

令和元年6月7日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05693

研究課題名(和文) 分子ダイオードを指向した新規な電位勾配制御能をもつ三元系シクロファンの創出と評価

研究課題名(英文) Creation and evaluation of new cyclophane triads with potential gradient control ability for molecular diodes

研究代表者

迫 克也 (Sako, Katsuya)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：90235234

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)：単一分子デバイスの1つである分子ダイオードを指向した新奇な三元系シクロファン分子の創出を目的として研究を行った。本研究では、基本構造に電子供与基あるいは電子求引基を組み込んだ新奇なドナー系シクロファン分子及びドナー・アクセプター系シクロファン分子を開発した。基本構造に組み込んだ置換基の数などによりドナー及びアクセプターの電位を制御できることが明らかになった。本研究により電位勾配制御機能を利用した分子ダイオード開発に関して有用な知見が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

今回開発した新奇な三元系シクロファン分子は、現在の固体エレクトロニクスに代わる分子エレクトロニクスセットの1つである分子ダイオードに分子設計指針を与えるという学術的意義に加え、分子デバイスによって実現される分子コンピュータなどの研究分野への展開が計られると考える。また、分子エレクトロニクスの開発研究は、機能性、省エネルギー、低環境負荷の面から持続可能な社会の実現に寄与し、その点で本研究成果は社会的意義を有している。

研究成果の概要(英文)：In order to development of the molecular diodes in the single-molecular devices, we studied for the purpose of the creation of novel cyclophane triads. We have designed and synthesized novel donor-cyclophane and donor-acceptor-cyclophane triads that incorporated electron-donating groups or electron-withdrawing groups into the cyclophane structure. By number of the substituents incorporated in bridge structure, we succeeded in the control of the redox potentials of donor and acceptor units. These results are significant information in the development of the molecular diodes using potential gradient control function.

研究分野：構造有機化学、機能物性化学

キーワード：シクロファン 電位勾配 分子ダイオード 三元系 ドナー・アクセプター系 分子エレクトロニクス
電子系 分子デバイス

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機化合物の多様性、低環境負荷等などの優れた特性から、従来のシリコン系無機エレクトロニクスに代わる分子エレクトロニクスと成りうる有機化合物が盛んに研究されている。このような分子エレクトロニクスセット(導線、スイッチ、整流器等)の設計と実現は、化学に新しいコンセプトを導入し、科学的に極めて興味深い課題である。さらに、20年後には分子エレクトロニクスの実現により、現在の固体エレクトロニクスに代わる単一分子エレクトロニクスが人類の情報技術を支えていることが予想される。

Aviram と Ratner によって提案された TTF ドナー(D)と TCNQ アクセプター(A)を結合で架橋した分子 D-A が、分子ダイオードとして機能すると提案されたのが、最初の単一分子エレクトロニクスである(図1: Aviram, Ratner 1974 [])。これまでに国内外の研究者が、様々な分子設計を行ってきたが、TTF-A系では合成の困難さ、分子の不安定性等から上記整流素子の報告例は僅か一例であり(図2: Bryce et al., 2005 []) 未だ試行錯誤が続いている。

