

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 22 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550051

研究課題名(和文) 新規な電子移動制御能を有する三次元分子フォトダイオード素子の創製

研究課題名(英文) Synthesis of Three-Dimensionally Synthesis of Three-Dimensionally Molecular Photodiode Devices with Electron Transfer Control Function

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) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：剛直な基本構造(B)にドナー(D)、光増感部(P)、アクセプター(A)を三次元的に配置した新規な電子移動制御機能を有するD-B(P)-A三元系分子フォトダイオードの創製を目的とし、光増感部を組み込んだシクロファンにアクセプターあるいはドナーを導入したA-B(P)-A及びD-B(P)-D三元系分子を分子設計合成した。それらの電子スペクトル、発光スペクトル、サイクリックボルタンメトリ法、分子軌道計算から、光増感部とドナー間あるいはアクセプター間での電子的相互作用を明らかにし、光増感部の光励起状態下における光増感部とドナー間あるいはアクセプター間の分子内電子移動過程の存在を示唆することができた。

研究成果の概要(英文)：We designed new donor-acceptor-cyclophane triad systems that show new functions such as photoinduced electron transfer. We synthesized orthogonalized DT-cyclophanes linked with a 1,3-dithiol-2-ylidene (DT) moiety as a donor unit and bromine substitutes (Br) as a weak acceptor and induced group to pyrene or HBC as photoinduced electron transfer unit. Furthermore, we synthesized new DT-pyrene-[3.3]paracyclophanes with pyrene and DT moieties, and DCN-pyrene-[3.3]paracyclophanes with pyrene and dicyano ethylidene(DCN) moieties. We also obtained good evidence that orthogonalized DT-pyrene-[3.3]paracyclophanes and DCN-pyrene-[3.3]paracyclophanes are the unique examples of triad systems with weak intramolecular charge transfer properties by electronic spectra, cyclic voltammograms, and emission spectra.

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：分子ダイオード 分子素子 シクロファン 分子内電荷移動 光誘起電子移動 ピレン 1分子科学
分子性導体

1. 研究開始当初の背景

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。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)を結合で架橋した分子D-Aを電極間に配列させると整流器として機能するというモデルである。これまでに国内外の研究者が、様々な分子素子開発を行っているが、TTF-A系では合成の困難、不安定性等から上記整流素子実現には至っていない。アラバマ大のMetzgerらは、ピレン(D)-ペリレンジイミド(A)の単分子膜系において整流特性を報告しているが、単分子での整流性は未だ報告されていない。

2. 研究の目的

本研究では、このような分子エレクトロニクスセットの一つとして、化学的修飾が容易でしかもベンゼン環よりも高いドナー性を有するテトラチアフルバレン(TTF)をシクロファンベンゼン環と直交した立体的配置に組み込んだTTF直交型シクロファン分子素子を分子設計し、直交した異種の電子系間での電子移動が可能で、直交した異種の電子系による電子移動制御や分子配列制御が可能となるこれまでに例を見ない独創的な直交した電子系分子エレクトロニクス素子を開発することを目的としている。

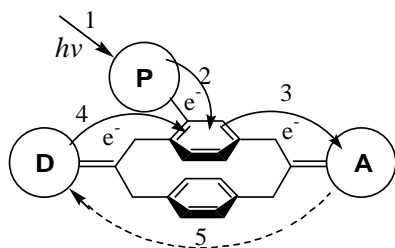


図1 電子移動制御機能を組み込んだD-B(P)-A三元系単分子フォトダイオードの概念図

D: ドナー,
P: 光誘起電子移動制御部位(光増感部),
A: アクセプター
1: 光誘起 2: 電子移動(注入)
3, 4: 電子移動 5: 逆電子移動

本研究では、剛直な基本構造(B)にドナー(D)、光増感部(P)、アクセプター(A)を三次元的に配置した新規な電子移動制御機能を有するD-B(P)-A三元系分子フォトダイオードの創製を目的とした(図1)。

