

令和 2 年 5 月 18 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05977

研究課題名(和文)オリゴチオフェン 金微粒子系でのレドックス電気伝導スイッチング

研究課題名(英文) Redox-based switching of electronic conductivity on oligothiophene-gold nanoparticles system

研究代表者

西長 亨 (Nishinaga, Tohru)

首都大学東京・理学研究科・准教授

研究者番号：30281108

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：代表的な導電性高分子PEDOTのモノマーであるエチレンジオキシチオフェン(EDOT:E)と、その類縁体のプロピレンジオキシチオフェン(ProDOT:P)を組み合わせた混合4量体E2P2体を新たに合成した。両端をメチルチオ基で保護したこのユニットは、一電子酸化したラジカルカチオン種を高度に安定化させ、かつ向かい合って2量化するダイマー形成能を併せもつことを明らかにした。さらに、このE2P2のチオラート体で保護した金微粒子の合成にも成功し、溶液中でE2P2部位を部分的に酸化したもつから作成したフィルムは、中性種から作成したフィルムと比べ、約200倍程度の導電性が向上することが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

代表的な導電性高分子の部分構造とその類縁体を組み合わせたオリゴマー分子を用い、一電子酸化させることにより、分子間の相互作用が促進される系を新たに設計・合成した。さらに、そのような系を保護基に用いた金微粒子の合成にも成功し、その金微粒子の分散液から作成したフィルムの導電性が、酸化還元状態の変化に応じてスイッチングさせうることを示すことに成功した。これにより、酸化還元状態に基づく新たなスイッチング素子が溶液から作成できる可能性を示すことができた。

研究成果の概要(英文)：Co-oligomer E2P2 composed of two 3,4-ethylenedioxythiophene(EDOT:E) units, which is the monomer of representative conducting polymer PEDOT, and two 3,4-propylenedioxythiophene (ProDOT:P) units, was newly synthesized. One-electron oxidized radical cationic species of E2P2 end-capped with methylthio groups was highly stabilized, and the radical cation was found to have the ability of face-to-face interaction, namely, pi-dimerization. Furthermore, gold-nanoparticles partially protected by the thiolate of E2P2 together with dodecylamine (AuNPs-E2P2) was successfully synthesized. The electronic conductivity of a film prepared from the partially oxidized AuNPs-E2P2 with some radical cationic units was shown to be ca. 200 times higher than that of a film prepared from neutral AuNPs-E2P2.

研究分野：有機機能材料化学

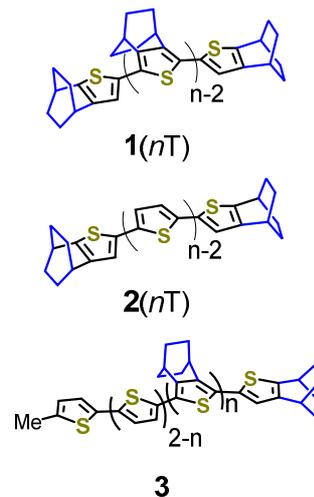
キーワード：金微粒子 オリゴチオフェン ラジカルカチオン 導電性

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

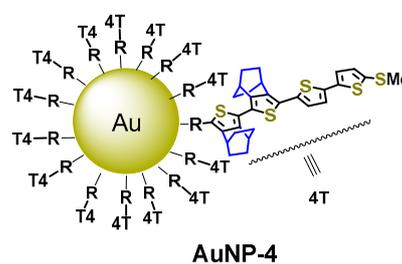
1. 研究開始当初の背景

オリゴチオフェンは、代表的な導電性高分子であるポリチオフェンの導電機構の解明といった基礎研究から、有機化合物の集合体あるいは単分子そのものを電子材料の部品として機能させる“有機エレクトロニクス”や“分子エレクトロニクス”のような応用指向の研究まで、幅広く活用されている重要な化合物群である。そのようなオリゴチオフェンを対象とする研究の中で、安藤らは、ポリチオフェンの p-ドープ状態のモデルや単分子伝導の観測 (*Angew. Chem.*, 2011 等) などに、チオフェンの 2 位に嵩高い置換基を導入することで被覆した系を活用している。

