

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 13 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25810050

研究課題名(和文) PCET反応を動作原理とする新規自己組織化有機薄膜半導体の開発

研究課題名(英文) Development of

研究代表者

平尾 泰一 (Hirao, Yasukazu)

大阪大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：50506392

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題は、フェノール・フェノキシル間の水素結合において発現すると予想されるプロトン共役電子移動(PCET)反応を固体中における電子伝達の動作原理へと応用することを目指したものである。そのためにはPCET反応活性となるユニット同士を固体中に並べて、それらを相互作用させる必要がある。そこで水素結合とスタックを組み合わせて低分子を一次元鎖状に並べたもの、また二つの水素結合部位をもつ分子を合成してそれを繋ぎ合わせて一次元鎖構造としたものの二種類を合成した。前者からは水素結合部においてプロトンと電子の交換が観測され、それらが固体全体にわたり発現していることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：This project was focused on the proton coupled electron transfer (PCET) at the hydrogen bond between phenol and phenoxy radical to apply to a novel electron transfer mechanism at solid state. We tried to aggregate PCET active units and interact each other to construct a network structure. By combining hydrogen bonds with pi-pi stacks, or by the linkage of molecules having two hydrogen-bonding sites, two types of one-dimensional chain structures were successfully obtained. One of the chains gave a proton and an electron exchange at the hydrogen bond, and it can be widely found in solid.

研究分野：構造有機化学

キーワード：プロトン共役電子移動 有機ラジカル 水素結合 結晶構造 パイ共役系

1. 研究開始当初の背景

現在、有機薄膜半導体、太陽電池等の分子性デバイスを用途とする低分子の開発研究では、分子をいかに組織化させて秩序だった構造を作るかが重要な課題となっている。こうした中で分子の集積化構造として電荷移動効率の良いスタック構造が望ましいと考えられている。スタック構造の形成を自己組織化によって促す方法として、パイ共役系を拡張することによる - 相互作用の増加を利用することが知られている。ただ、静電力、分散力、電荷移動力等の様々な相互作用が分子間に働くなか、比較的弱い相互作用である - 相互作用を支配的としたスタック構造を固体中に選択的に形成させることは困難と考えられている。また、分子性材料の汎用性を高めるためには結晶相以外の液晶相やアモルファス相においても電子伝達が可能な仕組みを開発することが求められている。

2. 研究の目的

本研究では従来のスタック構造における電子伝達とは異なる新たな電子伝達機構を開発するべく、水素結合構造におけるプロトン共役電子移動(PCET)に着目した。このPCETの反応機構は生体内の電子伝達や物質変換において重要な役割を果たしていることが近年明らかになりつつある。また水素結合は静電力であるため比較的強い相互作用を持つことでも知られる。そのため結晶相以外においても支配的な相互作用となりえ、自己組織化を促進することが可能である。この水素結合とPCETを組み合わせることで一般的には絶縁的となる水素結合を導電パスへと利用することが可能になるはずである。そこで、本研究では固体中に電子伝達可能な水素結合ネットワーク構造を構築することを目指し、その構成単位となる分子を設計、合成することを目的とした。

3. 研究の方法

水素結合を介したプロトン共役電子移動(PCET)反応を研究するうえで、J. M. Mayer, W. T. Bordenらによるフェノール/フェノキシラジカル間の自己交換反応についての理論的研究を参考にした(*J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11142)。このモデル系では両基質が遷移状態において水素結合を形成し、二分子間でプロトンと電子を交換、つまりPCET反応が発現することが予測されている(Figure 1)。ただし、これまでのPCETに関する実験的研究は溶液中での二分子間または三分子間に限られていた。本研究では固体中での電子伝達を目指すため二分子間のPCET反応を隣の反応ペアへと伝搬させていく必要がある。そこでPCET反応活性となる水素結合ペアをスタックによって数珠つなぎに相互作用させる方法、PCET活性となるユニットを二つ有する分子を開発し、

水素結合のみでネットワーク構造を構築する方法、の二種類の方法について検討した。

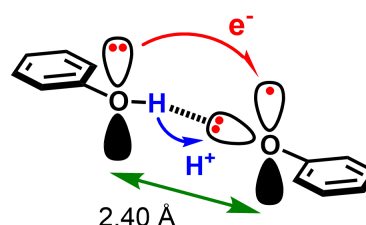
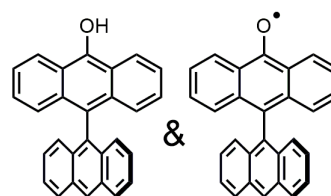
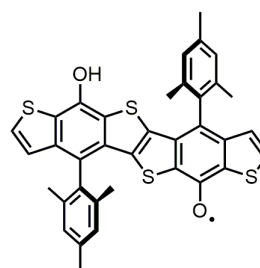