3. 研究の方法

ドナーである1,3-dithiol-2-ylidene(DT)又は1,3-dithiol-2-yliden-[4,5-d]-tetrathiafulvalene(DT-TTF)を[3.3]パラシクロファンの架橋鎖部分に組み込んだ2つの異なる共役系が直交した三次元的な電子系を有するシクロファンを基本骨格とする。具体的にはシクロファンベンゼン環等の電子系を有機的に結びつけるために、DT又はDT-TTFが直交したシクロファンに、置換官能基として臭素を導入した後、グラフェンの部分構造である縮合多環系の一つとしてピレンに置換し、三次元的な電子系を有するDT-pyreneあるいはDT-TTF-pyrene直交型シクロファンを合成する。光増感部を組み込んだシクロファンの架橋鎖にアクセプターあるいはドナーを導入したA-B(P)-A及びD-B(P)-D三元系分子を分子設計合成した後、更にD-B(P)-A三元系分子フォトダイオードの合成を検討した。

A-B(P)-A、D-B(P)-D三元系分子の電子スペクトル、電解吸収スペクトル、発光スペクトル、サイクリックボルタムメトリ法、分子軌道計算から、同一シクロファン内でのDTドナー部位と直交しているシクロファンベンゼン、ピレン間の電子的相互作用、電子系が直交した環境下での分子配列による伝導性の効率、電子系の次元性と分子配列制御、電子系の次元性が拡大した分子システムでの新電子相発現の可能性、光増感部の光励起状態下での光増感部とドナー間あるいはアクセプター間の分子内電子移動過程などについての物性評価を行った。

4. 研究成果

ドナーやアクセプターユニットを導入するのに重要な母骨格であるDT直交型シクロファン(1)のベンゼン環に臭素を導入したプロモ置換DT[3.3]パラシクロファン(2)を合成した後、菌頭反応を用いて臭素をピレンに置換したD-B(P)-D三元系であるピレン置換DT直交型[3.3]パラシクロファン(3)の合成を試みたが、DTドナーによる立体障害のためか菌頭反応によるピレンの導入反応は進行しなかった。

そこで、母骨格のプロモ[3.3]パラシクロファンにピレンを導入した後に、DTドナーをWittig-Horner反応によって、D-B(P)-D三元

系ピレン置換 DT 直交型[3.3]パラシクロファン(3)の合成に成功した。また Knoevenagel 反応により **A-B(P)-A** 三元系ピレン置換 DCN 直交型[3.3]パラシクロファン(4)の合成にも成功した(図2)。

