

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 4 日現在

機関番号：16301

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2013～2017

課題番号：25110003

研究課題名(和文)外部刺激変換型単分子素子材料の合成とその機能化

研究課題名(英文)Synthesis and fabrication of stimulus-convertible materials for single-molecular devices

研究代表者

宇野 英満(Uno, Hidemitsu)

愛媛大学・理工学研究科(理学系)・教授

研究者番号：20168735

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 54,400,000円

研究成果の概要(和文)：熱、光、酸等の外部刺激に対して自由に電子の動ける電子系の変化する分子を合成し、その単一分子の電気計測を行うこととした。外部刺激に対して変化する部位としては、熱によりベンゼン環に変化するビシクロ[2.2.2]オクタジエン環(BCOD)を選び、これにより連結される電子系としては、ポルフィリン環及びヘキサピロロヘキサアザコロネンを選んだ。チアポルフィリン環2つをBCOD及びベンゼン環で連結した化合物においては、中性状態では長軸上にあった大環状電子系が、プロトン添加により短軸上に変化することを見出した。

研究成果の概要(英文)：Electric measurement of single molecules which pi-systems were altered by external stimuli such as heat, light, acid, etc. was planned. Bicyclo[2.2.2]octadiene ring system was chosen as such an external-stimulus-changeable moiety and porphyrin, and hexapyrrolohexaazacoronene (HPHAC) were chosen as such pi-systems. In bithiaporphyrins fused with BCOD and benzene rings, their macrocyclic ring current routes were altered from on a long axis to on short axes by protonation.

研究分野：有機化学

キーワード：チアポルフィリン ヘキサピロロヘキサアザコロネン 逆Diels-Alder反応 単一分子観測 ヘリセン

### 1. 研究開始当初の背景

我々は、溶媒や反応試剤といったほかの化学物質を使わずに熱や光だけで起こるペリ環状分解反応を駆使して高共役化合物の高純度合成法を開発してきた。これらの化合物は、有機電解効果型トランジスタや有機太陽電池作成に必要な有機半導体や近赤外色素として注目を集めている。一方、単一分子に関する導電特性等の物性解明は、単純な電子系かグラフェンに代表されるような巨大分子で行われているが、フラレンなどのある程度の大きさを持った分子系の特性については研究が始まったばかりである。

### 2. 研究の目的

本研究では、高純度の新規高共役電子系化合物前駆体を合成し、これらの分子の基板上での集積様式の解明や分解挙動の解析を行うとともに単分子導電性の計測を行い、単分子素子材料としての可能性を探索する。さらに、基板上での分子変換を行いその物性の変化を観測することを目的とした。

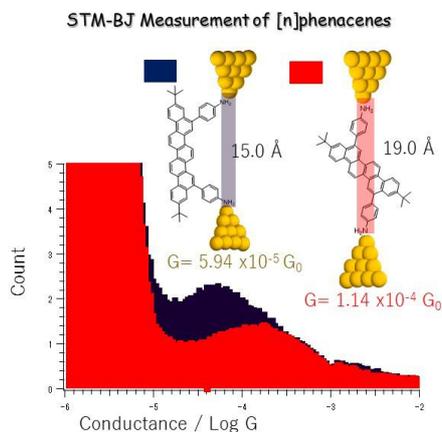
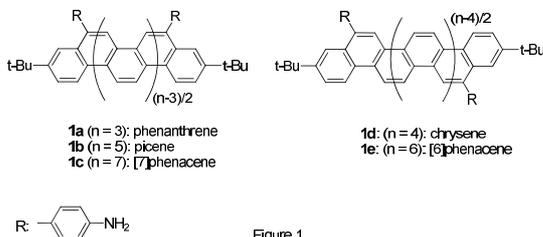
### 3. 研究の方法

