

機関番号：13903

研究種目：基盤研究C

研究期間：2008～2010

課題番号：20550038

研究課題名（和文）新規な光捕集アンテナ機能を有する三次元分子フォトダイオード素子の創出

研究課題名（英文）Synthesis of Novel Three-dimensional Molecular Photodiodes having Light-harvesting Antennas

研究代表者

迫 克也 (SAKO KATSUYA)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：90235234

研究成果の概要（和文）：本研究では、ドナー(D)、光増感前駆体(preS)、アクセプター(A)を非平面（直交）あるいは共平面に二次元的に配置した二次元D-preS系及びA-preS系分子を合成した。ポリピリジン金属錯体化のための高い金属配位能を有する4, 5-ジアザフルオレンとアクセプター部としてジシアノエチリデン等のシアノエチリデン部位を共平面上に配置した二次元A-preS系分子を、マイクロ波照射合成法により短時間かつ高収率で合成した。合成したA-preS分子では、分子内電荷移動相互作用及びエレクトロクロミズムを示した。また、4, 5-ジアザフルオレンとドナーであるTTF部位が共平面構造あるいは直交構造に配置した二次元D-preS系分子を配位子とするルテニウム(II)錯体を合成した。

研究成果の概要（英文）：There has been considerable interest in new molecular photodiode materials for the research and development of single-molecular electronics devices. In this research, we planned design and synthesis of novel two-dimensional D-preS and A-preS molecules which linked with a coplanar or non-planar conformation between donor (D) or acceptor (A) and metal-binding site (preS). We have synthesized π -conjugated acceptor-type molecules (A-preS) containing a cyanoethylidene unit as the electron acceptor site and a 4,5-diazafluorene ligand for metal complexation site by microwave-assisted Knoevenagel condensations. Furthermore, we synthesized new 4,5-diazafluorene donors (D-preS) that coplanar or non-planar conformation with tetrathiafulvalene (TTF) structure and ruthenium complexes.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2009年度	600,000	180,000	780,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：構造有機化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：分子フォトダイオード、シクロファン、分子内電荷移動、電荷分離状態、マイクロ波有機合成、光誘起電子移動、エレクトロクロミズム

1. 研究開始当初の背景

この数年、機能、エネルギー、環境の面か

ら、電氣的・光学的な刺激に基づいた分子レベルでの情報処理に有用な化学コンピュー

タの部品と成りうる化合物が研究されている。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、アンテナ、電池等）の設計と実現は、化学に新しいコンセプトを導入し、研究者の想像力を刺激するので、科学的に極めて興味深い課題である。この分野で最も大きな影響を与えたのは、IBMの Aviram と Ratner によって提案された Aviram-Ratner 分子ダイオード（整流素子）である（図1）。

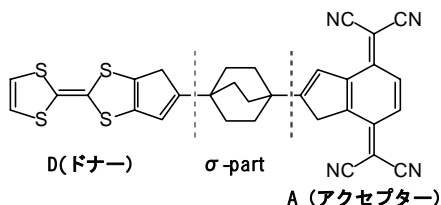


図1 Aviram と Ratner により提案された分子ダイオード

TTF のような強いドナー (D) と TCNQ のような強いアクセプター (A) を σ 結合で架橋した分子 D- σ -A を電極間に配列させると整流器として働くというモデルである。

我々は、これまでに報告されている D- σ -A 系では、 σ 部が柔軟構造 (linear 構造) のた

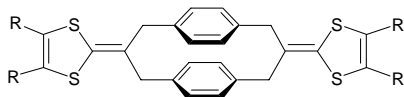


図2 ドナー直交型シクロファン
ドナーからの弱い電荷移動相互作用
(K.Sako et al. Tetrahedron Lett. 2006)

め、D、Aの立体配置が固定されず電荷移動状態を生じ、TTF- σ -A系を含めて、合成の困難、不安定性や逆電子移動を引き起こしていたのではないかと考えた。そこで、剛直構造を有するシクロファンベンゼン環と直交した立体的配置にドナー分子を組み込んだドナー直交型シクロファンを合成したところ、ドナーによる弱い電荷移動相互作用の存在を示唆する結果を得た（図2）。

このことは、 σ 部の剛直構造にドナー(D)、光増感前駆体(preS)、アクセプター(A)を三次元的に配置した D-preS、A-preS 系を構築すれば、合成の困難、不安定性が克服でき、逆電子移動が抑制された新しいタイプの分子フォトダイオードとなる可能性を示している。