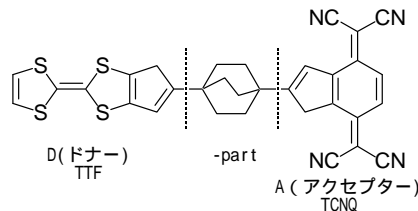


図1 Aviram とRatner により提案された分子ダイオード

我々は 部が柔軟構造(linear 構造)のため、合成の困難さ、D、Aの立体配置が固定されず電荷移動状態を生じ、これまでのD-A系では分子の不安定性を引き起こしていると予測した。剛直構造を有し電子物性チューニングが可能であるシクロファンに着目しドナー直交型シクロファン(1)を合成し、ドナー間に直接的相互作用はないがドナーとシクロファンベンゼン間の弱い電荷移動相互作用が存在し、D-A系のように酸化による分子の不安定でないことを明らかにした(図3; Sako et al., 2006 [])。そこで、シクロファンベンゼンへ電子供与基や電子求引基を導入すれば、シクロファンの渡間相互作用を利用した電子物性チューニングにより、ドナーあるいはアクセプターの酸化還元電位制御が可能となりうると思った。つまり、D、A部よりも弱いドナー、アクセプター性を有する置換基導入により、基本構造Bとしての構造を維持したまま、電位勾配制御可能な三元系シクロファン分子(D-D1-A、D-A1-A)が構築できるとの着想に至った。

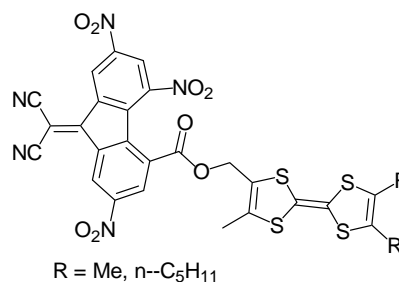


図2 Bryceらにより報告された分子ダイオード

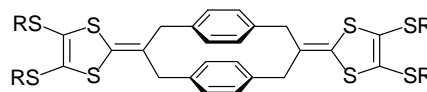


図3 ドナー直交型シクロファン

1a: R=Me
1b: R=Et
1c: R=Bu

2. 研究の目的

本研究では、固体エレクトロニクスに代わる単一分子デバイスとしての分子ダイオードを指向した新奇な三元系シクロファン分子を創出し、物性評価することを目的としている。具体的には、剛直なシクロファン構造(B)に電位勾配制御部(G)としてのゲート機能を付与し、ドナー(D)、アクセプター(A)を三次元的に配置した新規なD-B(G)-A三元系シクロファンを創出することである(図4)。また、電子供与・求引基の導入に伴う電位勾配制御機能が基本構造B(シクロファン骨格)に付与されることによる三元系全体の電位勾配制御と電子移動制御との相関を解明することも目指している。

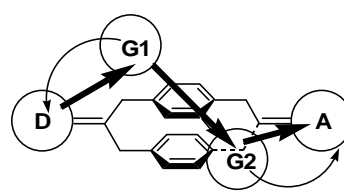


図4 電位勾配制御機能を有するD-B(G)-A三元系シクロファン

D: ドナー, G: 電位勾配制御部, A: アクセプター
: 電子チューニング, : 電子移動

3. 研究の方法

(1) 電位勾配制御部を有するD-B(G)-D三元系シクロファン、A-B(G)-A三元系シクロファン、D-B(G)-A三元系シクロファンの分子設計と合成

電子供与基としてメトキシ基あるいは電子求引基としてハロゲン基をシクロファンベンゼンに導入した剛直な分子構造の[3.3]パラシクロファン架橋部にドナーとしてTTFの基本ユニットである1,4-ジチアフルベン(DTF)を組み込んだD-B(G)-D三元系シクロファン(2-7)、[3.3]パラシクロファン架橋部にアクセプターとしてジシアノエチリデンを組み込んだA-B(G)-A三元系シクロファン(8)及びD-B(G)-A三元系シクロファン(9)を分子設計し合成した。

(2) 三元系シクロファンの電子構造及び物性解析

合成した三元系シクロファンについて、NMR、MS スペクトル等によって分子構造を決定する

と共に、紫外可視吸収スペクトル測定及びサイクリックボルタンメトリーによる電気化学測定を用いてシクロファンベンゼンに導入した電子供与基及び電子求引基がドナーあるいはアクセプターに与える影響、分子全体の電子構造に与える効果について検討し電位勾配制御の可能性について検討した。また、密度汎関数法 (DFT) による分子軌道計算から最高被占軌道 (HOMO) と最低空軌道 (LUMO) のエネルギー準位及びオービタル分布を用いて検討することとした。

