

令和 5 年 6 月 17 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05436

研究課題名（和文）スイッチング機能分子ダイオードを指向した電位勾配型シクロファンの創製と物性評価

研究課題名（英文）Synthesis and evaluation of new cyclophanes with potential gradient control ability for switching 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） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：単一分子エレクトロニクスを構成する単一分子デバイスとして、外的刺激によるスイッチング機能分子ダイオードを指向した新規な電位勾配型シクロファンオリゴマーの創出を目的として研究を行った。本研究では、ピリジンアクセプターを組み込んだ新奇なプロトンによるスイッチング機能を有するドナー系シクロファン分子を開発した。またシクロファンオリゴマーとしてシクロファンダイマーの合成も確認できた。本研究により外的刺激によるスイッチング機能を有する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スイッチング機能を有する三元系シクロファン及びシクロファンダイマーは、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 for the molecular diodes with switching function by external stimuli in the single-molecular devices, we studied for the purpose of the creation of novel cyclophane oligomers with potential gradient ability. We have designed and synthesized novel donor-cyclophane triads that incorporated pyridine acceptor as proton switching sites into the cyclophane structure. We were able to confirm the synthesis of cyclophane oligomers. These results are significant information in the development of the molecular diodes with switching function by external stimuli.

研究分野：構造有機化学、機能物性化学

キーワード：分子ダイオード 分子エレクトロニクス シクロファン 電位勾配 三元系 スwitching機能

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デバイスに代わる単一分子デバイスと成りうる有機化合物が盛んに研究されている。このような単一分子デバイスセット (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する極めて重要な課題である。更に20年後には現在の固体エレクトロニクスに代わって単一分子デバイスを用いた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。この単一分子エレクトロニクス実現には、究極的な超微細デバイスである単一分子デバイスの実現が不可欠である。

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 σ 結合で架橋した分子D- σ -Aが、分子ダイオードとして機能すると提案されたのが、最初の単一分子デバイスである (図1: Aviram, Ratner 1974 [①])。TTF- σ -A系ではLBフィルムでの上記整流素子の報告例が僅か二例あるのみで、単一分子での整流性については未だ試行錯誤が続いている。

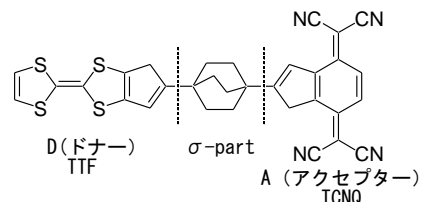


図1 AviramとRatnerが提案した分子ダイオード

単一分子での整流性については、ドナーオリゴマーとアクセプターオリゴマーを連結したドナー・アクセプターオリゴマーSAM膜を用いた単一分子での整流性発現が報告された (Tao, Yu 2009 [②])。また整流比がまだ低く、かご型分子空孔の修飾等による整流比の向上が求められているが、かご型分子へのドナーとアクセプターの包接作用を利用した単一分子での整流性が発現することが報告された (図2: Fujita, Kiguchi 2015 [③])。

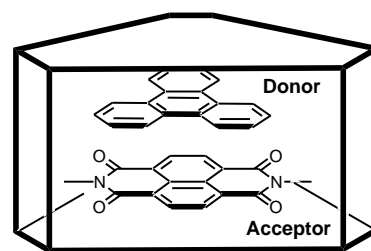


図2 かご型分子へのドナー・アクセプター包接による分子ダイオードの模式図 (Fujita&Kiguchi)

単一分子への電気接続や分子レベルでの素子機能の動作確認等、技術的に克服すべき課題が多く残されているが、現在では単一分子での伝導度測定が可能となり、単一分子デバイスとしての分子ダイオードへの学術的及び機能要求として、以下の事項がある。i) 単一有機分子での整流性を発現させること、ii) 分子構造が剛直で電極への接続が可能であること、iii) 整流性発現の閾値やON/OFF値を効果的に制御できること等があげられる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、単一分子デバイスとして、外的刺激によりスイッチングゲート機能を有する分子ダイオードを指向した新奇な電位勾配型三元系シクロファンオリゴマーを創製し、物性評価を行い、新物性のチューニング探索を行うことである。

