

平成 30 年 6 月 4 日現在

機関番号：14401

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：25110004

研究課題名(和文)分子アーキテクニクスに向けた機能性分子合成と構造物性相関解明

研究課題名(英文) Synthesis of functional molecules for molecular architectonics and elucidation of structure-property relationship

研究代表者

家 裕隆 (IE, Yutaka)

大阪大学・産業科学研究所・准教授

研究者番号：80362622

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 50,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、分子アーキテクニクスの実現に不可欠な“分子コンポーネント”を系統的に設計・開発し、分子構造に基づく物性と機能を明らかにすることを目的とした。具体的には、金属電極・有機分子界面での局所電子状態の解明と電荷輸送能の調節を目指した新規なアンカー分子、および、分子導線を開発した。アンカー分子に関してはホール輸送型で電子接合に基づく分子開発を達成した。分子導線に関しては、アルキル置換フルオレンとシクロペンテン縮環チオフェンを組み合わせたユニットの被覆能を明らかにし、これを構成ユニットとする数十ナノメートルの完全被覆型分子導線の開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：Development of novel components for the realization of molecular architectonics has been become a research purpose of this project. In this context, we designed and synthesized new pi-conjugated systems for the use in “anchor” and “insulated molecular wire” units. The tetraphenylmethane-based tripodal structures with thiophene rings as anchoring functional groups were developed to function as hole-transporting anchor units, that is, these molecules fulfill not only the electronic communication between electrodes and molecules but also robust attachment to electrodes with controlling the molecular orientation. Structurally well-defined oligothiophenes were utilized as a key framework of molecular wires. The combination of cyclopenta [c]thiophene with orthogonally introduced alkyl-substituted fluorene substituents accomplished the encapsulation of derived oligothiophene backbones without disturbing effective conjugation, leading to the construction of insulated molecular wires.

研究分野：構造有機化学

キーワード：ナノ材料 有機化学 有機導体 少数電子素子 分子アーキテクニクス

1. 研究開始当初の背景

1974年に Aviram, Ratner は有機単分子に電子素子としての機能を付与することができれば、“単分子エレクトロニクス”が可能になると提唱した。単分子エレクトロニクスは自在に構造変換ができる有機分子の特徴を活かして、分子レベルで素子を組み上げる究極のボトムアップアプローチであり、分子アーキテクニクスの源流に位置づけられる。近年になって、計測・評価系が確立され、比較的単純な化学構造の単分子電気伝導特性や金属電極-有機分子との接合能評価、等の基礎的知見が得られている。一方、分子コンポーネントとして機能する分子の設計・開発は依然として遅れていた。

2. 研究の目的

研究の全体構想は有機合成化学・構造有機化学に基づく機能性電子系開発を切り口として、有機分子のエレクトロニクス応用に向けて基盤となる学術的成果を得ることである。この中で、本研究では分子アーキテクニクスの実現に不可欠な“分子コンポーネント”を系統的に設計・開発し、分子構造に基づく物性と機能を明らかにすることを目的とする。具体的には、金属電極-有機分子界面での局所電子状態の解明と電荷輸送能の調節を目指した新規なアンカー分子、および分子導線を開発する。さらに、これらの分子構造に起因する特徴を活かすことで、単分子ナノエレクトロニクス機能材料や集積化機能材料へと展開する。

3. 研究の方法

(1) 分子アーキテクニクスの土台となる電極接合との接合可能なアンカー分子の開発

研究代表者は電極と確実かつ強固な接合が可能な接合コンポーネントとして、三脚型アンカーの開発をこれまで行っている。三脚型アンカーは電極との接点が3カ所あるため、官能基と電極との結合が弱くても共同効果によって接合が可能であり、電極に対して自立する事の特徴とする。応募者はピリジン環をアンカー官能基とする三脚化合物において、従来の接合様式とは異なる“電子を介した接合”の構築を世界に先駆けて達成している。しかし、ピリジン環の電子受容性を反映してキャリア輸送に参与するのは“電子”であった。そこで本研究ではキャリア輸送の多様性に向けて、“正孔”輸送が可能、かつ、電子接合が可能なアンカー分子の開発を行った。さらに、電子系アンカー官能基は相互作用の発現が期待できることから、グラファイト電極に対するアンカー分子の開発も併せて行った。