これに対し我々は、強固な炭素骨格を縮環させて 系を被覆することにより、オリゴマーの導電性の発現に不可欠な p-ドープ種を単離可能な程度まで高度に安定化させる唯一の構造修飾法の開発に成功し、この被覆基を部分的に適用することにより、オリゴチオフェンのラジカルカチオンの自己会合が立体的に制御できることを示した。より具体的には、ピシクロ[2.2.2]オクテンで完全に取り囲んだオリゴチオフェン体 **1** を用い、初めての系統的なカチオン種の結晶構造解析 [*J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 3163.] に成功し、開殻種の自己会合 (ダイマー形成) を抑制する縮環基の被覆効果を実証した。一方、中央の被覆をはずした 3 量体 **2** (3T) では、ラジカルカチオン塩の X 線結晶構造解析により大きく湾曲したダイマーが形成 [*J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 14470.] されることを示し、さらに種々の部分被覆構造により自己会合の接触部位を制限した **2** および **3** の研究から、ラジカルカチオンのダイマー形成を駆動する因子として、SOMO-SOMO 間の軌道の重なり的重要性を解明 [*Chem. Eur. J.*, 2013, 19, 5457.] した。これまでに、オリゴチオフェンのラジカルカチオンのダイマー形成については多くの研究例があるが、部分被覆により会合部位を置換基により精密に制御した先行研究例はなく、独自の研究展開に基づく成果であった。



これらの成果を基に、部分被覆オリゴチオフェンで保護した金微粒子 **AuNP-4** (R=S) を合成し、キャスト膜の電気伝導度が中性からヨウ素ドープによる酸化状態で  $10^4$  倍以上増大する [*Chem. Mater.*, 2014, 26, 3804.] ことも明らかにしている。金のナノ粒子とオリゴチオフェンを金-チオール結合で架橋させ、ネットワーク構造を形成して電極間に流れる電流を測定するという研究に関しては、小川 (阪大, *Thin Solid Films*, 2001 等) 菅原 (東大, *J. Mater. Chem.*, 2006 等) Zotti (伊国, *Chem. Mater.*, 2008 等)

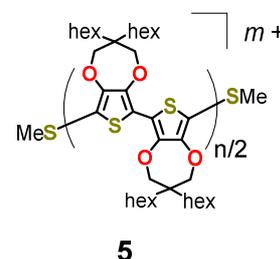


らにより行われていたが、ラジカルカチオンのダイマー形成により金ナノ粒子の自己集合を制御し、伝導度をスイッチングさせるという研究はそれまでに全く前例がないものであった。

2. 研究の目的

前述のように **AuNP-4** フィルムにヨウ素ドープさせることにより、ラジカルカチオン種が生成し、一部ダイマーが形成され、ネットワーク構造が形成されている可能性が示唆された。しかしながら、被覆基のない無置換のチオフェン部位は、吸収スペクトルを測定するような希薄溶液中では比較的安定に存在できるものの、より高濃度の溶液中や固相中でのラジカルカップリング等に対する反応性については不明であった。

これに対し、最も成功した導電性高分子であるポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン) PEDOT のオリゴマーは、チオフェンの 2 位に強い電子供与基であるアルコキシ基を 2 つもち、両端を置換基で保護することにより 系の周囲を完全に置換基で覆うことができるため、高濃度でも安定なラジカルカチオンへ導くことができると期待される。ところが、EDOT のオリゴマーは 3 量体ですでに有機溶媒に対する溶解度が極めて低く、さらなる化学変換が困難である。一方、ProDOT は Reynolds (米国, *Chem. Matter.*, 1998) らにより、エレクトロクロミズムを示すポリマーのモノマーとして開発され、さらに、我々はそのジヘキシル体を 12 量体までのオリゴマー **5** の合成に初めて成功した [*J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 11339.]。しかし、その 4 量体のラジカルカチオンは溶液中で不均化し、ダイマー形成されなかった。この結果は ProDOT の 系には置換基による被覆効果が存在しており、EDOT のように接触ができないことが示唆された。このような ProDOT と EDOT を組み合わせてダイマー形成能をもたせることができれば、先に示した部分被覆オリゴチオフェン-金微粒子複合系の類縁体へと導ける可能性がある。このような系ではジオキシ基の電子供与性によりオリゴチオフェン部位のカチオン種のさらなる安定化が期待される。



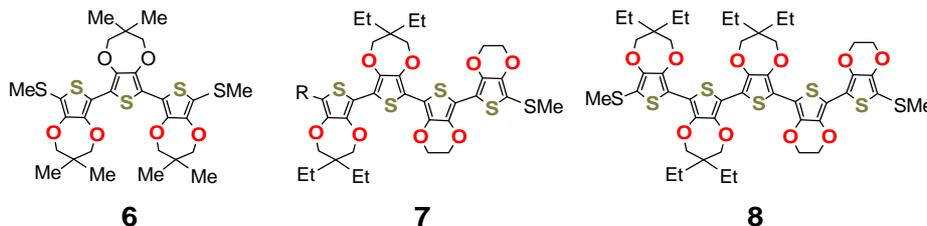
本研究では、被覆効果を示す ProDOT と、被覆効果のない EDOT を組み合わせたオリゴチオフェンを用いて、溶液中でのダイマー形成が可能な部分被覆オリゴチオフェン-金微粒子の