まず、剛直なシクロファン構造(B)に電位勾配制御部(G)とスイッチング電位勾配制御部(SG)の二つの異なるゲートを付与するために、ドナー(D)を三次元的に配置した新規なD-B(G)-DとD-B(SG)-D三元系シクロファン (図3) を合成し、これを組み合わせたオリゴマーを創製する。D-B(G)-D-B(SG)-D三元系において、電位勾配制御機能による整流性等の物性を調べ、外的刺激によるスイッチング機能による整流比、整流速度、整流性方向の制御、through-bondによる電子移動や整流発現のバイアス値制御の可能性を探索し、発現機構を明らかにする。

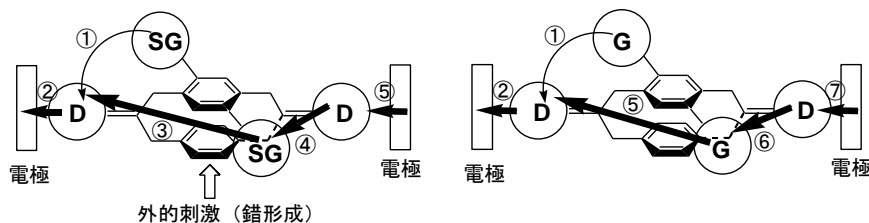


図3 スwitching電位勾配制御部を有するD-B(SG)-D三元系、及び電位勾配制御部を有するD-B(G)-D三元系シクロファン概念図
D: ドナー, SG: スwitching電位勾配制御部 G: 電位勾配制御部
①: 電子チューニング ②, ③, ④, ⑤, ⑥, ⑦: 電子移動

3. 研究の方法

- (1) 電位勾配及びスイッチング電位勾配制御能を有する三元系シクロファンオリゴマーの基本ユニットシクロファン:

電位勾配制御部を有するD-B(G)-D三元系シクロファン及びスイッチング電位勾配制御部を有するD-B(SG)-D三元系シクロファンの分子設計と合成

電位勾配制御部として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、及びスイッチング電位勾配制御部としてスイッチング電位勾配制御部 (SG) として 1 つあるいは 2 つのピリジル基 (3-ピリジル、4-ピリジル) を組み込んだ D-B(SG)-D 三元系シクロファンを分子設計し合成することにした。

(2) 三元系シクロファンオリゴマーの合成

三元系シクロファンオリゴマーの重要な合成中間体であるシクロファン架橋部に tetrathiapentalene-thione (TTP-thione) のような反応性ドナー部 (reactive D) を組み込んだ D-B(G)-reactive D シクロファンの合成法を確立し三元系シクロファンオリゴマーの合成に取り組んだ。

(3) 三元系シクロファン (D-B(G)-D 三元系シクロファン、D-B(SG)-D 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。

シクロファンベンゼンに導入したピリジル基が可逆的なプロトン化と脱プロトン化によって、スイッチング電位勾配制御部として機能するかを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。

4. 研究成果

(1) シクロファンベンゼンに電位勾配制御部として電子供与基のメトキシ基を導入した置換 [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 (**1**) を高収率 (**1a**: 83%, **1b**: 74%) で合成できた。電子求引基のハロゲン基を導入した置換 [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**, **3**) を中程度の収率 (21% - 60%) で合成できた (図 4)。

また、シクロファンベンゼンに臭素を導入した [3.3] パラシクロファンジオンにスイッチング電位勾配制御部 (SG) としてピリジル基 (3-ピリジル、4-ピリジル) を組み込んだピリジル [3.3] パラシクロファンジオン誘導体を鈴木-宮浦カップリング反応によって合成した後、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(SG)-D 三元系シクロファン (**4**, **5**) を中程度の収率 (34% - 60%) で得られた (図 5)。