(2) 分子アーキテクニクスでの伝導部位を担う分子導線の開発

研究代表者は電荷輸送部位としてオリゴチオフェンを用いた完全被覆型分子導線の開

発をこれまで行ってきた。分子導線の被覆は分子間相互作用の影響を排除できるため、単分子電気伝導特性を明らかとする点で不可欠である。これまでに共役平面性を損なうことなく、完全被覆に成功した初の単分散共役オリゴマーは達成しているものの、被覆ユニットが被覆効果に与える影響は未解明であった。また、その分子鎖長は数ナノメートルスケールであった。そこで本研究ではこれらを解決することを目的とした分子開発を行った。

4. 研究成果

(1) 上述したように、ピリジン基をアンカー官能基とする三脚型化合物が電子を介して金電極と接合し、LUMO 軌道を介して電気伝導することを特徴とすることを見いだしている。そこで電子による接合が期待できるアンカー化合物の設計指針を確立することを目的として、本研究では縮合多環芳香族化合物をアンカー官能基に用いた三脚型アンカー化合物 **3Ar-Fc** (Ar = Ph, α -Np, Ph-Ant, Pr, Pe, 6-BT, α -Th, β -Th, Fu)を系統的に合成し、金およびグラファイト電極への接合能の評価を行った(図1)。なお、本研究では電極上での単分子膜で接合能の評価を行うため、サイクリックボルタンメトリー測定に対して活性なフェロセンを導入した分子を設計した。

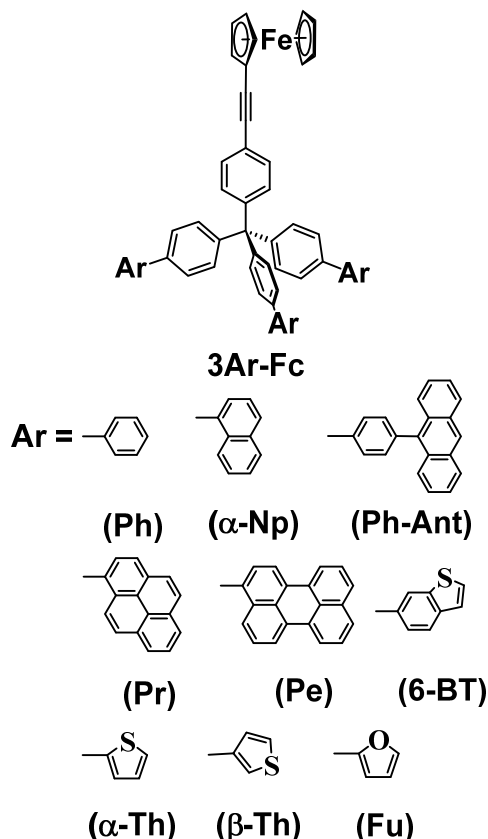


図1. 三脚アンカーの分子構造

サイクリックボルタンメトリー(CV)測定で観測されたフェロセンの酸化波から吸着量

()を見積もった結果、金電極に対してはヘテロ環芳香族をアンカーとする化合物で吸着が観測された(図2)。なかでも、チオフェンの位で結合したアンカー化合物 **3(α -Th)-Fc** が高い吸着能を示した。一方、グラファイト電極に対しては縮合多環芳香族炭化水素をアンカーとする三脚化合物で吸着が観測され、ペリレンをアンカーとする **3Pe-Fc** で最も吸着した。グラファイト電極上の吸着に関して、アンカー官能基のファンデルワールス力と吸着量との間に相関がみられた。