有機化学的手法を用いて、様々な高共役電子系を有する物質の合成法を開発し、この方法を用いてフェナセン類やシクロ[n]ピロール、ポルフィリン二量体、ヘキサピロロヘキサアザコロン二量体、ポルフィリン-ヘキサアザコロン複合体、ヘリセン類を合成し、これらの単分子としての振る舞いを、走査トンネル顕微鏡 (STM) 及び分子間力顕微鏡 (AFM) を用いて観測した。

### 4. 研究の成果

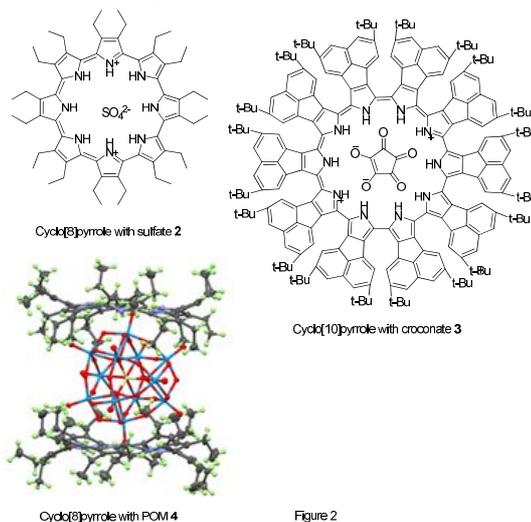
#### (1) フェナセン類の導電性に関する研究

[n]phenacene 類の単分子導電性を STM-BJ 法で計測した。導電性は電極間の距離だけでなく、接合部位間に含まれる縮合ベンゼン環の数にも影響を受けることが分かった。現在、アンカーとして 4-アミノフェニルを導入したフェナントレンから [7]フェナセン (Figure 1) を合成しており、縮合多環芳香族化合物の単分子導電性について系統的な理解を目指している。



#### (2) シクロ[n]ピロールの合成と物性に関する研究 (発表論文 8, 8, 10)

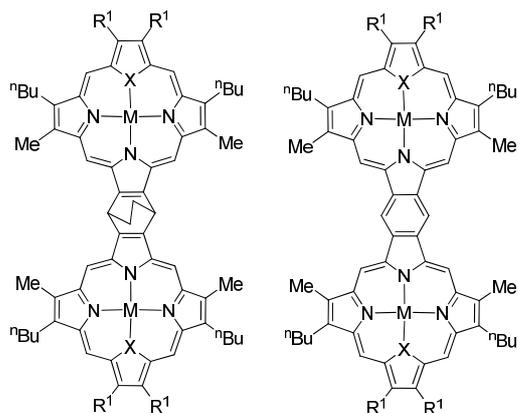
これまでシクロ[8]ピロール 2 についての合成法は知られており、様々な置換基を持つシクロ[8]ピロールを合成した。さらに、クロコン酸をテンプレートとして用いることでアセナフト基が縮環したシクロ[10]ピロール 3 の効率の良い合成法を開発した。この手法を用いて種々のピロール誘導体からシクロ[10]ピロールの合成を試みたが、アセナフト縮環ピロール以外は合成することができなかった。シクロ[8]ピロールについては様々なアニオンと錯形成を行うことができ、ポリオキソメタレート (POM; Figure 2) やアルキルリン酸との錯形成をおこない導電性を測定した。ポリオキソメタレート錯体においては負性抵抗の現象が観測された。



#### (3) ポルフィリン類とヘキサピロロヘキサアザコロン二量体の縮合体合成と物性に関する研究 (発表論文 2, 5)

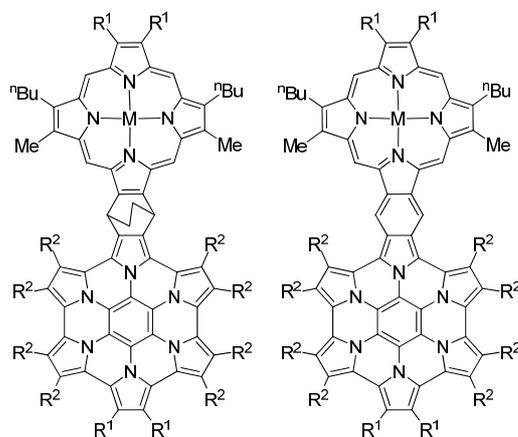
HOMO, LUMO 準位の大きく異なるポルフィリンとヘキサピロロヘキサアザコロンを用いて単分子電気特性を測定するために、ピシクロオクタジエン (BCOD) で連結されたポルフィリン二量体、ヘキサアザコロン及びポルフィリン、ヘキサピロロヘキサアザコロン二量体の合成に成功した (Figure 3; 5, 7,

