

令和 5 年 5 月 31 日現在

機関番号：11501

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14606

研究課題名(和文)協働的な運動性を付与した新規強誘電性材料の開発

研究課題名(英文)Development of novel ferroelectric materials having cooperative mobility

研究代表者

山門 陵平 (Ryohei, Yamakado)

山形大学・大学院有機材料システム研究科・助教

研究者番号：90735549

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究において、電子豊富なドナー性電子系と、電子不足なアクセプター性電子系を導入したインターロック型分子の合成に成功した。得られたインターロック型分子は、電子系が積層した立体構造をとっており、効率的な分子内電荷移動錯体の形成を確認した。また、1H型ケトインダゾールの温和な条件下での合成手法についても見出すことに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、インターロック構造における、分子の運動性に自由度を残した適度な束縛に着目し、「分子配列の制御」と「安定な集合体の構築」の両立を目指した独創的かつ挑戦的な研究である。さらに、さまざまな有機合成反応の過程において、興味深いリン光特性を示すケトインダゾール誘導体の合成方法を確立することに成功し、有機エレクトロニクス材料開発にも大きく貢献するものである。

研究成果の概要(英文)：In this study, we successfully synthesized an interlocked molecule bearing an electron-rich donor and an electron-poor acceptor. The resultant interlocked molecules exhibit stacked  $\pi$ -electron systems, and the formation of efficient intramolecular charge-transfer complexes was confirmed. Furthermore, a method for the synthesis of 1H-ketoinidazole derivatives was successfully discovered.

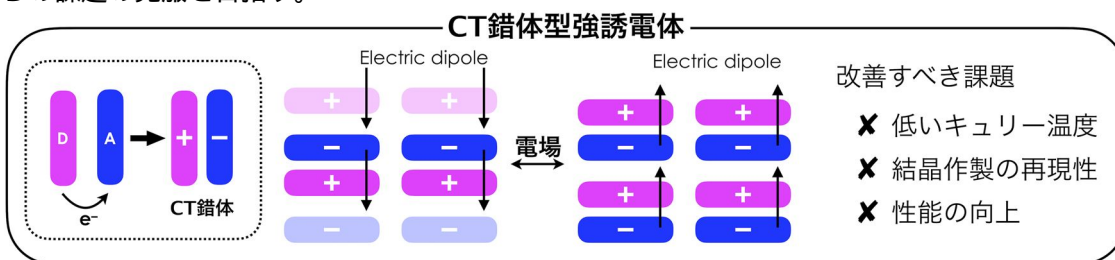
研究分野：有機合成化学

キーワード：インターロック分子 電荷移動錯体 共役系分子

### 1. 研究開始当初の背景

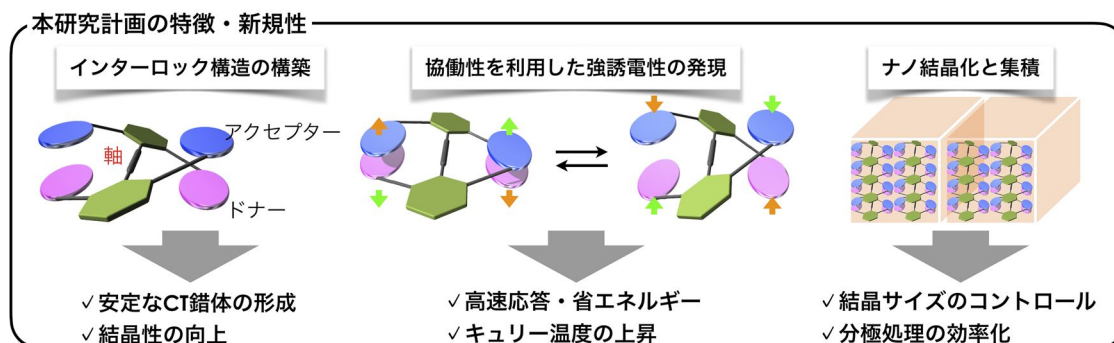
近年、情報通信分野における発展は目覚ましく、高速かつ大容量の情報処理が必要不可欠である。そのため、面積が小さくメモリの高密度・低コスト化が可能な強誘電体メモリーなどに応用される強誘電体の技術革新が求められている。