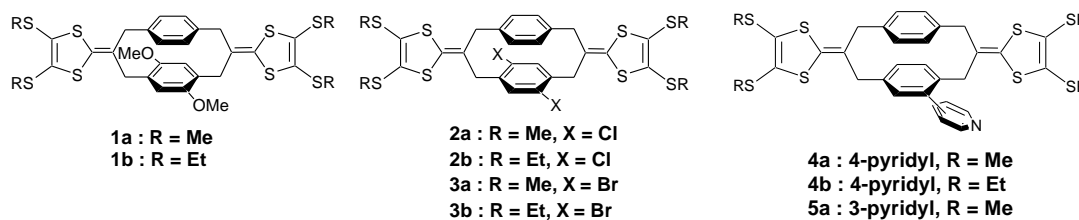


図 4 電位勾配制御部 (G) を組み込んだ D-B(G)-D 三元系シクロファン

図 5 スwitching電位勾配制御部 (SG) を組み込んだ D-B(SG)-D 三元系シクロファン

(2) [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)-one シクロファンを中程度の収率 (47% - 72%) で合成し、D-B(G)-one シクロファンとテトラチアペンタレンチオンリン酸エステル誘導体との Wittig-Horner 反応によって、三元系シクロファンオリゴマーの重要な合成中間体であるシクロファン架橋部に tetrathiapentalene-thione (TTP-thione) のような反応性ドナー部 (reactive D) を組み込んだ D-B(G)-reactive D シクロファン (**6**) を低収率 (**6a**: 29%, **6b**: 27%) ながら合成できた (図 6)。また DTF ドナーを導入した [3.3] パラシクロファンモノオン (D-B(G)-one) とリン酸エステル誘導体との Wittig-Horner 反応を行い、少量の MeOH で洗浄することで、

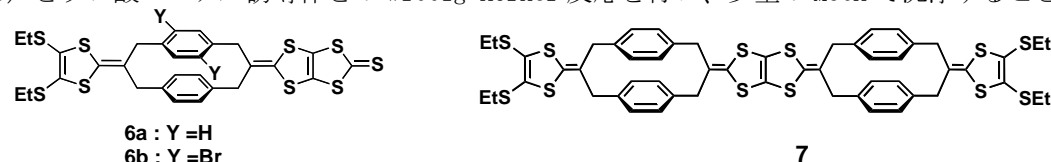


図 6 三元系シクロファンオリゴマー前駆体 (D-B(G)-reactive D シクロファン) と三元系シクロファンオリゴマー (ダイマー)

三元系シクロファンオリゴマーである **7** と考えられる茶色粉末が得られた (図 6)。TTP ドナーの電子的影響により TTP ドナー側のベンジルプロトンの化学シフトが高磁場シフト (3.68ppm→3.39ppm) しているため、原料 D-B(G)-one の ¹H-NMR との比較から合成を確認された。**7** の ¹H-NMR の 3.39-3.68ppm のピークの積分比から、D-B(G)-one と **7** の生成比は、3 : 2 であると見積られる。現在、現在精製法を検討中である。

(3) 電位勾配制御部として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を導入した D-B(G)-D 三元系シクロファンにおける DTF ドナー及びパラシクロファンへの電子的影響を調べるために、電子スペクトルを測定した。メトキシ基を有する **1** ではメトキシ基を有さない母体化合物と比較したところ、母体では 339nm に観測されたブロードな吸収帯が 327nm にシフトし吸収強度が大きくなった以外にはスペクトル波形に大きな変化は観られなかった。そのため、電子供与性基であるメトキシ基を導入したことによる直接的な架橋部の DTF ドナーへの電子的影響はあまり大きくないと考えられる。一方、電位勾配制御部として電子求引基の塩素基を導入した **2** では、置換基数及び置換基の電子求引性が強くなるほど長波長シフトし吸収強度が変化していたことから、ハロゲン置換基がシクロファンに与える影響は、ハロゲン置換基の電気陰性度だけでなく立体的効果及び置換基数が関係していることが明らかになった。また、ピリジル基をアクセプターとして導入した **4** 及び **5** では、プロトン化したピリジル基とシクロファンベンゼン環及び DTF ドナー間の分子内電荷移動相互作用に起因する 300nm 付近と 400-480nm 付近に新たに観測された吸収帯の変化から、塩酸曝露によるプロトン化と脱プロトン化は可逆的となる pH によるスイッチング機能を有していることがわかった。これは pH によるアクセプター性の制御を利用した DTF ドナーへの電子的相互作用の制御も可能であることを示している (図 7)。