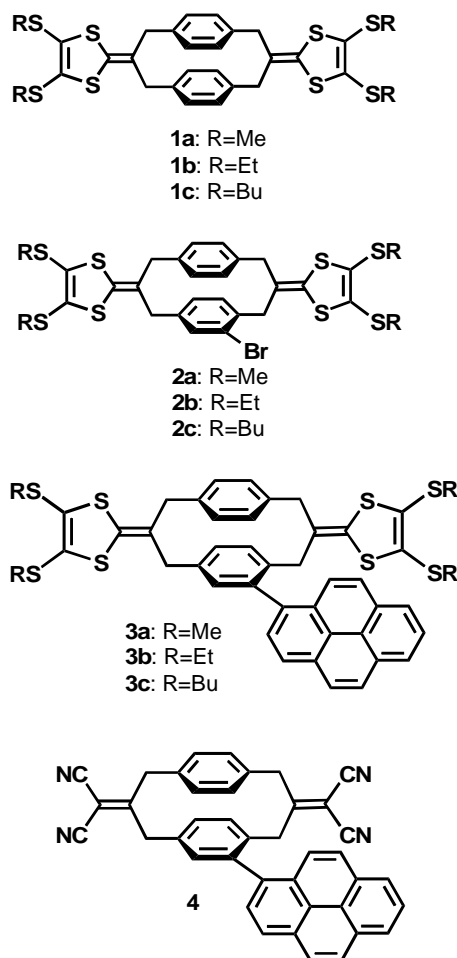


図2 DT直交型[3.3]パラシクロファン及びDCN直交型[3.3]パラシクロファン

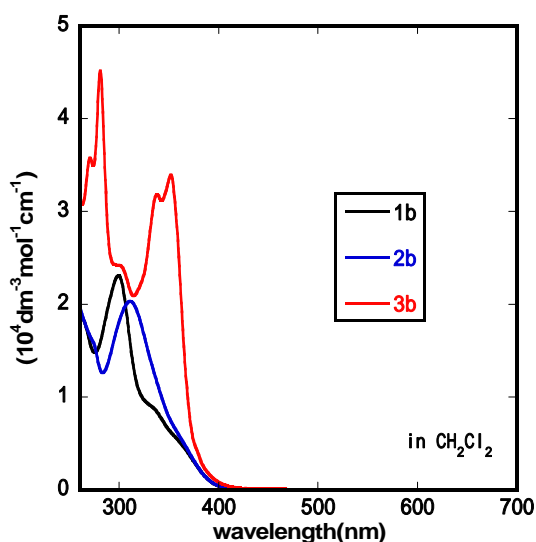


図3 DT直交型シクロファン1b, 2b, 3bのUV-VISスペクトル

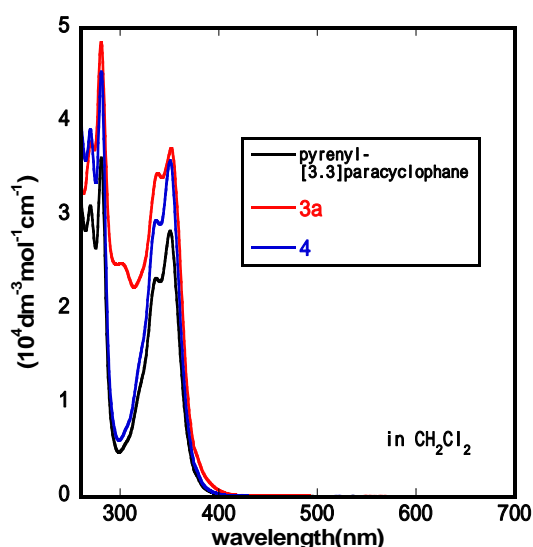


図4 ピレンDT直交型シクロファン3a, ピレンDCN直交型シクロファン4のUV-VISスペクトル

シクロファンに組み込んだ置換基の電子的影響を調べるために、UV-VIS 測定を行ったところ、1に比べて2では、分子内電荷移動吸収帯(ICT)が20nm長波長シフトしており、**D-B(P)-D**三元系分子(3)では、50nm以上長波長シフトし420-570nmに弱いブロードな吸収帯が観測された(図3)。またアクセプター-dicyanoethylidene(DCN)を導入した**A-B(P)-A**三元系分子(4)においても、比較化合物では観測されなかった450-500nmにブロードな弱い吸収帯が観測された(図4)。これらの分子内電荷移動吸収帯(ICT)の観測結果は、DTドナーとシクロファンベンゼン・ピレン間あるいはピレンとジシアノエチリデン間に分子内の電子的相互作用(電荷移動、空間を介した共役)が存在することを示唆している。

1, 2, 3及び4の酸化還元挙動をCV法により測定したところ、シクロファンベンゼンに置換基が有しない1では三段階の酸化還元過程(1b: +0.36, +0.78, +1.33V)、シクロファンベンゼンに臭素置換基を有する2bでは三段階の酸化還元過程(2b: +0.40, +0.83, +1.28V)、またシクロファンベンゼンにピレン置換基を有する**D-B(P)-D**三元系分子3bでは五段階の酸化還元過程(3b: +0.26, +0.33, +0.76, +0.92, +1.35V, in CH_2Cl_2 , 0.1M Bu_4NPF_6 , V vs. Fc/Fc^+ , Pt electrode, 25 $^\circ\text{C}$, scan rate 100mV/s)が観測された(図5)。

2bでは弱いアクセプターである臭素による電子吸引性により、1に比べて第一及び第二酸化電位がそれぞれ40mV, 50mV高電位側へシフトした。3bではドナーとしてのピレンの影響により、DTドナーのラジカルカチオンが生成する酸化過程において、二つに分裂した酸化過程が観測され、1に比べて第一、

第二及び第三酸化電位がそれぞれ 100mV, 30mV, 20mV 負電位側へシフトした。またアクセプター-dicyanoethylidene(DCN)を導入した **A-B(P)-A** 三元系分子 (**4**) においても、ピレンの酸化電位は、[3.3]パラシクロファンベンゼン環にピレンを導入した比較化合物のピレンの酸化電位よりも 50mV 高電位側にシフトした。