安価かつ成形加工が容易であるという点から、有機強誘電性材料が注目を浴びているが、無機強誘電性材料に比べその開発は遅れている。2010年に十倉らによって初めて報告された電荷移動(CT)錯体型強誘電性材料は、CT錯体(電子豊富なドナー性 共役系分子と、電子不足なアクセプター性 共役系分子からなる錯体)間に生じる大きな双極子モーメントに起因した有機強誘電性材料である(下図)。CT錯体型強誘電体は他の有機強誘電体とは異なり、分子の永久双極子が不要な変位型の強誘電性機構であることから、同じく変位型の無機材料と同等もしくはそれ以上の性能が期待される。しかし、強誘電体への転移温度であるキュリー温度が低いことや、良質かつ適度なサイズの単結晶を作製することが常にボトルネックとなっているなど、改善すべき課題が多くある。本研究では、分子修飾という有機分子の最大の特徴を活かすことで、これらの課題の克服を目指す。



### 2. 研究の目的

本研究では、CT錯体形成を安定化させるための分子修飾として、インターロック構造に着目した。申請者はこれまでの研究でインターロック構造が結晶化に適していることを報告しており(Chem. Eur. J. 23, 4160–4168, 2017など)、ドナーとアクセプター分子をインターロック構造(ドナーとアクセプターをV字に連結し、さらに軸分子を導入した構造)によって束縛することで、CT錯体形成の安定化と結晶性の向上が期待される(下図左)。またインターロック構造は、軸を中心とした協働的な回転運動が可能であることから、協働性を利用した強誘電性集合体の低電圧変換、高速応答を実現し、インターロック構造による束縛がキュリー温度に及ぼす影響についても検証する(下図中)。さらに、強誘電性材料のデバイス作製においては、結晶サイズのコントロールや分極処理が課題であることから、ナノ結晶化およびその集積によってこれらの課題の解決にも挑戦する(下図右)。



### 3. 研究の方法

本研究課題では、(1) ドナー、アクセプターを導入したインターロック分子の創製を行う。次に、(2) CT相互作用を基盤としたインターロック分子の集積化を行い、(3) 協働作用を有する強誘電性の評価と強誘電体デバイスへの応用を試みる。これらにより、研究コンセプトの立証、多様な材料の開発および材料開発システムの確立をめざす。

### 4. 研究成果

### (1) ドナー、アクセプターを導入したインターロック分子の創製

DFT 計算を用いた構造最適化：V 字に屈曲した 共役系分子を、3 重結合などの回転性の高い共有結合で連結したインターロック構造を基本骨格とし、計算化学を用いて最適なドナー/アクセプターの探索およびドナー/アクセプターが適切に積層するような軸部分の長さについて検証した。その結果、V 字に屈曲した 共役系分子を、3 重結合 1 つで連結した分子が適切であるという結果が得られた。

合成の条件の検討：図 1 に示すスキームに従って、インターロック型分子 1 の合成を試みた。初めに、4-ブロモ-2,6 ジョードトリアゼンを出発原料として、ドナー性置換基として 4-メトキシフェニルアセチレン、アクセプター性置換基として 4-ニトロフェニルアセチレンを、菌頭カップリング反応を用いて導入した。次に、得られたトリアゼン誘導体に対して、TMSCl, NaI を添加し、トリアゼン部位のヨウ素化を行ったところ、目的物の他に分子内環化反応によって得られた 1H 型ケトインダゾール誘導体を高収率で確認した。これについては、(4)項にて詳述する。最後に、得られた屈曲型分子に対して、菌頭カップリング反応を繰り返すことで、目的のインターロック分子 1 を収率 15% で得ることに成功した。さらに比較対象として、屈曲型モデル分子 2, 3 も合成した。得られた化合物は、<sup>1</sup>H、<sup>13</sup>C-NMR スペクトルおよび HRESI-MS 測定によって同定した。