9:  $R^1 = R^2 = Et$ ), 5及び7については熱により逆 Diels-Alder 反応を起こしてベンゼン連結体 6 及び 8 となることを確認した。一方, BCOD 連結ヘキサピロロヘキサアザコロン二量体 9 の熱分解では, ジヒドロ体 10 を与えたが, 9 のオリゴカチオン体(3価または4価)においては対応するベンゼン連結体への熱変換に成功した。



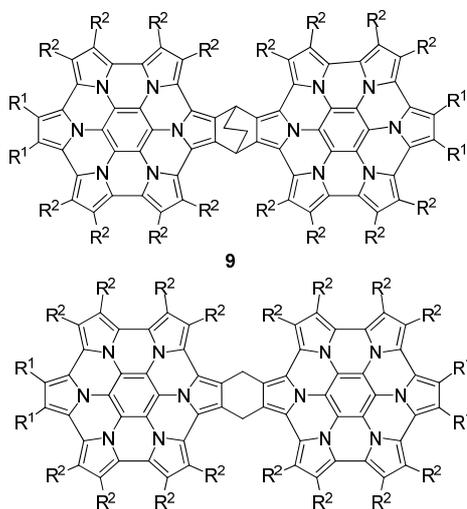
5a: X = N; M = H<sub>2</sub>  
5b: X = N; M = Zn  
5c: X = S; M = H

6a: X = N; M = H<sub>2</sub>  
6b: X = N; M = Zn  
6c: X = S; M = H



7a: M = H<sub>2</sub>  
7b: M = Zn

8a: M = H<sub>2</sub>  
8b: M = Zn



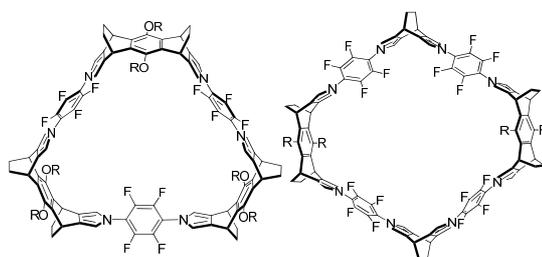
10

Figure 3

#### (4) 湾曲した高共役 電子系の構築とその分子物性評価

##### (4-1) ピロールを組み込んだ高共役 電子系 (発表論文 6, 7)

パーフルオロ芳香族化合物に対するピロール類の S<sub>N</sub>Ar 反応が位置選択的にパラ二置換を与えることを利用して, BCOD 間で連結されたジピロールとヘキサフルオロベンゼンとの反応により剛直な構造をしたシクロファン 11 及び 12 の合成をおこなった。一方, パーフルオロナフタレンやアントラセンとの反応により湾曲したポリアザナノグラフェン 13 及び 14 の合成をおこない, 基本的な物性を明らかにした。



D3h cyclophane 11

D2h cyclophane 12

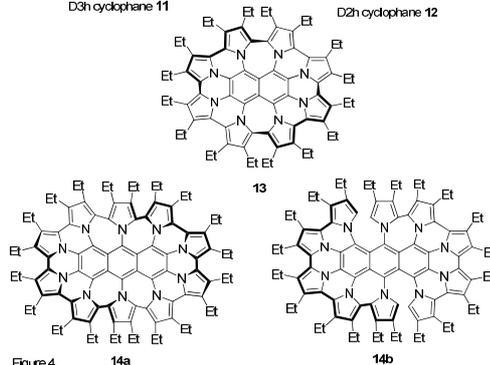


Figure 4.