(3) 三元系シクロファンの DTF ラジカルカチオン及びジカチオンの物性解析

シクロファンベンゼンに電子供与基であるメトキシ基あるいは電子求引基であるハロゲン基の導入によるシクロファン及び DTF ドナーの酸化状態への影響、電位勾配の可能性を調べるために、分光電気化学測定を用いて検討した。

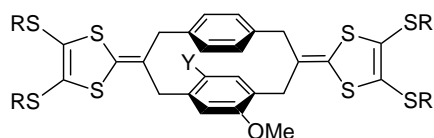
4. 研究成果

(1) 重要な中間体であるシクロファンベンゼンに電子供与基としてメトキシ基あるいは電子求引基としてハロゲン基を導入した [3.3] パラシクロファンジオン誘導体を合成した後、対応する 1,3-ジチオールリン酸エステル誘導体との Wittig-Horner 反応によって、D-B(G)-D 三元系シクロファン (2-7) を合成した。また、[3.3] パラシクロファンジオン誘導体とマロノニトリルとの Knoevenagel 反応により A-B(G)-A 三元系シクロファン (8) も合成した。[3.3] パラシクロファン架橋部に 1 つの DTF ドナーを組み込んだ D-B(G)-one シクロファンを選択的に合成した後、続くマロノニトリルとの Knoevenagel 反応により D-B(G)-A 三元系シクロファン (9) の合成に成功した。

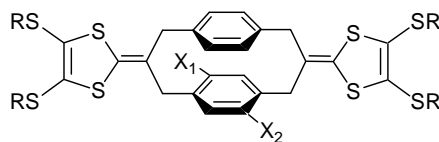
(2) 基本骨格である母体の二元系シクロファン (1a) と三元系シクロファン (3a, 7b, 8b, 9a) の紫外可視吸収スペクトルを測定した (図 5)。D-B(G)-D 三元系シクロファンにおいてシクロファンベンゼンに電子供与基を導入した 3a では、母体の 1a と比べて 300nm の吸収帯強度は減少し、339nm の DTF ドナーに基づく吸収帯は 8nm 短波長シフトし吸収強度は増加した。一方、電子求引基を導入した 7b では、母体の 1a と比べて 300nm の吸収帯は 8nm 長波長シフトし吸収強度は少し減少した。シクロファンベンゼンに電子供与基あるいは電子求引基を導入することにより、シクロファンベンゼンの π - π^* 遷移及び渡環相互作用に大きく影響を与えており、またシクロファンの渡環相互作用を介して DTF ドナーへも電子的影響を与えていることがわかった。

シクロファン架橋部にアクセプターを組み込んだ A-B(G)-A 三元系シクロファンにおいてシクロファンベンゼンに電子供与基を導入した 8b では、313nm と 377nm に新たな吸収帯が観測され、シクロファンとジシアノエチリデンアクセプター、及びジメトキシベンゼンとジシアノエチリデンアクセプターとの間に電子的な相互作用 (分子内電荷移動) が存在することを示唆している。

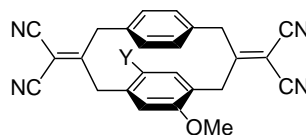
電子供与基を導入した D-B(G)-A 三元系シクロファン 9a では、母体の 1a と比べてシクロファンベンゼンの π - π^* 遷移に帰属される 300nm の吸収帯の短波長シフト (5nm)、329nm の DTF ドナーに基づく吸収帯強度の減少、365nm 付近の新たな吸収帯及び吸収末端の長波長シフトの観測から、電子供与基の導入はシクロファンの渡環相互作用を介して DTF ドナー及びジシアノエチリデンアクセプターへも電子的影響を与えていることが明らかになった。



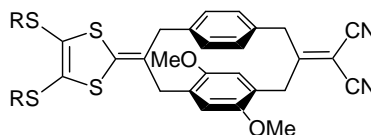
- 2a : R = Me, Y = H
 2b : R = Et, Y = H
 3a : R = Me, Y = OMe
 3b : R = Et, Y = OMe