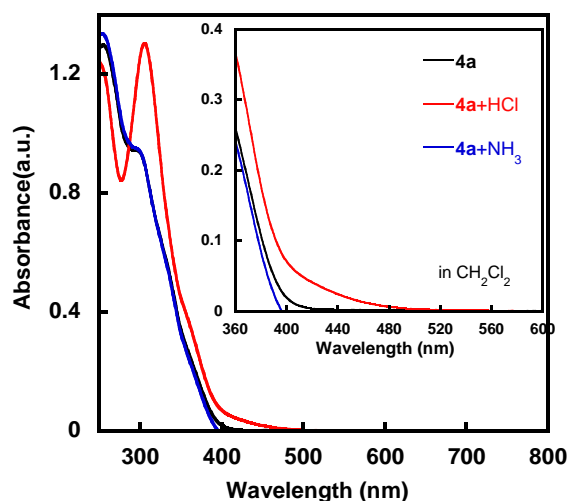
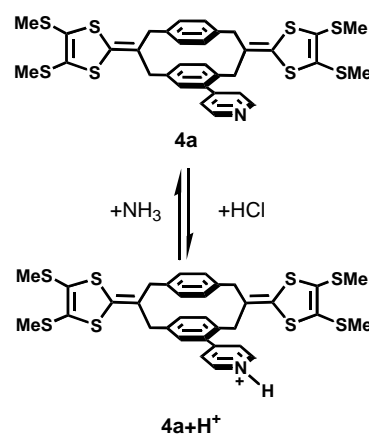


図7 **4a**, **4a**+HCl暴露後, **NH₃**暴露後の電子スペクトル



4aの可逆的プロトン化・脱プロトン化

シクロファンベンゼン環にアクセプターであるピリジル基を導入したことによる DTF ドナーのレドックスへの影響を調べるためにサイクリックボルタメトリーを測定したところ、フェニル置換体 (**A**) では二段階の酸化過程 (E_{ox1} 0.367, E_{ox2} 0.814V) が観測されたが、**4a** 及び **4b** ではフェニル置換体 (**A**) で観られた DTF ジカチオン生成過程の第二酸化過程が分裂し、三段階の酸化過程が観測された (**4a**: E_{ox1} 0.376, E_{ox2} 0.659, E_{ox3} 0.746V; **4b**: E_{ox1} 0.373, E_{ox2} 0.696, E_{ox3} 0.831V) (図 8)。

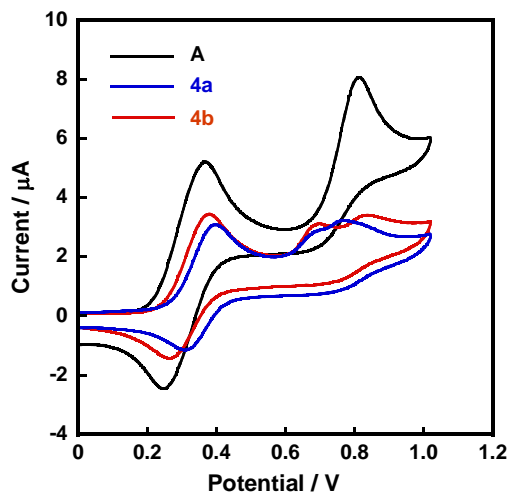
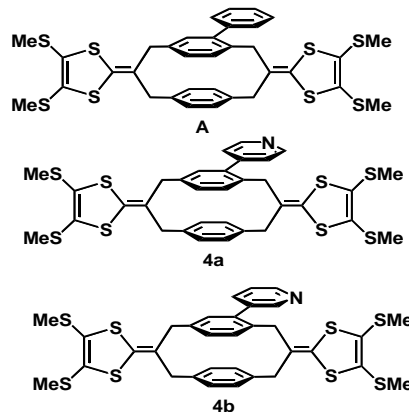