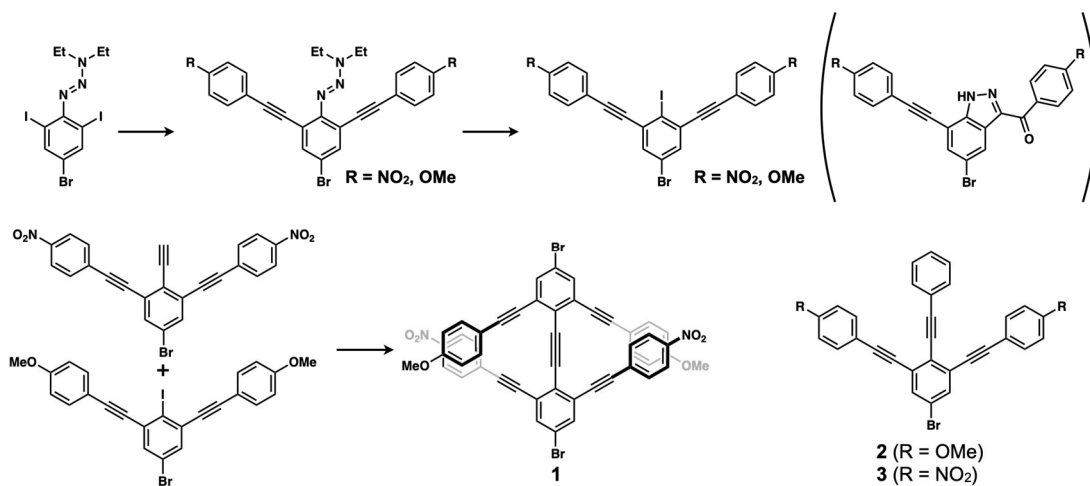


図 1 インターロック分子 1 の合成およびモデル化合物 2, 3 の構造式

### (2, 3) CT 相互作用を基盤としたインターロック分子の集積化，協働作用を有する強誘電性の評価と強誘電体デバイスへの応用

溶液中での光学特性評価：得られた 1 - 3 の光学特性について、UV/vis 吸収スペクトルおよび PL スペクトルを用いて評価を行ったところ、それぞれ 307, 331nm と 399 nm に極大吸収が確認された。モデル化合物 2, 3

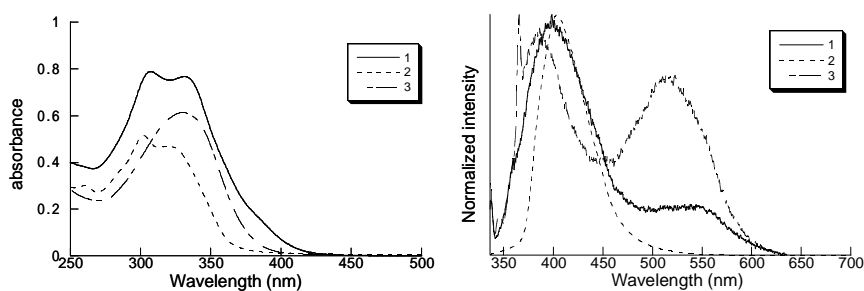


図 2 1-3 の紫外/可視吸収スペクトル (左) および蛍光スペクトル (右)

との比較により、307 nm および 331 nm の吸収はそれぞれの屈曲分子に由来することが示唆された。また、1 では 390 nm 付近に新たなショルダーピークが確認されたことから、電荷移動錯体に由来する吸収であると考えられる。一方で蛍光スペクトルに着目すると、モデル化合物 2 では 404 nm に強い蛍光が確認されたのに対して、3 では 388 nm と 514 nm にピークを有する弱い蛍光が確認されたことから、1 においては、分子内エネルギー移動による消光が起きていることが示唆された。以上の結果から、インターロック分子は溶液中において、ドナーとアクセプターが積層した分子内電荷移動錯体を形成していることを明らかにした。

単結晶の作製：前駆体およびインターロック分子を用いて、単結晶の作製および単結晶 X 線構造解析を検討した。インターロック分子の単結晶は得られていないが、前駆体の単結晶作製に成功し構造解析を行った結果、結晶中での 電子系の積層を確認した。

### (4) ケトインダゾール誘導体の合成と光学特性評価

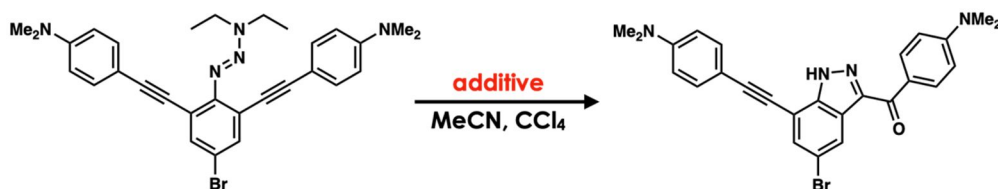
含窒素複素環化合物の 1 つであるインダゾールは、薬理活性をはじめとした機能が着目され

ているが、その合成方法は限られており、特に 1*H* 型インダゾールに対する芳香環などの置換基導入に関する報告例は少ない。目的とは異なるが、本研究において、2 位にエチニル基を有するトリアゼン誘導体を用いた温和な条件下での分子内環化反応を見出すことに成功した。