Figure 1. フェノール/フェノキシラジカル間におけるPCET反応機構の概念図

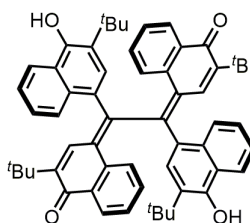
前者はスタックを併用しているためパッキング構造の制御が困難という難点を有する。そこで理論的に研究されたフェノール/フェノキシラジカルのペアよりも広い共役系をもつアンスラノール/アンスロキシラジカルペアを新たに開発し、PCET反応活性を調べたのちに活用することとした。一方、後者については水素結合のみからなるネットワーク構造を構築し、そこで二種類の電子伝達機構を利用することになる。ひとつは水素結合部の分子間PCETであり、もうひとつは分子内電子移動である。その構成分子にはPCET反応のドナーとなるアルコールユニットとアクセプターとなるラジカルユニットを併せ持つ構造が必要となり、本研究では二種類の分子を新たに設計した(BisBDTO, TetraNpEt)。それぞれの違いはユニットを繋ぐ部位にあり、磁氣的相互作用の符号が異なっている。



アンスラノール/アンスロキシラジカル



BisBDTO (モノラジカルモノオール体)



TetraNpEt (ナフトール-ナフトキシル)

合成するすべての分子の基礎的な性質を調べるために酸塩基反応、酸化還元挙動を詳しく調べた。またネットワーク構造を構築すべく、単結晶の作製を実施した。単結晶のサンプルはX線構造解析から単分子の構造のみならず高次構造についても詳しく調べることができるため他の固体状態を構築するうえで基礎となる。また赤外分光法から水素結合に関して調べた。さらにラジカルが持つ不対電子に着目して、ESR、磁化率測定から固体におけるスピン電子状態を調べ、PCET との関連を考察した。

4. 研究成果

はじめに スタックを併用したタイプについて結果を述べる。アンスラノール/アンスロキシルラジカルのペアを開発するにあたり、アンスロキシルラジカルの安定性を確保するために 10 位に高い置換基であるアンシリル基を導入した誘導体を合成した。元々アンスロキシルラジカルがもつ広い共役系による熱力学的安定化にこの立体保護による速度論的安定化が加わることでスピン中心が飛躍的に安定化し、大気中のみならず極性溶媒中でも安定に取り扱うことが可能となった。

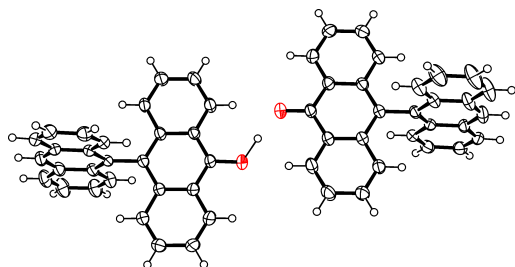


Figure 2. アンスラノール/アンスロキシルラジカルからなる水素結合錯体の X 線構造図

このアンスロキシルラジカル誘導体とその前駆体であるアンスラノールとを 1 : 1 の比で混合させて結晶化することで、両分子が水素結合した錯体を得ることができた。X線構造解析の結果、アルコール体のヒドロキシ基とラジカル体の酸素原子が向かい合った構造をとっていた (Figure 2)。この構造は前に挙げた理論的研究から予測されたものと類似していた。またアントラセン骨格がもつ広い共役平面によって隣接分子との間でダイマー構造を形成した。水素結合とスタックが組み合わさって繰り返し構造をとることで固体中には本研究が目指す一次元鎖状のネットワーク構造が見出された。

低温 (100 K) と高温 (200 K) におけるネットワークの状態の比較を結晶構造の面からと (Figure 3a, 3b, Figure 4) 差フーリエ法による水素結合部の水素原子由来の電子密度分布から調べた (Figure 5)。200 K では水素結合ペアを構成するアンスロキシルラジカルとアンスラノールの区別は構造解析からは不可能であり、両分子が平均化した構造

が観測された。また、水素結合部の水素原子由来の電子密度マップからは水素原子が二つの酸素原子間をホッピングしている状態が観測された。つまり水素結合部において PCET 反応が活性化していることが結論付けられた。