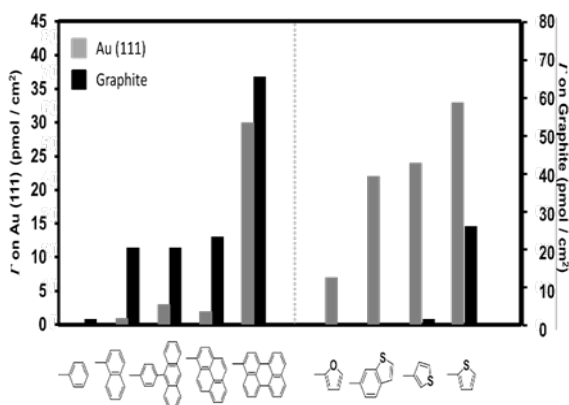


図2. 金、およびグラファイト電極に対する三脚アンカー分子の吸着能の評価

そこで、単分子電気伝導度測定を行うため、両端に **3(α -Th)** をアンカーとして導入した分子 **3(α -Th)-Ph-3(α -Th)** の開発を行った。参照分子として両端に三脚ピリジンを導入した分子 **3Py-Ph-3Py** の開発も行った。A03 班の大阪大学基礎工学研究科多田グループとの共同研究で走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いた **3(α -Th)-Ph-3(α -Th)** の単分子電気伝導度評価で、 $2 \times 10^{-5} G_0$ と決定することができた。さらに、温度依存の電気伝導評価からゼーベック係数を見積もったところ、**3(α -Th)-Ph-3(α -Th)** ではキャリアが正孔を意味する正の傾きが得られたのに対して、**3Py-Ph-3Py** ではキャリアが電子を示す負の傾きとなる結果が得られた。この結果から、三脚アンカー官能基を適切に選択することでキャリアを調節できることが明らかとなった。

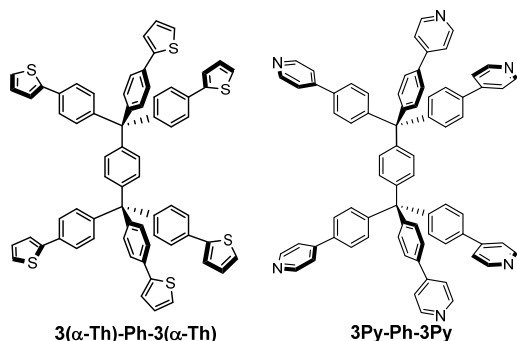


図3. 両端に三脚アンカーを導入した分子の化学構造

(2) 研究代表者はこれまでにオクチル置換フルオレンとシクロペンテン縮環チオフェンを組み合わせたユニットが共役平面性を保ち、かつ、被覆部位として有効に機能することを既に明らかとしている。そこ、このユニット骨格に溶解度を付与させるためオクチル基を 2-エチルヘキシル基に代えた **T^{EH}** と無置換チオフェン (U) を組み合わせたオリゴチオフェンを系統的に開発することで **T^{EH}** ユニットが被覆能に及ぼす影響を調査した(図4)。