2. 研究の目的

本研究では、剛直な基本構造シクロファンにドナー(D)、光増感前駆体(preS)、アクセプター(A)を三次元的に配置した基本ユニットである D-preS、A-preS 系 pre-分子フォトダイオードを開発し、ポリピリジン金属錯体化により光増感部(S)が構築可能な D-S-A 三元系分子フォトダイオードデバイスを創出することを目的としている。

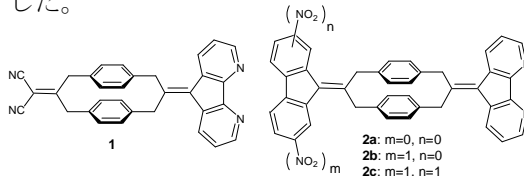
ポリピリジン金属錯体における光誘起電子移動・光誘起による分子内電荷分離系・電導性制御の発現の有無を調べ、直交した異種の π -電子系間での物性チューニングの可能性についても探る。

3. 研究の方法

(1) rigid 構造を有する D-preS、A-preS 系 pre-分子フォトダイオード

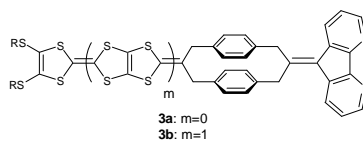
① rigid 構造を有する A-preS 系 pre-分子フォトダイオード

D-S-A三元系分子フォトダイオードの前駆体である pre-分子フォトダイオードとして、剛直な分子構造の核になる [3.3] パラシクロファンに preS 部としてピリジン環を二つ有する 4, 5-ジアザフルオレン、アクセプターとしてジシアノキノジメタン又はより強いアクセプター性を示し、ニトロ基の数によってアクセプター性を調整できるニトロフルオレンを組み込んだ A-preS 系 pre-分子フォトダイオード (1, 2) を設計した。



② rigid 構造を有する D-preS 系 pre-分子フォトダイオード

preS 部として 4, 5-ジアザフルオレン、ドナーとして 1,3-ジチオール環 (DT)、1,3-ジチオール-2-イリデン-[4,5-d]-テトラチアフルバレン (DT-TTF) を導入した D-preS 系の各直交型シクロファン分子 (3) を設計した。1-3の前駆体の基礎物性評価を、分光蛍光光度計、紫外可視分光光度計を用いて測定し、直交した異種の π -電子系間の相互作用と基礎物性との相関を明らかにし、その妥当性を検討した。



(2) 光増感部であるポリピリジン金属錯体形成による D-S-A 三元系分子

合成した 4, 5-ジアザフルオレン骨格を有する分子を配位子としたポリピリジンルテニウム金属錯体を合成し、D-S-A三元系分子フォトダイオードのための基礎的なデータ収集を行い、電気化学的物性、光誘起電子移動挙動と分子構造との相関を検討した。

4. 研究成果

(1) rigid 構造を有する D-preS、A-preS 系 pre-分子フォトダイオード

① rigid構造を有する A-preS 系 pre-分子フォトダイオード

シクロファン架橋部に1つのアクセプターを導入した A-preS 系の鍵中間体であるアクセプター直交型シクロファンとして、マロノニトリルを縮合した **1** の鍵中間体である DCN直交型シクロファン (**4**) を一段階で、フルオレンを縮合した **2 a** の鍵中間体である FL直交型シクロファン (**5**) を、[3,3]パラシクロファン及びフルオレン誘導体から三段階で得た。

② rigid構造を有する D-preS 系 pre-分子フォトダイオード

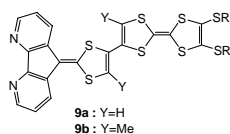
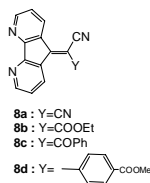
シクロファン架橋部に1つのドナーを導入した D-preS 系鍵中間体であるドナー直交型シクロファンとして、1,3-ジチオール環 (DT)、1,3-ジチオール-2-イリデン-[4,5-d]-テトラチアフルバレン (DT-TTF) を導入した DT 直交型シクロファン (**6**) と DT-TTF 直交型シクロファン (**7**) を、DT 及びテトラチアペンタレン誘導体から五あるいは四段階で合成した。

合成した A-preS 系鍵中間体 **4** 及び D-preS 系鍵中間体 **6** と 4, 5-ジアザフルオレンの9位を化学修飾した 4, 5-ジアザフルオレン誘導体との縮合反応やカップリング反応を種々検討したが、目的とする A-preS 系 (**1**) 及び D-preS 系 pre-分子フォトダイオード (**3a**) を合成するには至らなかった。