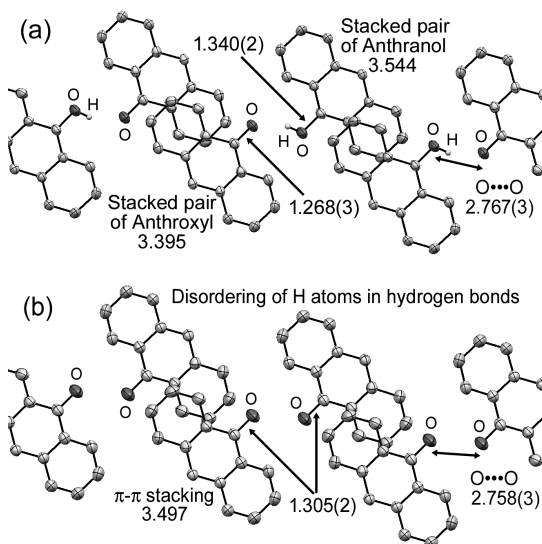


Figure 3. アンスラノール/アンスロキシルラジカル間の水素結合およびスタックによって形成した一次元鎖ネットワークの X 線構造図 (a) 100 K, (b) 200 K

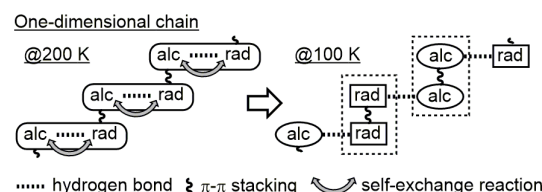


Figure 4. 一次元鎖におけるアンスラノール (alc) とアンスロキシルラジカル (rad) の配列様式の温度依存性

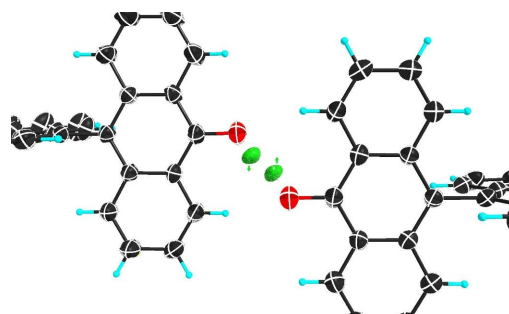


Figure 5. 差フーリエ法によるアンスラノール/アンスロキシルラジカル水素結合部における水素原子由来の電子分布図 (200 K)

ところが 100 K においては X 線構造における単位セルの変化が生じ、両分子の区別が可能となった。一次元鎖構造に注目すると、アンスロキシルラジカル同士が強く二量化したダイマー構造を形成していた。実際、磁化率測定から 125 K 付近に一次の磁気相転移が

観測され、それはラジカル体同士の反強磁性的相互作用による二量化が原因と考えられた。つまりこの二量化が引き金となって水素結合部の PCET が不活性化して、両者の区別がつくようになったと考えることができる。現在、スタック構造における電子移動の有無および PCET との運動について分光的手法によって調べている。以上のことから将来的に PCET を動作原理とする電子伝達ネットワークの構築の可能性が本研究から示唆された。

次に PCET 反応活性となるユニットを複数有する分子の開発とその集積化についての結果を報告する。新たに設計した BisBDTO は PCET 反応活性なフェノキシラジカル骨格を二つもち、それらをチオフェン環と共に縮環した平面状分子である。ちなみにスピン中心を保護するために二つのメチル基を導入している。BisBDTO は 14 ステップ、全収率 0.3% で合成できた。また BisBDTO の磁化率測定の結果、不對電子間の交換相互作用は $J = -165 \text{ K}$ であった。導電経路には分子内も含まれるため、このユニット間の相互作用の大きさと符号が導電性に与える影響を調べる必要がある。

合成したピラジカル体 BisBDTO をその前駆体であるジオール体と混ぜたところ、均一化反応が生じ、BisBDTO の一方のラジカル部位が還元されたモノラジカルモノオール体が生成した。これは溶液中において分子間の PCET 反応が起きていることを示唆する結果である。また結晶化したところ、モノラジカルモノオール体が水素結合によって一次元鎖状に連なったネットワーク構造を形成した (Figure 6)。結晶の X 線構造解析から、水素結合距離が 2.61 \AA と非常に短いものであったが、水素結合ペアを構成する二つ分子の平面同士は大きくねじれた関係であった。この結果を反映するように、水素結合部の水素原子は高温部、低温部においても一方のサイトにオーダー化した状態で観測された。温度可変 IR 測定による OH 伸縮のモニタリングからも変化は観測されなかった。つまり熱による水素結合部の PCET 反応の活性化はできなかった。水素結合部のねじれによって PCET 反応の活性化障壁が高まったことが原因として考えられる。また分子内のユニット間相互作用が弱いためにモノラジカルモノ