ネットワーク構造を構築し、レドックス状態の変化に伴い電気伝導度のスイッチング現象を示す複合系を開発することを目指した。我々が独自に展開してきたオリゴチオフェンの部分被覆による会合部位の制御という手法を基に、金ナノ粒子上に吸着させた分子間のラジカルカチオンの会合は、被覆部位をもつ ProDOT で抑制しつつ、外側に配した被覆基のない EDOT 部位を微粒子間で会合させることにより、電極間を微粒子と分子ワイヤーで超分子的につなぐネットワーク構造の構築を目指した。

### 3. 研究の方法

#### (1) ダイマー形成が可能な EDOT - ProDOT 混合オリゴマーの探索

強い電子供与性のアルコキシ置換基により、高濃度の溶液中でもラジカルカチオン種が高度に安定化されることが期待され、かつダイマー形成能を示す 3,4-ジオキシチオフェンのオリゴマーを探索する目的で、EDOT と ProDOT を組み合わせたオリゴマー **6** - **8** を合成し、化学的に一電子酸化させたラジカルカチオン種の溶液中での安定性と、低温でのダイマー形成能を ESR と吸収スペクトルにより追跡した。



#### (2) EDOT - ProDOT 混合オリゴマーで保護した金微粒子の合成と性質

(1) の研究結果から、溶液中でよりラジカルカチオン種を高度に安定化し、かつダイマー形成能を有する EDOT と ProDOT をそれぞれ 2 分子ずつ組み合わせた混合 4 量体 **7** (R = SMe) を用い、メチルチオ基をスルフィド (R = S<sup>-</sup>) に変えたものを新たな保護基として採用し、それらで保護された金微粒子の合成とその性質について検討した。

### 4. 研究成果

#### (1) ダイマー形成が可能な EDOT - ProDOT 混合オリゴマーの探索

ProDOT の 3 量体 **6** と、EDOT-ProDOT の混合オリゴマー **7** (R=SMe)、**8** は、Stille カップリング反応を用いて合成した。サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定の結果、**6** - **8** は可逆な 2 段階の 1 電子酸化波を示し、ProDOT の 4 量体である **5** (n=4) の第一酸化電位 ( $E_{1/2}^{ox1}$ ) と第二酸化電位 ( $E_{1/2}^{ox2}$ ) を比較したところ、EDOT を含む **7** (R=SMe)、**8** の  $E_{1/2}^{ox1}$  と  $E_{1/2}^{ox2}$  の差が **6** や **5** (n=4) より大きくなり、**7** (R=SMe)、**8** のラジカルカチオン種が、より不均化を起こしにくいことが示唆された。

図 1 に化学的な一電子酸化により発生させた **7**<sup>+</sup> の UV-vis スペクトルを測定した結果を示す。1 当量の AgSbF<sub>6</sub> 塩をジクロロメタン中で反応させて、ラジカルカチオンを発生し、低温にしたところ、モノマーに帰属される吸収帯が減衰し、新しく 3 つの吸収帯へと変化した。ダイマーは、SOMO と SOMO が分子間で相互作用して、新しく HOMO と LUMO に分裂した。図 1 では、長波長側にある吸収帯がダイマー-HOMO から LUMO への遷移に帰属できるため、ダイマーの形成を確認した。同様に **8**<sup>+</sup> でも、低温でのダイマー形成を確認した。またファントムホッププロットにより求めた熱力学パラメータを比較したところ、EDOT を含むことで架橋部についたアルキル基の立体障害が緩和され、ダイマーのエンタルピー変化が大きくなり、エントロピー変化が小さくなっていることがわかる。このことより、EDOT を含むことで、ダイマー形成能が高まることがわかった。

図 2 には B97D3/6-31G(d) レベルで構造最適化させた **7**<sup>+</sup> のダイマー形成時の構造を示した。この図より、EDOT と ProDOT がずれてダイマーを形成していることが示唆され、TD-DFT 計算から、観測された吸収スペクトルをよく再現した。