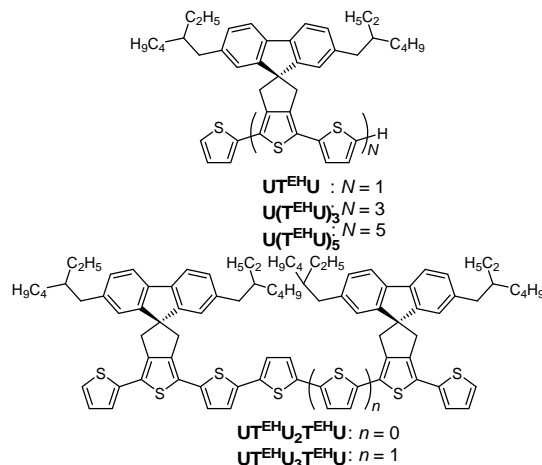


図4. 被覆能検証のために開発したオリゴチオフェン

T^{EH} ユニットがダイマー形成に及ぼす影響を検討するため、塩化メチレン溶媒中、塩化鉄を用いて一電子酸化したラジカルカチオンの温度依存 UV-vis-NIR 測定を行なったところ、**U(T^{EHU})₂**、**U(T^{EHU})₃**、**UT^{EHU}₂T^{EHU}** ではダイマーの形成は確認できなかった。一方、**UT^{EHU}₃T^{EHU}** は温度の低下に伴ってダイマーに起因するピークが生じた。この結果から、**T^{EH}** は無置換チオフェン 2 量体までを導入しても共役系全体の被覆能を保持できることが示唆された。なお、**UT^{EHU}** は CV 測定で非可逆な酸化波が観測されたため、本評価を実施しなかった。

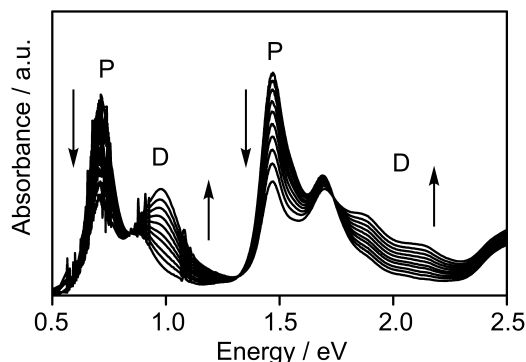


図5. **UT^{EHU}₃T^{EHU}** のラジカルカチオンの UV-vis-NIR ピーク。P はラジカルカチオン、D はダイマー種のピーク

オリゴチオフェンのダイマーの X 線結晶構造解析と理論的考察から、隣り合うチオフェン間で cis 配置をとり、かつ、分子間の無置換チオフェン部位がスリップしながら重なる構造が安定であることが報告されている。一方、本研究で用いたオリゴチオフェンにおいても同様の cis 構造でダイマー構造をとることができるしかし、 $UT^{EHU}_2T^{EHU}$ では実験的にダイマー形成が観測されていない。そこで、trans 配置のダイマー構造に関して理論計算で 2 量体エンタルピーを算出したところ、 $-19.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ と図 5 の実験結果から算出した実験的な値 ($-17.1 \text{ kcal mol}^{-1}$) とよい一致を示した。この結果から、 T^{EH} ユニットの含むオリゴチオフェンにおいては図 6 に示す trans 配置のダイマー構造が有利ではないかと考えている。

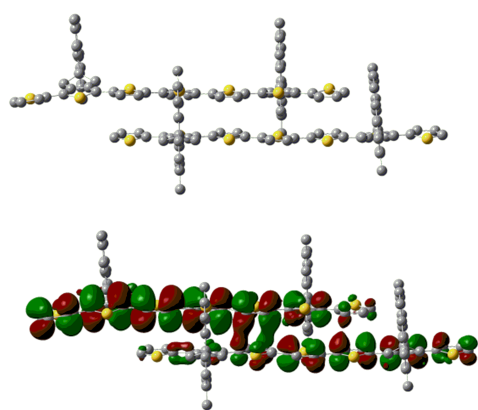


図 6. 理論計算で見積もった $UT^{EHU}_3T^{EHU}$ の二量体の最安定化構造

長鎖のオリゴチオフェンは分子アーキテクニクスにおける分子導線としての利用が期待されている。我々はこれまでに、スピロ置換フルオレンを嵩高い置換基に用いたチオフェンを繰り返し単位とするチオフェン 8 量体までの合成を達成している。しかし、電気伝導機構解明のためには、数十ナノメートルスケールの鎖長が必要となる。そこで、 T^{EH} を用いて、反応条件の検討を行ったところ、完全に被覆したチオフェン 24 量体までの単分散オリゴチオフェン nT ($n=2-24$) の合成に成功した (図 7)。

