, Motonobu Kuwayama, Yasutomo Segawa, Kenichiro Itami

(孟 令奎、藤川 鷹王、桑山 元伸、瀬川 泰知、伊丹 健一郎)