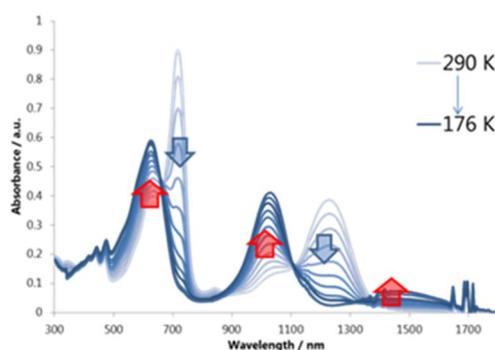


図 1. **7**<sup>+</sup> の温度可変 UV-vis-NIR

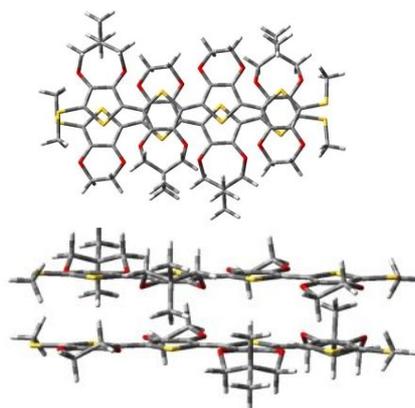


図 2. **7**<sup>+</sup> のダイマーの最適化構造

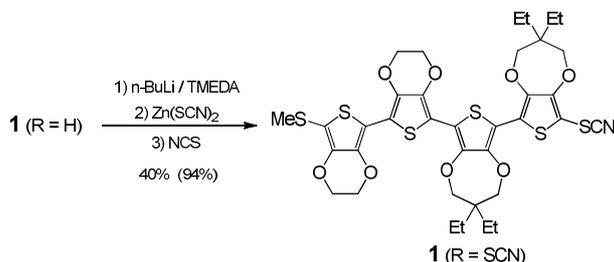
## (2) EDOT - ProDOT 混合オリゴマーで保護した金微粒子の合成と性質

金表面に吸着させるチオール **7** (R=SH) の前駆体として、先行研究[*Chem. Mater.*, **2014**, *26*, 3804.]で採用したチオシアン酸カリウムと臭素を用いる SCN 化を試みたが、**7** (R=SCN) の合成には至らなかった。チオフェンの3,4位に新たに導入した強い電子供与基のため、臭素あるいは微量の酸に対しオリゴチオフェン部位が副反応を起こしたためと考えられる。そのため、塩基性条件下で SCN 化を行えるチオシアン酸亜鉛と N-クロロスチンイミドを用いる反応を行ったところ、**7** (R=SCN) の合成に成功した (Scheme 1)。

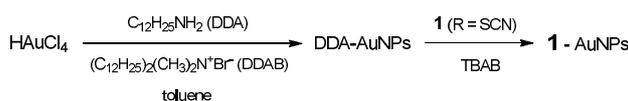
次に、**7** (R=SCN) を LAH 還元し、チオール体である **7** (R=SH) の合成を試みたが強い電子供与基によりチオラートの反応性が高まり、**7** (R=SH) 同士がジスルフィド結合したと思われる生成物を与えた。そこで、次に LAH よりも還元力が穏やかなテトラブチルアンモニウムボロハイドライド (TBAB) を用いることにした。トルエン中  $C_{12}H_{25}NH_2$  (DDA) で保護された金微粒子に、窒素雰囲気下 **7** (R=SCN) を TBAB で還元させながら接触させることで、部分的に DDA が **7** (R=S<sup>-</sup>) により交換された金微粒子の合成に成功した (Scheme 2)。

挿入比 (**7**: DDA) が 1:6 および 1:20 の金微粒子に対し、くし形電極上に金微粒子溶液からキャスト膜を形成し、伝導度の測定を行った。その結果、ヨウ素ドーブにより 1:6 の方では、160 倍、1:20 の方では 60 倍程度の伝導度の向上がみられた。これは、先の研究でも示されているように、ヨウ素ドーブによりラジカルカチオン化されたオリゴチオフェンがダイマーを形成し、金微粒子間をつなぐ電荷移動経路を形成していることを示唆している。

そこで次に、CV の測定を行うと、図 3 のように酸化還元可逆性を確認できることから、溶液中かつ金微粒子上でも EDOT, ProDOT 混合 4 量体は安定的なラジカルカチオン種を生成していることが示された。実際に、 $AgSbF_6$  による化学的な一電子酸化を試してみると、化合物 **7** 由来の 470nm 付近の吸光度は低下し、ラジカルカチオン種に由来する 700nm, 1100nm 付近の吸収が確認された。さらに、そのオリゴチオフェン部位をドーブさせた金微粒子溶液から直接、導電性キャスト膜の作成したところ、中性から  $I_2$  ドーブしたものと、同程度電流が流れることがわかった。