(1) での合成の過程において、目的物とは別に分子内環化反応によってケトインダゾール誘導体が得られたため、分子内環化反応の最適条件の検討を行った (表 1)。最初に、トリアゼン部分からアゾニウム中間体を合成するための試薬に TMSI を用いた (entry 1)。比較のためトリメチルシリルクロリド (TMSCl) を用いて合成を行った (entry 2)。TMSCl では反応性が低くインダゾールの合成には至らなかった。この結果より、このトリアゼンから出発して中間体としてアゾニウムを形成するには、TMSI の反応性の高さが必要であることが分かった。しかし、TMSI は光と熱の下で不安定であるため、TMSCl/NaI 混合物からの TMSI の *in situ* 生成による収率の向上を目指した結果、収率が 25% に向上した (entry 3)。次に、反応時間 (20 分から 24 時間の範囲) の影響を評価した。反応時間の増加に伴って収率のわずかな増加 (最大 35%) が観察された (entry 3~7)。室温から 80 °C までの反応温度の影響 (entry 5、8~10) も評価した。最高収率 (36%) は 40 °C で得られた。40 °C を超えると TMSI の分解が加速し、収率が低下した。最後に、反応の酸素源を特定するために、反応に対する O<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O の影響を調べた。O<sub>2</sub> および H<sub>2</sub>O の非存在下で合成を行ったところ、収率が著しく低下することがわかった (entry 11)。乾燥酸素下で脱水溶媒を使用して反応を行った場合、ケトインダゾールが 45% の収率で得られた (entry 12)。さらに、N<sub>2</sub> 雰囲気下で数滴の H<sub>2</sub>O を用いて反応を行うと、インダゾールが 18% の収率で得られた (entry 13)。これは、生成物に存在する酸素原子が H<sub>2</sub>O または O<sub>2</sub> に由来することを示している。目的物の最高収率は、空気中かつ数滴の H<sub>2</sub>O の存在下で得られた (entry 14)。

得られた 1*H*-ケトインダゾール誘導体について、吸収および蛍光スペクトル測定を行ったところ、置換基の位置によって極大波長の変化が確認された。また、一部の誘導体においては、低温下でりん光の存在が示されたため、りん光材料としての応用が今後期待される (*Asian J. Org. Chem.*, 11, e202200423, 2022)。

表 1 1*H* 型ケトインダゾール合成条件の最適化



entry	additive	condition	time	Temp.	Yield <sup>a</sup>
1	TMSI	air	20 min	r.t.	21%
2	TMSCl	air	20 min	r.t.	n.o.
3	NaI, TMSCl	air	20 min	r.t.	25%
4	NaI, TMSCl	air	40 min	r.t.	23%
5	NaI, TMSCl	air	1 h	r.t.	30%
6	NaI, TMSCl	air	6 h	r.t.	32%
7	NaI, TMSCl	air	24 h	r.t.	35%
8	NaI, TMSCl	air	1 h	40 °C	36%
9	NaI, TMSCl	air	1 h	60 °C	24%
10	NaI, TMSCl	air	1 h	80 °C	15%
11	NaI, TMSCl	dry N <sub>2</sub>	1 h	40 °C	5%
12	NaI, TMSCl	dry O <sub>2</sub>	1 h	40 °C	45%
13	NaI, TMSCl, H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	24 h	40 °C	18%
14	NaI, TMSCl, H <sub>2</sub> O	air	24 h	40 °C	47%

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kuroyanagi Sota, Kikuchi Shumpei, Sumikoshi Shunsuke, Uwano Mizuho, Chiba Takayuki, Yamakado Ryohei, Okada Shuji	4. 巻 11
2. 論文標題 Synthesis of 3 (Phenylcarbonyl) 1 $\text{indazole Derivatives}$ through Intramolecular Cyclization under Mild Conditions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Asian Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 e202200423
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/ajoc.202200423	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 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 黒柳 宗太, 菊地 駿平, 山門 陵平, 岡田 修司
2. 発表標題 Synthesis and properties of indazole derivatives bearing donor / acceptorsubstituents
3. 学会等名 令和3年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山門 陵平
2. 発表標題 自在に変調可能なオンデマンド材料の創製に向けた挑戦
3. 学会等名 超分子創製化学セミナー（第89回）（招待講演）
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 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
---------	---------