14a

14b

##### (4-2) 立体障害によるねじれを有する高共役 電子系 (発表論文 1, 3, 4)

平面グラフェンは6員環のみから成り立っているが, 球面(凸面)を持つフラーレンは5員環と6員環からできている。一方, 7員環は凹面のモチーフとなる。アズレンは5員環と7員環の縮環した構造を持つことから, これをグラフェン中に組み込んだ場合の構造を調べる目的で化合物 15 及び 16 を合成し (Figure 5), 一酸化炭素修飾探針 AFM で観察したところ, 16 ではアズレン骨格からフルバレン骨格への転位を観測した。この転位反応は通常の合成条件の反応では起こらず, 基板上での特異な反応である。また, [6]ヘリセン 17 は, 基板上でキラルな4分子集合体を形成することを見出した。このとき2分子や3分子集合体ではキラル体の集合は観測されなかった。

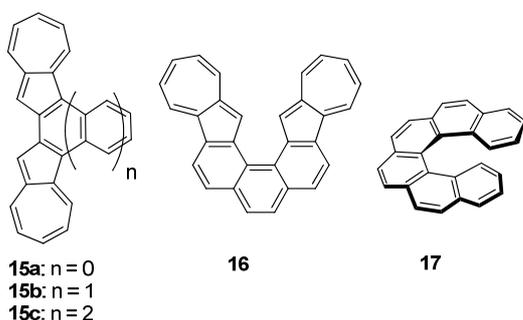


Figure 5

## (2-5) 電極接合部位導入のためのパーツ合成

我々の目標としている高共役電子系はピロールを合成単位として有しているものが大多数である。これらの化合物の単分子導電性を計測するためにピロールの位に電極と接合できる官能基を導入した。このために、官能基変換が容易な 4-プロモフェニル基を有したピロール **18** を合成し、このピロール **18** を組み込んだテトラベンゾポルフィリン (TBP) 前駆体 **19** を得た (Figure 5)。TBP 前駆体 **19** はかさ高い置換基により平面がブロックされているが熱分解により得られる TBP は広い平面を持つことから、グラフェン電極上への強い吸着が期待される。この熱分解反応は電極表面上で行うことができるため、電極への接続を熱でコントロールすることが可能である。また、TBP 前駆体 **19** の中心金属を変えることによって吸着特性が変わると期待される。

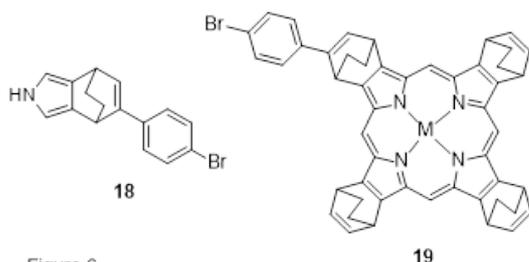


Figure 6.

## 5. 主な発表論文等

(雑誌論文) 期間中計 47 件すべて査読付き)