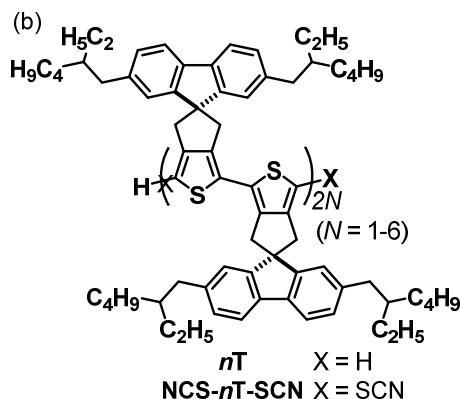


図 7. 完全被覆オリゴチオフェンの分子構造

電子吸収スペクトルを測定したところ、期待どおり、分子鎖長が伸長するにつれて、オリゴチオフェン由来の吸収極大が長波長シフトした (図 8)。さらに、単分子での電気伝導測定に向けて SCN 基をオリゴチオフェンの両末端に導入した分子の合成も達成した。A03 班の多田グループとの共同研究で STM を用いた単分子電気伝導度測定を行ったところ、直鎖構造に由来するトンネリングからホッピングへのクロスオーバーの挙動が観測された。また、 $UT^{EHU}_2T^{EHU}$ の知見をもとに、head-to-head 構造のピチオフェンと完全被覆チオフェンユニットを組み合わせることで、共役長を制御したオリゴチオフェンの開発も行い、単分子電気伝導測定を行った。これらの知見は今後の分子アーキテクニクスに向けた被覆型分子導線の開発に対して有効な指針を与えるものである。

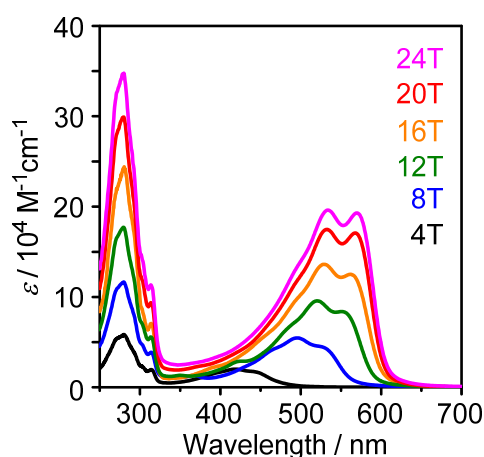


図 8. 完全被覆オリゴチオフェンの塩化メチレン溶液中の電子吸収スペクトル

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 19 件)

Yutaka Ie, Koki Morikawa, Wojciech Zajazkowski, Wojciech Pisula, Naresh B. Kotadiya, Gert-Jan A. H. Wetzelaer, Paul W. M. Blom, and Yoshio Aso, Enhanced Photovoltaic Performance of Amorphous Donor-Acceptor Copolymers Based on Fluorine-Substituted

Benzodioxocyclohexene-Annulated Thiophene, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1702506-1-7, 査読有

DOI:

<https://doi.org/10.1002/aenm.201702506>

Yutaka Ie, Ayana Uchida, Nana Kawaguchi, Masashi Nitani, Hirokazu Tada, Fumitoshi Kakiuchi, Yoshio Aso
Electron-Accepting π -Conjugated Molecules with Fluorine-Containing Dicyanovinylidene as Terminal Groups: Synthesis, Properties, and Semiconducting

Characteristics, *Org. Lett.* 18 (2016) 4320-4323, 査読有

DOI: 10.1021/acs.orglett.6b02070

家 裕隆、「単分子エレクトロニクスに向けたナノスケール機能性ユニットの設計と開発」*超精密* 22 (2016) 4-8, 査読無

家 裕隆、安蘇芳雄「単分子エレクトロニクスに向けた新規な機能性ユニットの設計と開発」*有機合成化学協会誌* 74 (2016) 676-687, 査読有

Yutaka Ie, Yuki Okamoto, Saori Tone, Yoshio Aso, Synthesis, Properties, and π -Dimer Formation Behavior of Oligothiophenes Partially Bearing Orthogonally Fused Fluorene Units, *Chem. Eur. J.* 21 (2015) 16688-16695, 査読有