紫外可視吸収スペクトル測定により、A-preS 系鍵中間体 **4** 及び D-preS 系鍵中間体であるドナー直交型シクロファン (**6**, **7**) において、シクロファンベンゼン環と直交したアクセプターあるいはドナー部位の π -電子系間に弱い電荷相互作用の存在が示唆された。このことは、これらの鍵中間体に光増感前駆体 (pre S) を組み込み D-S-A 三元系が構築できれば、光増感部 (S) を中心とした光誘起電子移動がドナー部、アクセプター部に起こる可能性を示している。

③ 二次元 D-preS 系及び A-preS 系分子

そこで、D-S-A 三元系分子フォトダイオードのための基礎的なデータ収集が可能なドナー (D)、光増感前駆体 (pre S)、アクセプター (A) を非共平面 (直交) あるいは共平面に二次元的に配置した二次元 A-preS 系 (**8**) 及び D-preS 系分子 (**9**) を分子設計し、ポリピリジン金属錯体形成によってドナー (D)、光増感前駆体 (pre S)、アクセプター (A) を三次元的に配置した D-S-A 三元分子系を構築することにした。



8 は 4, 5-ジアザフルオレン-9-オンと活性メチレン化合物とのマイクロ波照射法によって合成した。**8 a** の電解可視吸収スペクトル測定により、ラジカル状態形成に基づく色調の変化 (黄→赤) と良好な可逆性が観測され、エレクトロクロミズムを示し、また分子内電荷移動相互作用の存在が明らかになった。

9 は DT 誘導体から三段階で合成した。**9 a** 及び **9 b** の分子軌道法計算結果 (DFT 法: RB3LYP/6-31+G(d)) 及び紫外可視吸収スペクトル測定により、**9 a** では 4, 5-ジアザフルオレン部位とドナー部位が共平面上に、**9 b** では非平面上 (直交) に配置された構造が安定構造であることが示唆された。

(2) 光増感部であるポリピリジン金属錯体形成による D-S-A 三元系分子

二次元 A-preS 系 (**8 a**) とのポリピリジンルテニウム錯体 ((bpy)₂**8 a** Ru(II): **1 0**) 及び二次元 D-preS 系分子 (**9**) とのポリピリジンルテニウム錯体 ((bpy)₂**9 a** Ru(II): **1 1**, (bpy)₂**9 b** Ru(II): **1 2**) を合成し、D-S-A 三元系分子フォトダイオードのための基礎的な物性測定を行った。

ルテニウム錯体 (**1 0**, **1 1**, **1 2**) 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り検討したところ、整流性発現に必要なレベルにドナー、Ru(II)、アクセプターのエネルギー準位が位置し、また **1 0** の Ru(II)/Ru(III) の酸化還元電位は、基準となるルテニウム錯体 (bpy)₃Ru(II) よりも正電位シフトし、**1 1** においては負電位シフトした。このことは、二次元 A-preS 系と二次元 D-preS 系を組み込んだ D-S-A 三元系ルテニウム錯体では、Ru(II)/Ru(III) の酸化還元電位制御がアクセプターとドナーによって可能であることを間接的に示唆している。

本研究では、当初の目的である rigid 構造を有する D-preS, A-preS 系 pre-分子フォトダイオードの合成には、残念ながら達成することができなかったが、その鍵中間体であるアクセプター直交型シクロファンとドナー直交型シクロファンまでの合成に成功した。

今後、当初目的とした rigid 構造を有する D-preS, A-preS 系 pre-分子フォトダイオードの合成には、光増感前駆体 (pre S) である 4, 5-ジアザフルオレンとアクセプター直交型シクロファンあるいはドナー直交型シクロファンの架橋部との間にスペーサーを導入した分子設計と合成経路が検討課題となる。

今回検討を加えた二次元 A-preS 系分子及び二次元 D-preS 系分子を配位子としたポリピリジンルテニウム錯体における本研究の成果は、ルテニウム金属錯体形成による新規な D-S-A 三元系分子フォトダイオードの構築を可能とする設計指針を与えるものと期待される。

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 3 件)

- ① M. Shiotsuka, N. Ni shi ko, Y. Tsuji, N. Kitamura, S. Onaka, K. Sako, Synthesis and photophysical properties of luminescent mononuclear and dinuclear gold(I) complexes with ethynyl-substituted phenanthrolines, Transition Metal Chemistry, 査読有、35 巻、2010、129-135
- ② H. Takemura, M. Kaneko, K. Sako, T. Iwanaga, The intramolecular C-F---H hydrogen bond of 2-fluorophenyl - diphenylmethanol, New Journal of Chemistry, 査読有、33 巻、2009、2004-2006
- ③ K. Ono, K. Tsukamoto, R. Hosokawa, M. Kato, M. Suganuna, M. Tomura, K. Sako, K. Taga, K. Saito, A Linear Chain of Water Molecules Accommodated in a Macrocylic Nanotube Channel, Nano Letters, 査読有、9 巻、2008、122-125