図8 **A**, **4a**, **4b**のサイクリックボルタモグラム



4a, 4b では DTF ラジカルカチオン生成過程である第一酸化電位がフェニル置換体 (**A**) よりもそれぞれ 6mV と 9mV とわずかに高電位側へシフトしていた。一方、分裂した DTF ジカチオン生成過程である第二酸化過程は、それぞれ 118mV と 155mV の大きな低電位シフトが観測された。これは DTF ラジカルカチオン状態において、空間を介しての渡環相互作用に導入したピリジンアクセプターからの逆方向の電子移動が生じ、DTF ラジカルカチオンのクーロン反発が軽減し ΔE が小さくなったためだと考えられる。導入したピリジンアクセプターが DTF 中性状態と DTF ラジカルカチオン状態において、異なる方向性の電子的影響を及ぼしていることを示唆している。また、ピリジンの置換位置によって第三酸化電位に違いがあることは、DTF ラジカルカチオンとピリジンの窒素原子のローンペアとのコンホメーションの違いに起因していると考えられる。

さらに、塩酸曝露によるピリジンのプロトン化が DTF ドナーのレドックスへの影響とスイッチング機能の可能性を調べるために、**4** 及び **4**+HCl のサイクリックボルタンメトリーを測定したところ、**4a**+HCl では **4a** より 20mV、**4b**+HCl では **4b** よりも 30mV 高電位シフトしていた。

これらの結果から、ピリジンアクセプターの導入とその置換位によって、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とプロトンによるスイッチング機能の可能性が示唆された。

引用文献

- ① A. Aviram, M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29*, 277-283.
- ② I. Díez-Pérez, J. Hihath, Y. Lee, L. Yu, L. Adamska, M. A. Kozhushner, I. I. Oleynik, Nongjian Tao, *Nature Chemistry*, **2009**, *1*, 635-641.
- ③ S. Fujii, T. Tada, Y. Komoto, T. Osuga, T. Murase, M. Fujita, M. Kiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5939-5947.

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 Hiroyuki Takemura, Akino Morikawa, Mari Tanaka, Akane Tatsumi, Yukiko Kubota, Natsuko Kaji, Ayako Hasegawa, Fumiko Kumamoto, Tomoko Obara, Tetsuo Iwanaga, Katsuya Sako	4. 巻 61
2. 論文標題 Syntheses of diaza(hetera)2[1.1.1.1]paracyclophanes by Chapman rearrangement	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Tetrahedron Letters	6. 最初と最後の頁 151673 - 151678
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tetlet.2020.151673	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19件(うち招待講演 0件/うち国際学会 0件)