- 4a : R = Me, X₁ = Br, X₂ = H
 4b : R = Et, X₁ = Br, X₂ = H
 5a : R = Me, X₁, X₂ = Br
 5b : R = Et, X₁, X₂
 6a : R = Me, X₁ = Cl, X₂ = H
 6b : R = Et, X₁ = Cl, X₂ = H
 7a : R = Me, X₁, X₂ = Cl
 7b : R = Et, X₁, X₂ = Cl



- 8a : Y = H
 8b : Y = OMe



- 9a : R = Me
 9b : R = Et

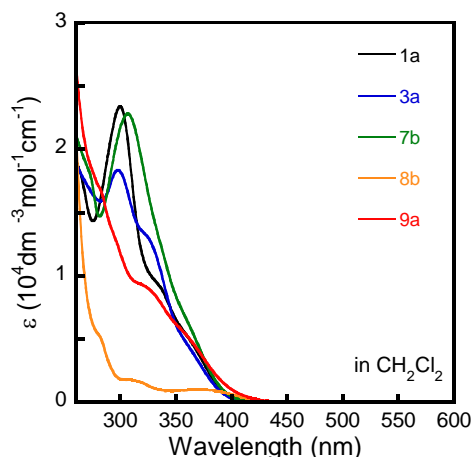


図 5 三元系シクロファンの紫外可視吸収スペクトル

二元系シクロファン(1)と三元系シクロファン(2-9)の電気化学的性質をサイクリックボルタンメトリーによって測定した。DTF ドナーを有する D-B(G)-D 三元系シクロファンでは、DTF ドナーの酸化過程に由来する二段階の酸化過程が観測された。メトキシ基を導入した 2a 及び 3a の DTF ラジカルカチオン生成過程の第一酸化電位を 1a と比較すると、共に低電位側へシフトしておりメトキシ基の導入数によってシフト値も増加した(2a:23mV、3a:55mV)。メトキシ基導入によるシクロファンの渡環相互作用を介した DTF ドナーへの電子的相互作用が存在していることを示している。

一方、電子求引基のハロゲン基を導入した 4b、5b、6b 及び 7b の第一酸化電位を 1a と比較すると、共に高電位側へシフトしており、置換基の増加に伴いシフト値も増加した(4b:36mV、5b:56mV、6b:42mV、7b:65mV)。また電子求引性の強さに対応するように、第一酸化電位・第二酸化電位ともに高電位シフトしており、導入した置換基の電子求引性の強さが強く影響することがわかった。

したがって、導入する電子供与基(メトキシ基)やハロゲン基の種類によるシクロファンベンゼン環の渡環相互作用への影響の違いを利用して DTF ドナーの電子状態に影響を与えることで、シクロファン架橋部に組み込まれた DTF ドナーのレドックス制御が可能であることが示唆された。

メトキシ基を有する D-B(G)-A 三元系シクロファン 9a においても DTF ドナーの酸化過程に由来する二段階の酸化過程が観測され、DTF ラジカルカチオン生成過程の第一酸化電位を 1a と比較すると低電位側へシフトしたが(9a:51mV)、ジシアノエチリデンアクセプターを有していない 3a よりもシフト値が少し小さかった。またジシアノエチリデンアクセプターに由来する還元過程は観測されなかった。シクロファンベンゼンに導入した電子供与基であるメトキシ基が DTF ドナー及びジシアノエチリデンアクセプターの双方に電子的影響を与え、ドナーとアクセプターのエネルギー準位を上昇させたため、アクセプターの還元過程が観測されなかったと考えられる。つまり、基本骨格のシクロファンベンゼンに導入した電子供与基及び電子求引基がシクロファン架橋部のドナー及びアクセプターに与え、分子に電位勾配が生じた可能性を示している。