- Chiral Discrimination and Manipulation of Individual Heptahelicene Molecules on Cu(001) by Noncontact Atomic Force Microscopy, A. Shiotari, K. Tanaka, T. Nakae, S. Mori, T. Okujima, H. Uno, H. Sakaguchi, and Y. Sugimoto, *J. Phys. Chem. C*, **2018**, *122*(9), 4997-5003. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b00487.
- Synthesis and Properties of Bicyclo[2.2.2]octadiene- and Benzene-fusing Bis(thiaporphyrin)s, H. Uno, K. Tagawa, S. Mori, T. Okujima, M. Takase, and T. Nakae, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2017**, *90*(12), 1375-1381, DOI: 10.1246/bcsj.20170257. (Frontispiece)
- Interchain-linked Graphene Nanoribbons from Dibenzo[*g,p*]chrysene via Two-zone Chemical Vapor Deposition, S. Song, G. Huang, T. Kojima, T. Nakae, H. Uno, and H. Taniguchi, *Chem. Lett.*, **2017**, *46*(10), 1525-1527. DOI: 10.1246/cl.170614.
- Strain-induced skeletal rearrangement of a polycyclic aromatic hydrocarbon on a copper surface, A. Shiotari, T. Nakae, K. Iwata, S. Mori, T. Okujima, H. Uno, H. Sakaguchi, and Y. Sugimoto, *Nature Commun.* **2017**, *8*, 16089. DOI: 10.1038/ncomms16089.
- Protonation behavior of thiaporphyrin and thiabenzoporphyrin, K. Tagawa, S. Mori, T. Okujima, M. Takase, and H. Uno, *Tetrahedron* **2017**, *73*(6), 794-801. DOI: 10.1016/j.tet.2016.12.067.
- One-pot Synthesis of a Rice-ball-shaped Cyclophane with syn-Diethanoanthracene-fused Dipyrrole and Hexafluorobenzene, K. Oki, K. Tagawa, S. Mori, M. Takase, T. Okujima, and H. Uno, *Chem. Lett.* **2017**, *46*(2), 243-244. DOI: org/10.1246/cl.161026.
- Synthesis of hexagonal shape-persistent cyclophane with D2h symmetry, K. Tagawa, S. Mori, M. Takase, T. Okujima, I. Hisaki, and H. Uno, *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*(36), 4079-4081. DOI: 10.1016/j.tetlet.2016.07.086.
- Synthesis of cyclo[8]pyrrole-polyoxometalate double-decker complex, T. Okujima, H. Matsumoto, S. Mori, T. Nakae, M. Takase, and H. Uno, *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*(29), 3160-3162. DOI: 10.1016/j.tetlet.2016.06.021.
- Template Synthesis of Decaphyrin without Meso-Bridges: Cyclo[10]pyrrole, T. Okujima, C. Ando, S. Agrawal, H. Matsumoto, S. Mori, K. Ohara, I. Hisaki, T. Nakae, M. Takase, H. Uno, and N. Kobayashi, *J. Am. Chem.*

Soc. **2016**, 138(24), 7540-7543. DOI: 10.1021/jacs.6b04941.

10. Synthesis and molecular structure of cyclo[8](9,10-dihydro-9,10-anthraceno)pyrrole, T. Okujima, C. Ando, S. Mori, T. Nakae, H. Yamada, and H. Uno, *Heterocycles* **2014**, 88, 417-424. DOI: 10.3987/COM-13-S(S)42

他 37 件

〔学会発表〕(計 216 件うち招待講演 16 件)

1. Benzene-incorporated Doubly N-Confused Porphyrins. A New Member of Porphyrinoid Family, H. Uno, 6th Georgian Bay International Conference on Bioinorganic Chemistry (CanBIC-6), 2017.5.23-27, Parry Sound (Canada), (Invited).
2. Synthesis and Properties of Pyrrole-fused Azacoronene and Its Derivatives, T. Okujima, 6th Georgian Bay International Conference on Bioinorganic Chemistry (CanBIC-6), 2017.5.23-27, Parry Sound (Canada), (Invited).
3. Synthesis of Cyclo[n]pyrroles with Intense NIR Absorptions, T. Okujima, Ninth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-9), 2016.7.3-8, Nanjin (China) (Invited).
4. Synthesis of pyrrolic compounds as a promising candidate for NIR-selective dyes, H. Uno, Ninth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-9), 2016.7.3-8, Nanjin (China) (Invited).
5. 有機近赤外色素の合成と特性, 宇野英満, 第 42 回有機典型元素化学討論会, 2015.12.3-5, 名古屋 (特別講演)

他 211 件

〔図書〕(計 4 件)

1. Synthesis of Rigid  $\pi$  Organic Molecular Architectures and Their Applications in Single-Molecule Measurement in "Molecular Architectonics The Third Stage of Single Molecule Electronics," T. Ogawa, ed., H. Uno, T. Nakae, T. Okujima, and S. Mori, Springer, 2017, pp 439-465.
2. Synthesis of a Porphyrin-Fused

$\pi$ -Electron System in "Chemical Science of  $\pi$ -Electron Systems," A. Osuka, S. Fukuzumi, H. Kandori, Y. Aso, and T. Akasaka eds., H. Uno, K. Tagawa, H. Watanabe, N. Kawamoto, M. Furukawa, T. Okujima, and S. Mori, Springer, 2015, Chap 2.