1. 発表者名 山口穂華, 谷文都, 五島健太, 塩塚理仁, 迫克也
2. 発表標題 チオフェンユニットを有する新規なTTFドナーの合成と物性
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 東彩和子, 岩永哲夫, 塩塚理仁, 迫克也
2. 発表標題 内部メトキシ基を有する[3.3]メタシクロファン二元系の合成と物性
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 伊東真由, 岩永哲夫, 塩塚理仁, 迫克也
2. 発表標題 電子供与基を有するドナー・アクセプター二元系パラシクロファンの合成と物性
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 吉田将之, 小坂井亮輔, 塩塚理仁, 迫克也
2. 発表標題 Bis(cyanoethylthio)DTFドナーを組み込んだ[3.3]パラシクロファンの合成
3. 学会等名 第50回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 東 彩和子, 棚橋 和彦, 谷 敬太, 塩塚 理仁, 迫 克也
2. 発表標題 2つのメトキシ基を組み込んだ[3.3]メタシクロファンの合成と物性
3. 学会等名 2020年日本化学会中国四国支部大会-鳥根大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 伊東真由, 古澤勇太, 岩永哲夫, 塩塚理仁, 迫克也
2. 発表標題 DTFドナーを有する[3.3]パラシクロファンへの電子供与性基の影響
3. 学会等名 2020年日本化学会中国四国支部大会-鳥根大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山口穂華, 谷文都, 五島健太, 塩塚理仁, 迫克也
2. 発表標題 チオフェン・ベンゾテトラチアフルバレン 二元系の合成と物性
3. 学会等名 2020年日本化学会中国四国支部大会-鳥根大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 則武桃子, 平井亮二, 谷文都, 五島健太, 塩塚理仁, 迫克也
2. 発表標題 Phenyl-ethynyl-Benzotetraphthaleneドナー分子の合成と物性
3. 学会等名 2020年日本化学会中国四国支部大会-島根大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 杉本 航平, 土屋 美香子, 中野 克哉, 岩永 哲夫, 塩塚 理仁, 迫 克也
2. 発表標題 ピリジニアクセプターを組み込んだpH応答性[3.3]パラシクロファン <small>の合成と物性</small>
3. 学会等名 2020年日本化学会中国四国支部大会-島根大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 杉本航平, 土屋美香子, 塩塚理仁, 迫克也
2. 発表標題 ピリジンを組み込んだDTFドナー直交型[3.3]パラシクロファン <small>の合成と物性</small>
3. 学会等名 第14回有機 電子系シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 柴田 拓実, 恩田 寛之, 千賀 健三, 岩永 哲夫, 塩塚 理仁, 迫 克也
2. 発表標題 TTPドナーを組み込んだ新規なパラシクロファン二元系の合成と物性
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中久木 崇人, 山口 穂華, 谷 文都, 五島 健太, 塩塚 理仁, 迫 克也
2. 発表標題 トリフェニルアミンユニットを組み込んだ新規なTTFドナーの合成と物性
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 杉本 航平, 土屋 美香子, 中野 克哉, 岩永 哲夫, 塩塚 理仁, 迫 克也
2. 発表標題 ビリジリアクセプターを組み込んだpH応答性パラシクロファン二元系の合成と物性
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 柴田 拓実, 恩田 寛之, 千賀 健三, 岩永 哲夫, 塩塚 理仁, 迫 克也
2. 発表標題 TTP及びDTFドナーを組み込んだ新規なパラシクロファン三元系の合成と特性
3. 学会等名 第32回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中久木 崇人, , 谷 文都, 五島 健太, 塩塚 理仁, 迫 克也
2. 発表標題 ジフェニルアミン部位を組み込んだ新規なBenzoTTFドナーの合成と物性
3. 学会等名 第32回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 横山完貴, 加藤有土, 中野克哉, 岩永哲夫, 渡邊源規, 塩塚理仁, 迫克也
2. 発表標題 ピレンを組み込んだ新規な三元系[3.3]パラシクロファンの合成と物性
3. 学会等名 第32回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 森美穂子, 塩塚理仁, 迫克也
2. 発表標題 ピリミジンを有する金属配位性BenzoTTFドナーの合成と物性
3. 学会等名 第49回典型元素化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中久木 崇人, 谷 文都, 五島 健太, 塩塚 理仁, 迫 克也
2. 発表標題 トリフェニルアミノあるいはジフェニルアミノ基を有するBenzoTTFドナーの合成と物性
3. 学会等名 第15回有機 電子系シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 柴田 拓実, 古澤勇太, 塩塚 理仁, 迫 克也
2. 発表標題 チオフェンユニットを組み込んだ[3.3]パラシクロファンの合成と物性
3. 学会等名 第15回有機 電子系シンポジウム
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

名古屋工業大学研究者データベース
https://researcher.nitech.ac.jp/html/166_ja.html?l=ja&k=&o=title&p=5

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
研究協力者	武村 裕之 (TAKEMURA Hiroyuki)		
研究協力者	岩永 哲夫 (IWANAGA Tetsuo)		

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