これらの観測された DT ドナー及びピレンの酸化過程・酸化電位の結果から、シクロファンベンゼン上のピレンや臭素のような電子供与・吸引性置換基によって、DT ドナーのドナー性を制御できることが明らかになった。つまり、シクロファンベンゼンにドナー又はアクセプターを導入する DT 直交型シクロファンの電子構造修飾により、分子内の電子移動制御が可能であることがわかった。

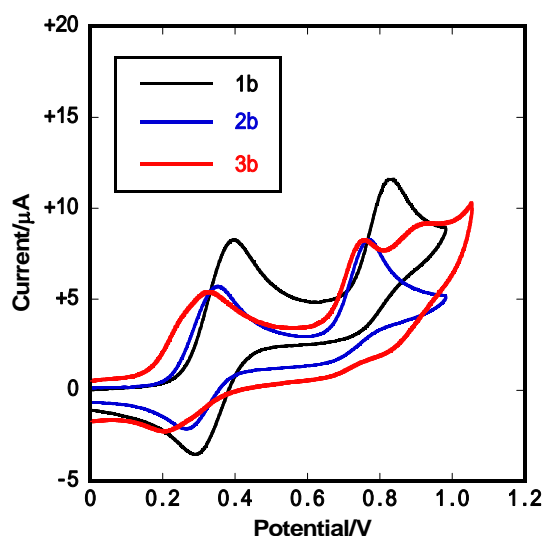


図5 DT直交型シクロファン1b, 2b, 3bのサイクリックボルタムグラム

Measured in CH_2Cl_2 , 0.1M Bu_4NPF_6 , V vs. Fc/Fc^+ , Pt electrode, 25 °C, scan rate 100mV/s.

ラジカルカチオン、カチオン状態の DT ドナーとピレンあるいはシクロファンベンゼンとの電子的相互作用を調べるために、電解吸収スペクトル測定を行った (図6)。印加電圧を正側に加えるにつれて、DT ドナーがラジカルカチオン、ジカチオンへと変化し、280nm、340nm、350nm 付近の吸収強度は減少した。420nm 付近に現れた新たな吸収帯は DT ドナーで生じたラジカルカチオンの吸収帯に起因し、620 - 800nm 付近に現れた新たな吸収帯は DT ラジカルカチオンとシクロファンベンゼン、820 - 1100nm 付近に現れた新たな吸収帯は DT ラジカルカチオンとピレン間の電子的相互作用によるものと考えている。第三酸化及び第四酸化状態では、分子全体で見るとテトラカチオン及びペンタカチオンになっており、反応活性となるために、**3a** の分子構造が変化したために、1000 - 1100nm 付近に新しい吸収帯が現れたと考

えている。現在これらの詳細については検討している。

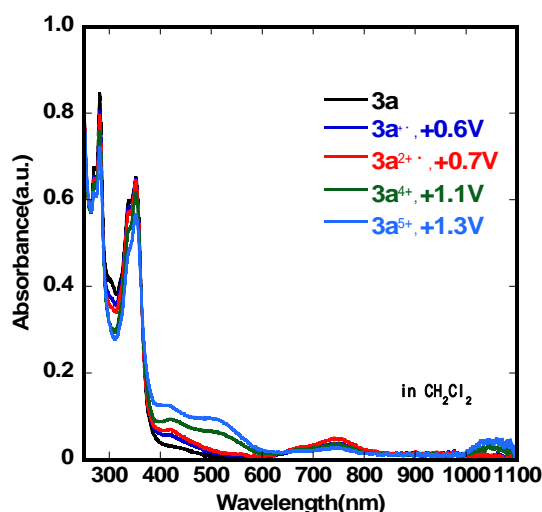


図6 3aの電解吸収スペクトル

更に、光増感部の光励起状態下における分子内電子移動挙動について調べるために、**D-B(P)-D** 及び **A-B(P)-A** 三元系分子の発光スペクトルを測定したところ、**D-B(P)-D** 及び **A-B(P)-A** 三元系分子ともにピレンに起因する発光がほぼ消光した (図7)。このことは、ピレンをシクロファンベンゼンに組み込んだ **D-B(P)-D** 及び **A-B(P)-A** 三元系分子では、ピレンの光励起状態下におけるピレンとドナー、ピレンとアクセプター間での分子内電子移動過程の存在を推定できる興味深い結果を示している。