D-B(G)-D 三元系シクロファンの電子的性質を理解するために、密度汎関数法(DFT) B3LYP/6-31G(d,p)による分子軌道計算を行った。計算した 1a、2a、3a、6a、7a の HOMO と LUMO のエネルギー準位及びオービタル分布を図 6 に示した。シクロファンベンゼンに導入した電子供与基と電子求引基の影響が HOMO 準位に顕著に反映されている。電子供与基の数を増やすと HOMO 準位は上昇し、電子求引基の数を増やすと HOMO 準位は下降しており、電気化学測定での実験結果との相関がみられた。

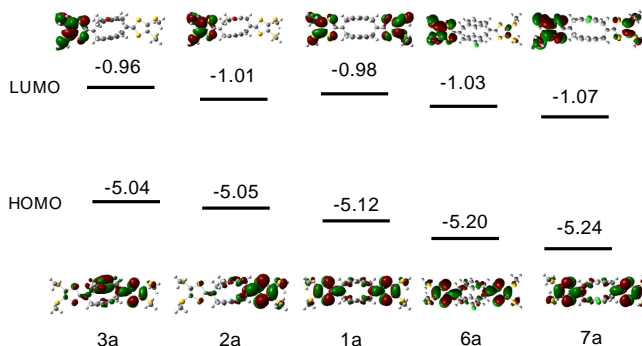


図 6 三元系シクロファンのDFT計算：HOMO, LUMOのエネルギー準位(eV)及びオービタル分布

(3) ラジカルカチオン、ジカチオン状態の DTF ドナーとシクロファンベンゼンに導入した電子供与基のメトキシ基あるいは電子求引基のハロゲン基との電子的相互作用を理解するために、D-B(G)-D シクロファン(1a、3a、7b)の電解吸収スペクトル測定を行った(図 7, 図 8, 図 9)。正の印加電圧を加えて DTF ラジカルカチオンを形成させると、1a、3a、7b のシクロファン全てにおいて 280nm、300nm、350nm 付近の吸収強度が減少し、DTF ラジカルカチオンに起因する吸収帯が 415nm、670nm、750nm 付近に新たに観測された。415nm 付近の吸収帯では置換基による吸収波長にあまり違いが観られなかった(1a:413nm、3a:414nm、7b:416nm)が、670nm、750nm 付近の吸収帯では電子供与基のメトキシ基を有する 3a では母体の 1a に比べて短波長シフトしており、電子求引基の塩素基を有する 7b では 1a に比べて長波長シフトした(1a:672nm、3a:665nm、7b:676nm; 1a:745nm、3a:738nm、7b:759nm)。このことは、シクロファンベンゼンに電子供与基あるいは電子求引基の導入により DTF ラジカルカチオン内励起の遷移に電子的な影響を及ぼしたことを示唆している。

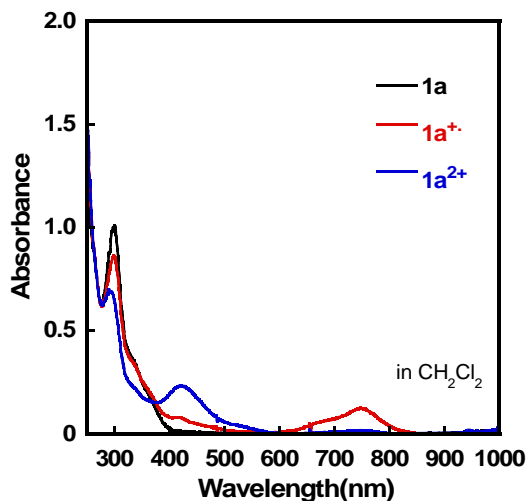


図7 シクロファン1aの電解吸収スペクトル

更に正の印加電圧を加え DTF ジカチオンを形成させると、**1a**、**3a**、**7b** のシクロファン全てにおいて 670nm、750nm 付近の吸収帯の吸収強度は減少し、415nm 付近の吸収帯は 5-7nm 長波長シフトして吸収強度が増加した (**1a**:420nm、**3a**:419nm、**7b**:422nm)。また電子供与基を有する **3a** では 461nm に、電子求引基を有する **7b** では 486nm に DTF ジカチオンに起因する新たな吸収帯が現れた。