3. Approach for Preparation of Large  $\pi$ -Conjugated Compounds in "Methods and Applications of Cycloaddition Reactions in Organic Syntheses," N. Nishiwaki ed., H. Uno, John Wiley & Sons, 2014, Chap 15.

4. 有機スペクトル解析 IR,NMR,MS データを読む, 臼杵克之介, 宇野英満, 築部浩, 編, 丸善, 2014.

〔産業財産権〕

出願状況 (計 5 件)

1. 名称: 新規オキソカーボン系化合物  
発明者: 宇野英満, 高瀬雅祥, 青木正矩, 笠野晋広  
権利者: 愛媛大学, 日本触媒  
種類: 特許  
番号: 特願 2016-169855, 特開 2017-141215  
出願年月日: 平成 28 年 8 月 31 日  
国内外の別: 国内
2. 名称: 新規塩  
発明者: 大橋幸恵, 宇野英満, 奥島鉄雄  
権利者: 愛媛大学, JSR  
種類: 特許  
番号: 特願 2014-240192, 特開 2016-102074  
出願年月日: 平成 26 年 11 月 27 日  
国内外の別: 国内
3. 名称: 新規オキソカーボン系化合物  
発明者: 宇野英満, 北束政波, 上代一貴, 増田豪, 青木正矩  
権利者: 愛媛大学, 日本触媒  
種類: 特許  
番号: 特願 2014-213954, 特開 2016-079144  
出願年月日: 平成 26 年 10 月 20 日  
国内外の別: 国内
4. 名称: ビス-ボロンジメテン系色素  
発明者: 宇野英満, 北束政波, 増田豪, 青木正矩  
権利者: 愛媛大学, 日本触媒  
種類: 特許  
番号: 特願 2013-170675, 特開 2015-40176  
出願年月日: 平成 25 年 8 月 20 日  
国内外の別: 国内

5. 名称：ボラジアジン系色素  
発明者：宇野英満，芳野真己，増田豪，  
青木正矩  
権利者：愛媛大学，日本触媒  
種類：特許  
番号：特願 2013-170676 特開 2015-40231  
出願年月日：平成 25 年 8 月 20 日  
国内外の別：国内

取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://chem.sci.ehime-u.ac.jp/~orgchem1/>

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

宇野 英満 (UNO, Hidemitsu)  
愛媛大学・理工学研究科・教授  
研究者番号：20168735

##### (2) 研究分担者

中江 隆博 (NAKAE, Takahiro)  
愛媛大学・理工学研究科・助教 (平成 25  
年度) 京都大学・エネルギー理工学研究  
所・助教 (平成 26-29 年度)  
研究者番号：20505995

奥島 鉄雄 (OKUJIMA, Tetsuo)  
愛媛大学・理工学研究科・准教授  
研究者番号：60359924

高瀬 雅祥 (TAKASE, Masayoshi)  
愛媛大学・理工学研究科・准教授 (平成  
27-29 年度)  
研究者番号：90516121

##### (3) 連携研究者

森 重樹 (MORI, Shigeki)  
愛媛大学・学術支援センター・講師  
研究者番号：30572028

##### (4) 研究協力者

小川 琢治 (OGAWA, Takuji)  
大阪大学・理学研究科・教授

家 裕隆 (IE, Yutaka)  
大阪大学・産業科学研究所・准教授

杉本 宜昭 (SUGIMOTO, Nobuaki)  
東京大学・新領域創成科学研究科・准教授