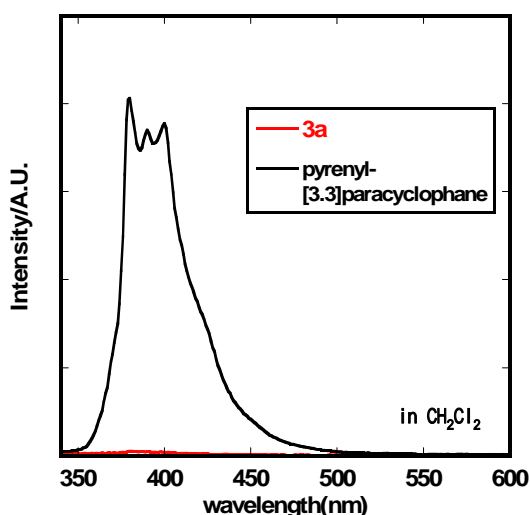


図7 ピレンDT直交型シクロファン3a及びピレン[3.3]パラシクロファンの発光スペクトル

今回の研究で、申請者は、**D-B(P)-A** 三元系分子の合成には至らなかったものの、**D-B(P)-D** 及び **A-B(P)-A** 三元系分子の合成に成功し、光増感部であるピレンとシクロファン架橋鎖を導入したドナー及びアクセプタ

一間の電子的相互作用が存在することを明らかにした。更に、光増感部であるピレンの光励起状態下における光増感部とドナーあるいはアクセプター間における分子内電子移動過程の存在（分子内光誘起電子移動過程）を示唆することができたと考えている。今回合成した**D-B(P)-D**及び**A-B(P)-A**三元系分子は、分子フォトダイオードの重要な基本物性を満たしており、今後、ドナー・アクセプター、光増感部の選定、シクロファンスペーサーの検討を行い、光増感部の光励起状態下における効率的な電子移動系を有する分子システムを構築したい。

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)

K. Sako, Y. Mugishima, T. Iwanaga, S. Toyota, H. Takemura, M. Watanabe, T. Shinmyozu, M. Shiotsuka, H. Tatemitsu, Synthesis and redox properties of π -conjugated 4,5-diazafluorene derivatives incorporating 9-cyanomethylene moiety as an electron acceptor, Tetrahedron Letters, 査読有, 52 巻, 2011, 5865-8568.

M. Shiotsuka, H. Kondo, T. Inomata, K. Sako, H. Masuda, Electrochemical and Photophysical Study in Solution and on Ruthenium(II) Polypyridyl Complexes Containing Thiophenylethynyl phenanthrolines Self-assembled on Gold Surfaces, Chemistry Letters, 査読有, 41 巻, 2012, 1417-1419.

K. Sako, T. Kakehi, S. Nakano, H. Oku, X.-F. Shen, T. Iwanaga, M. Yoshikawa, K. Sugahara, S. Toyota, H. Takemura, T. Shinmyozu, M. Shiotsuka, H. Tatemitsu, Synthesis and properties of novel crown ether-annelated 4',5-diaza-9-(1,3-dithiole-2-ylidene)-fluorenes and their ruthenium(II) complexes, Tetrahedron Letters, 査読有, 55 巻, 2014, 749-752.