シクロファンベンゼンに電子供与基であるメトキシ基あるいは電子求引基であるハロゲン基の導入によって、DTF ドナーに中性状態のみならずラジカルカチオン及びジカチオン状態においても電子的相互作用が存在し、DTF ドナーのエネルギー準位に影響を与え、DTF ドナーの中性状態及び酸化状態を制御できる可能性を示唆している。

(4) 今回の研究成果をまとめると次のようになる。剛直なシクロファン構造(B)に電位勾配制御部(G)としての電子供与基及び電子求引基をシクロファンベンゼンに導入したドナー(D)、アクセプター(A)を三次元的に配置した新規な D-B(G)-D 三元系シクロファン(2-7)、A-B(G)-A 三元系シクロファン(8)及び D-B(G)-A 三元系シクロファン(9)の合成に成功した。電子供与基の導入によりドナーの HOMO 準位を上昇させた一方、電子求引基の導入によりドナーの HOMO 準位を下降させることができ、置換基の導入数や電子求引性の強さによってエネルギー準位の上下降を制御できることもわかった。ラジカルカチオン状態においてもシクロファンに導入した電子供与基・電子求引基が電位勾配制御部として機能しうることがわかった。電子供与基及び電子求引基を選択的にシクロファンに導入することにより、シクロファン架橋部のドナー及びアクセプターのエネルギー準位を制御し、分子全体に選択的に電位勾配が生じさせる可能性を示した。本研究の知見は電位勾配制御機能を利用した分子ダイオード開発に向けての一つの指針となる。

引用文献

- A. Aviram, M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29*, 277-283.
 G. Ho, J. R. Heath, M. Kondratenko, D. F. Perepichka, K. Arseneault, M. Pézolet, M. R. Bryce, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2914-2922.
 K. Sako, Y. Mase, Y. Kato, T. Iwanaga, T. Shinmyozu, H. Takemura, M. Ito, K. Sasaki, H. Tatemitsu, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 9151-9154.

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 1 件)

K. Sako, T. Hasegawa, H. Onda, M. Shiotsuka, M. Watanabe, T. Shinmyozu, S. Tojo, M. Fujitsuka, T. Majima, Y. Hirao, T. Kubo, T. Iwanaga, S. Toyota, H. Takemura "Donor-Donor'-Acceptor Triads Based on [3.3]Paracyclophane with a 1,4-Dithiafulvene Donor and a Cyanomethylene Acceptor :Synthesis, Structure, and Electrochemical and Photophysical Properties" *Chemistry - A European Journal*, **2018**, *24*, 11407-11416. 査読有 DOI: 10.1002/chem.201801774

[学会発表](計 13 件)

土屋美香子、中野克哉、岩永哲夫、塩塚理仁、迫克也、「ピリミジンアクセプターを組み込んだ[3.3]パラシクロファンの合成と物性」第49回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2018年、名古屋。
 森田絢美、千賀健三、岩永哲夫、塩塚理仁、迫克也、「シアノメチレンアクセプターを組み込んだ三元系シクロファンの合成と物性」第49回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、