Scheme 1.  $Zn(SCN)_2$  を用いた SCN 化反応



Scheme 2. 金微粒子の合成

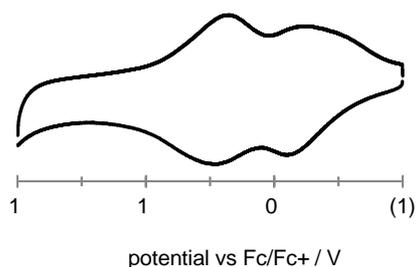


図 3. AuNP-4(R=S) の CV

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Toshihiro Fujiwara, Atsuya Muranaka, Tohru Nishinaga, Shinobu Aoyagi, Nagao Kobayashi, Masanobu Uchiyama, Hiroyuki Otani, Masahiko Iyoda	4. 巻 142
2. 論文標題 Preparation, Spectroscopic Characterization and Theoretical Study of a Three-Dimensional Conjugated 70 <sup>-</sup> -Electron Thiophene 6-mer Radical Cation <sup>-</sup> -Dimer	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 5933-5937
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b13573	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 Takuma Tahara, Shuichi Suzuki, Masatoshi Kozaki, Tohru Nishinaga, Keiji Okada	4. 巻 91
2. 論文標題 Chemical Stability of the 5-Mesityl-5''-(nitronyl nitroxide)-2,2':5',2''-ter(3,4-ethylenedioxythiophene) Radical Cation	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Bull. Chem. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 1193-1195
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20180078	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 Tohru Nishinaga, Yuki Kanzaki, Daisuke Shiomi, Kenji Matsuda, Shuichi Suzuki, Keiji Okada	4. 巻 24
2. 論文標題 Radical Cation <sup>-</sup> -Dimers of Conjugated Oligomers as Molecular Wires: An Analysis based on Nitronyl Nitroxide Spin Label	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chem. Eur. J.	6. 最初と最後の頁 11717-11728
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201801712	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 Takahiro Akahane, Masayoshi Takase, Yasuhiro Mazaki, Tohru Nishinaga	4. 巻 29
2. 論文標題 -Dimerization Ability of Conjugated Oligomer Dication Diradicaloids Composed of Dithienylpyrrole and Benzodithiophene Units	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Heteroatom Chem.	6. 最初と最後の頁 e21452
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/hc.21452	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 Nishinaga Tohru, Sotome Yusuke	4. 巻 82
2. 論文標題 Stable Radical Cations and Their $\pi$ -Dimers Prepared from Ethylene- and Propylene-3,4-dioxythiophene Co-oligomers: Combined Experimental and Theoretical Investigations	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 7245-7253
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.7b00816	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12件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 松尾一輝・野村琴広・西長 亨
2. 発表標題 3,4-ジオキシチオフエン混合オリゴマーで保護された金微粒子の合成と性質
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松尾一輝・野村琴広・西長亨
2. 発表標題 3,4-ジオキシチオフエン混合オリゴマーで保護された金微粒子の合成と性質
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Sotome, K. Nomura, T. Nishinaga
2. 発表標題 Control of radical cation $\pi$ -dimer formation of 3,4-dioxythiophen co-oligomers
3. 学会等名 28th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 西長 亨・神崎祐貴・塩見大輔・鈴木修一・岡田恵次
2. 発表標題 分子ワイヤーとしての共役オリゴマーラジカルカチオン ダイマー：ニトロニルニトロキッドスピンラベルによる解析
3. 学会等名 第41回有機電子移動化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 西長 亨・神崎祐貴・塩見大輔・松田建児・鈴木修一・岡田恵次
2. 発表標題 分子ワイヤーとしての共役オリゴマーラジカルカチオン ダイマー：ニトロニルニトロキッドスピンラベルによる解析
3. 学会等名 第28回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 五月女 祐亮、野村 琴広、西長 亨
2. 発表標題 3,4-ジオキシチオフエン混合オリゴマーのラジカルカチオン -ダイマーの形成制御
3. 学会等名 第28回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 西長 亨, 赤羽根敬弘, 高瀬雅祥, 野村琴広, 真崎康博
2. 発表標題 中央に高い置換基をもつ 共役オリゴマーのジカチオン種のジラジカル性と ダイマー
3. 学会等名 第44回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計1件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<http://www.comp.tmu.ac.jp/chem/coord/index.html>

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
--	---------------------------	-----------------------	----