〔学会発表〕(計16件)

迫克也, 筧俊昭, 奥治之, 岩永哲夫, 豊田真司, 新名主輝男, 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 ドナー分子の合成と性質, 第 22 回基礎有機化学討論会, 2011 年 9 月 21 日, つくば

中野克哉, 新名主輝男, 塩塚理仁, 迫克

也, 1,3-ジチオールドナーを組み込んだプロモ[3.3]パラシクロファンの合成と性質, 第 5 回有機電子系シンポジウム, 2011 年 11 月 25 日, 大阪

千賀健三, 新名主輝男, 塩塚理仁, 迫克也, 1,3-ジチオールドナーを組み込んだ[3.3]メタシクロファン及び[3.3.3](1,3,5)シクロファンの合成, 第 5 回有機電子系シンポジウム, 2011 年 11 月 25 日, 大阪

迫克也, 江間小百合, 加藤麻美, 新名主輝男, 岩永哲夫, 豊田真司, 武村裕之, 塩塚理仁, 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(1), 日本化学会第 92 春季年会, 2012 年 3 月 26 日, 横浜

中野克哉, 岩永哲夫, 豊田真司, 新名主輝男, 塩塚理仁, 迫克也, 新規な 1,3-ジチオール直交型プロモ[3.3]パラシクロファンの合成と性質第 23 回基礎有機化学討論会, 2012 年 9 月 19 日, 京都

千賀健三, 岩永哲夫, 豊田真司, 新名主輝男, 塩塚理仁, 迫克也, 新規な三次元 1,3-ジチオール直交型シクロファンの合成と性質, 第 23 回基礎有機化学討論会, 2012 年 9 月 20 日, 京都

千賀健三, 岩永哲夫, 豊田真司, 新名主輝男, 塩塚理仁, 迫克也, 1,3-ジチオールドナーを組み込んだ[3.3.3](1,3,5)シクロファンの合成と性質, 第 43 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2012 年 11 月 10 日, 名古屋

中野克哉, 岩永哲夫, 豊田真司, 新名主輝男, 塩塚理仁, 迫克也, 1,3-ジチオールドナーを組み込んだピレニル[3.3]パラシクロファンの合成, 第 43 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2012 年 11 月 11 日, 名古屋

鵜飼達也, 塩塚理仁, 迫克也, フェニルエチニルテトラチアフルバレンの合成と性質, 第 43 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2012 年 11 月 11 日, 名古屋

迫克也, 鵜飼達也, 塩塚理仁, TTF を組み込んだヘキサベンゾコロネン前駆体の合成, 第 6 回有機電子系シンポジウム, 2012 年 12 月 14 日, 松山

Keisuke Tao, Katsuya Sako, Kenta Goto, Teruo Shinmyozu, Synthesis and Electronic Properties of Ethynyl-substituted Pyromellitic

Diimide-based Macrocycles as Structural Units of Molecular Tube, 15th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, 2013年7月30日, Taipei

Katsuya Sako, Kohji Nakamura, Tetsuo Iwanaga, Shinji Toyota, Teruo Shinmyozu, Michito Shiotsuka, Synthesis and Properties of Bis(1,3-dithiole-2-ylidene)[3.3]meta cyclophane Systems, 15th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, 2013年8月1日, Taipei

中村光児, 千賀健三, 岩永哲夫, 豊田真司, 新名主輝男, 武村裕之, 塩塚理仁, 迫克也 新規な二元系 DT 直交型[3.3]メタシクロファン系の合成と性質, 第24回基礎有機化学討論会, 2013年9月6日, 東京

堀旭宏, 中野克哉, 岩永哲夫, 豊田真司, 新名主輝男, 武村裕之, 塩塚理仁, 迫克也, 1,3-ジチオールドナーを組み込んだハロゲン[3.3]パラシクロファンの合成と性質, 第44回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2013年11月3日, 浜松

迫克也, 中野翔太, 箕俊昭, 岩永哲夫, 豊田真司, 新名主輝男, 武村裕之, 塩塚理仁, クラウンエーテルを縮環した1,3-ジチオール-2-イリデン-4,5-ジアザフルオレン-ルテニウム(II)錯体の合成と性質, 第7回有機電位系シンポジウム, 2013年12月13日, 高崎

中村光児, 千賀健三, 岩永哲夫, 豊田真司, 新名主輝男, 武村裕之, 塩塚理仁, 迫克也, 新規な1,3-ジチオール直交型プロモ[3.3]メタシクロファンの合成と性質, 日本化学会第94春季年会, 2014年3月28日, 名古屋

〔その他〕

ホームページ等

<http://chem.web.nitech.ac.jp/>

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

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

木口 学 (KIGUCHI MANABU)
東京工業大学・大学院理工学研究科・
准教授
研究者番号：70313020