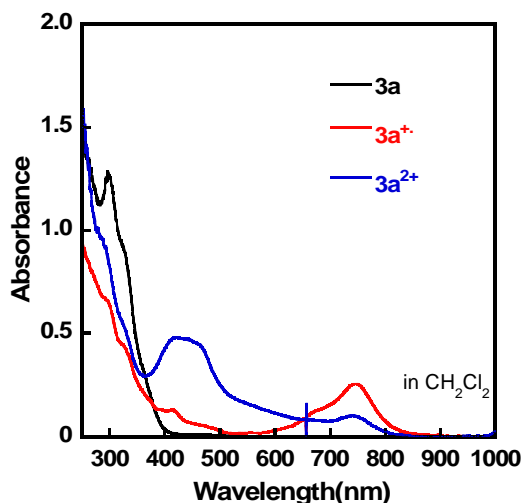


図8 シクロファン**3a**の電解吸収スペクトル

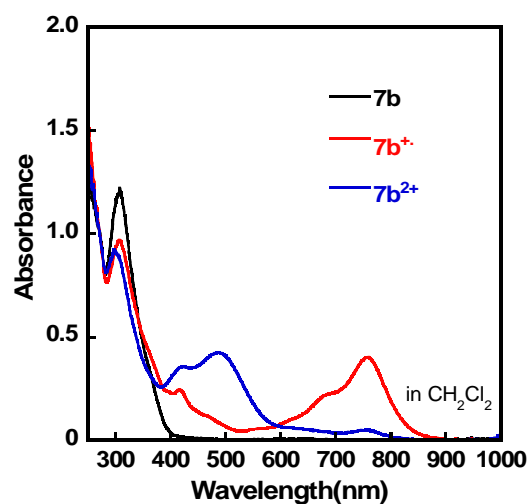


図9 シクロファン**7b**の電解吸収スペクトル

2018年、名古屋。

吉田将之、小坂井亮輔、塩塚理仁、迫克也、「シアノエチルチオ基を有する DTF ドナーを組み込んだパラシクロファン二元系の合成と物性」、第29回基礎有機化学討論会、2018年、東京。

古澤勇太、塩塚理仁、迫克也、「電子供与基を有する A-D-A 型[3.3]パラシクロファンの合成と物性」、第11回有機電子系シンポジウム、2017年、埼玉。

平井康寛、中村光児、岩永哲夫、新名主輝男、塩塚理仁、迫克也、「アセチレンスパーサーにより架橋された 1,3-ジチオールドナー直交型[3.3]メタシクロファン二量体の合成研究」、第11回有機電子系シンポジウム、2017年、埼玉。

森田敦美、恩田寛之、千賀健三、谷文都、五島健太、塩塚理仁、迫克也、「ジチアフルベンドナー・シアノメチレンアクセプターを組み込んだ三元系多架橋シクロファンの合成研究」、第28回基礎有機化学討論会、2017年、福岡。

土屋美香子、中野克哉、岩永哲夫、新名主輝男、塩塚理仁、迫克也、「レドックス制御を目指したハロゲン置換パラシクロファン二元系の合成と物性」、第28回基礎有機化学討論会、2017年、福岡。

古澤勇太、加藤有土、中野克哉、岩永哲夫、新名主輝男、塩塚理仁、迫克也、「ピレンドナーを有する A-D-A 型[3.3]パラシクロファンの合成と物性」、第10回有機電子系シンポジウム、2016年、京都。

平井康寛、中村光児、千賀健三、岩永哲夫、新名主輝男、塩塚理仁、迫克也、「1,3-ジチオールドナー直交型[3.3]メタシクロファン二量体の合成研究」、第10回有機電子系シンポジウム、2016年、京都。

平井康寛、中村光児、千賀健三、岩永哲夫、新名主輝男、塩塚理仁、迫克也、「エチニル基を導入した 1,3-ジチオール直交型[3.3]メタシクロファンの合成と性質」、第27回基礎有機化学討論会、2016年、広島。

古澤勇太、塩塚理仁、迫克也、「電子供与基を有する 1,3-ジチオール直交型[3.3]パラシクロファンの合成と性質」、第27回基礎有機化学討論会、2016年、広島。

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

名古屋工業大学研究者データベース

http://researcher.nitech.ac.jp/html/166_ja.html?l=ja&k=&o=title&p=5

名工大研究活動ニュース一覧

<https://www.nitech.ac.jp/research/news/7105.html>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

なし

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：木口 学

ローマ字氏名：(KIGUCHI, Manabu)

研究協力者氏名：岩永 哲夫

ローマ字氏名：(IWANAGA, Tetsuo)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。