DOI: 10.1002/chem.201502606

Yutaka Ie, Kazunari Tanaka, Aya Tashiro, See Kei Lee, Henrique Rosa Testai, Ryo Yamada, Hirokazu Tada and Yoshio Aso, Thiophene-Based Tripodal Anchor Units for Hole Transport in Single-Molecule Junctions with Gold Electrodes, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 3754-3759, 査読有

DOI: 10.1021/acs.jpcclett.5b01662

〔学会発表〕(計 60 件)

家 裕隆「共役長を制御した単分子ワイヤの物性と電気伝導特性」*日本化学会第 98 春季年会 (招待講演)* 2018 年 3 月 千葉

井上拓也、家 裕隆、岡本祐治、大戸達彦、山田 亮、多田博一、安蘇芳雄「有効共役長を限定した被覆型オリゴチオフェン分子ワイヤの合成と単分子電気伝導」*第 28 回基礎有機化学討論会* 2017 年 9 月、福岡

Yutaka Ie "Development of novel units for single-molecule-based electronics" (Invited Lecture) "International workshop on molecular workshop" 2018 年 3 月、大阪

家 裕隆、川口奈々、田代彩、大塚洋一、松本卓也、安蘇芳雄「分子アーキテクニクス応用に向けた三脚型アンカーの開発と単分子膜評価」*第 7 回分子アーキテクニクス研究会* 2016 年 10 月 福岡

Yutaka Ie, Yoshio Aso, "Development of New π -Conjugated Compounds towards Single-molecule Electronics and Thin-film Electronics" (Invited Lecture), "IUPAC 12th International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS-XII)", 2016 年 10 月, Changsha, China

家 裕隆「長鎖被覆オリゴチオフェンの構造物性相関および単分子電気伝導度特性」*日本化学会第 98 春季年会 (招待講演)* 2016 年 3 月 京都

岡本祐治、家 裕隆、山田 亮、多田博一、安蘇芳雄、「共役長を調節した被覆型オリゴチオフェンの合成、物性、および単分子電気伝導特性」*第 26 回基礎有機化学討論会*

2015 年 9 月、松山

Yutaka Ie, Yoshio Aso, "Development of Novel Functional Units toward Molecular Architectonics" "International Workshop on Molecular Architectonics 2015" 2015 年 8 月、知床

田代 彩、田中一成、家 裕隆、安蘇芳雄、「接合を指向した三脚型アンカー化合物の開発と金およびグラファイト電極上の単分子膜評価」*第 25 回基礎有機化学討論会* 2014 年 9 月、仙台

丹波俊輔、家 裕隆、安蘇芳雄「STM での電気伝導度測定を目的としたポルフィリンを両末端に持つ長鎖ポリチオフェンの合成」*第 5 回分子アーキテクニクス研究会* 2013 年 11 月、大阪

〔図書〕(計 2 件)

Yutaka Ie, Yoshio Aso, Springer, 「Synthesis and Properties of Novel Organic Components Toward Molecular Architectonics (分筆)」"Molecular Architectonics" (2017) 513-539.

Yutaka Ie, Springer, 「Insulated Oligothiophenes (分筆)」"Single-Molecule Electronics An Introduction to Synthesis, Measurement, and Theory" (2016) 117-139.

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/omm/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

家 裕隆 (IE Yutaka)

大阪大学・産業科学研究所・准教授

研究者番号：80362622

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

安蘇芳雄 (ASO Yoshio)

大阪大学・産業科学研究所・教授

研究者番号：60151065

(4) 研究協力者