[学会発表] (計 12 件)

- ① 迫克也、笈俊昭、奥治之、塩塚理仁、立光斉、クラウンエーテル部位を有する新規な金属配位型 DT ドナー分子の合成、日本化学会第 91 春季年会、2011 年 3 月 27 日、横浜
- ② 江間小百合、迫克也、武村裕之、塩塚理仁、安藤文雄、立光斉、4, 5-ジアザフルオレン骨格を有する金属配位型 TTF ドナー分子の合成と性質、第 4 回有機 π 電子系シンポジウム、2010 年 11 月 19 日、明石
- ③ 江間小百合、迫克也、武村裕之、塩塚理仁、安藤文雄、立光斉、4, 5-ジアザフルオレン骨格を有する金属配位型 TTF ドナー分子の合成、第 21 回基礎有機化学討論会、2010 年 9 月 10 日、名古屋
- ④ 迫克也、小柳英之、塩塚理仁、立光斉、ハロゲン化テトラペンタレン系ドナー分子の合成及び性質、第 21 回基礎有機化学討論会、2010 年 9 月 11 日、名古屋
- ⑤ Katsuya Sako、Hi roaki Oda、Tomoya Hasegawa、Mi tsuhiro Ito、Teruo Shi nmyozu、Hi royuki Takemura、Mi chi to Shi otsuka、Hi toshi Tatemi tsu、Synthesis and Properties of novel Donor-Acceptor Systems: Orthogonalized TTF-Cycl ophanes、International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals

2010、2010 年 7 月 5 日、京都

- ⑥ 迫克也、麦島靖史、武村裕之、渡辺源規、新名主輝男、塩塚理仁、立光斉、新規なジアザフルオレン骨格を有する金属配位型アクセプター分子の合成と性質(2)、日本化学会第 90 春季年会、2010 年 3 月 27 日、東大阪
- ⑦ 迫克也、麦島靖史、武村裕之、渡辺源規、新名主輝男、塩塚理仁、立光斉、新規なジアザフルオレン骨格を有する金属配位型アクセプター分子の合成と性質、第 3 回有機 π 電子系シンポジウム、2009 年 12 月 4 日、別府
- ⑧ 織田浩彰、迫克也、武村裕之、渡辺源規、新名主輝男、塩塚理仁、立光斉、ドナー・アクセプター系を組み込んだ直交型シクロファンの合成と性質(3)、第 3 回有機 π 電子系シンポジウム、2009 年 12 月 4 日、別府
- ⑨ 迫克也、中西萌、瀨瀬敦美、武藤梨沙、塩塚理仁、立光斉、1, 3-ジチオール-2-イリデン-ジアザフルオレン誘導体を配位子とするルテニウム錯体の合成と性質、第 20 回基礎有機化学討論会、2009 年 9 月 30 日、桐生
- ⑩ 迫克也、麦島靖史、武村裕之、渡辺源規、新名主輝男、塩塚理仁、立光斉、新規なジアザフルオレン骨格を有する金属配位型アクセプター分子の合成、第 20 回基礎有機化学討論会、2009 年 9 月 30 日、桐生
- ⑪ 迫克也、佐々木康輔、間瀬敬治、加藤洋介、織田浩彰、長谷川智也、伊藤光宏、新名主輝男、武村裕之、立光斉、ドナー・アクセプター系を組みこんだ直交型 TTF シクロファンの合成と性質(2)、第 2 回有機 π 電子系シンポジウム、2008 年 12 月 5 日、宮島
- ⑫ 迫克也、佐々木康輔、間瀬敬治、加藤洋介、織田浩彰、長谷川智也、伊藤光宏、新名主輝男、武村裕之、立光斉、ドナー・アクセプター系を組み込んだ直交型 TTF シクロファンの合成と性質、第 19 回基礎有機化学討論会、2008 年 10 月 5 日、大阪

[その他]

ホームページ等

<http://chem.web.nitech.ac.jp/> 作成中

6. 研究組織

(1) 研究代表者

迫克也 (SAKO KATSUYA)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・

准教授

研究者番号：90235234

(2)研究分担者 該当なし

(3)連携研究者

新名主 輝男 (SHINMYOZU TERUO)

九州大学・先導物質化学研究所・教授

研究者番号：90037292

山路 稔 (YAMAJI MINORU)

群馬大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：20220361