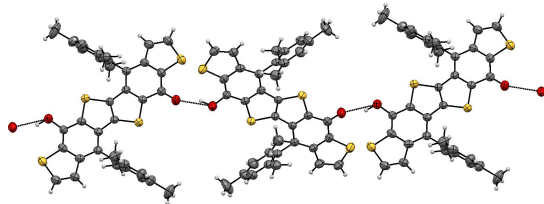


Figure 6. BisBDTO (モノラジカルモノオール体) からなる水素結合一次元鎖ネットワーク構造の X 線構造図
オールの状態が他の状態と比べて相対的に

不安定化しなかったことも要因として挙げられる。現在、光誘起による反応活性化について検討している。

最後にナフトキシラジカルを PCET 反応活性ユニットとして含む分子の合成と性質について報告する。ナフトール/ナフトキシラジカルは 共役系を拡張した結果、2 位に *tert*-Bu 基、4 位に Mesityl 基を導入することで十分な安定性を有していることが経時変化の ESR 測定からわかった。次にネットワークの構成分子として分子内にナフトールとナフトキシラジカル骨格を持つ分子 TetraNpEt を合成した。TetraNpEt では二つのナフトキシラジカル骨格を共役系で繋ぎ、閉殻構造としてのキノン構造の寄与によるスピン中心の安定化を図った。TetraNpEt は全 11 段階で合成することができた。電気化学測定からナフトール由来の酸化波、及びナフトキシラジカル由来の還元波がともに二段階で観測されたことから、ナフトールユニット間、ナフトキシラジカルユニット間のそれぞれに相互作用があることがわかった (Figure 7a)。また塩基性条件下での脱プロトン化によって生じたジアニオン状態では共役系の繋がりが変化し、同種のユニット間の相互作用は消失し、異種ユニット間つまりナフトールアニオン - ナフトキシラジカル間に相互作用が観測された (Figure 7b)。こうした分子内のユニット間の相互作用は将来的にネットワーク構造を組んだ際に重要な知見となる。現在、TetraNpEt の結晶化を試みており、粉末状態ではあるが IR 測定から OH 伸縮振動にあたる

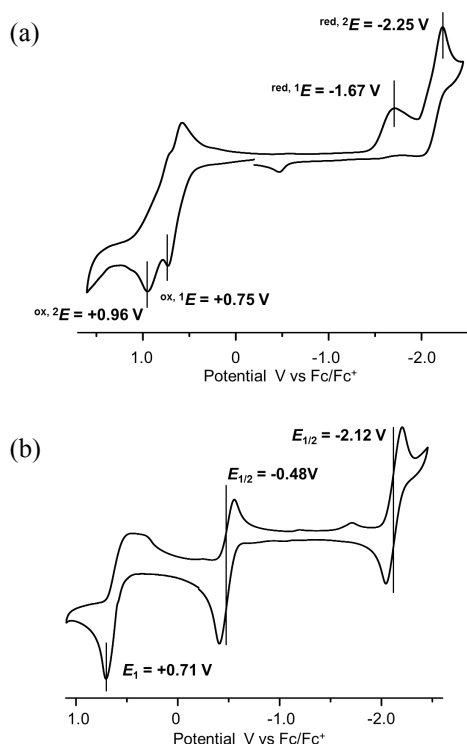


Figure 7. 塩化メチレン溶液中における TetraNpEt の酸化還元挙動 (a)中性条件下、(b)塩基性条件下 ($t\text{Bu}_4\text{NOH}$ を添加)

ピークがブロード化していた。これは固体状態において水素結合ネットワークを形成している可能性を示唆するものである。

以上、二年間の研究期間中に三種の新規分子を設計し合成した。また、理論的に予測されたフェノール/フェノキシラジカル間の水素結合における PCET 反応を実験的に再現し、それを導電機構へと応用すべく、ネットワーク構造の構築を試みた。一部の分子からはネットワーク構造の構築、および固体中における水素結合部の PCET 反応の活性化に初めて成功した。残念ながら PCET 反応の活性化に失敗した分子からも、活性化に必要な水素結合部の構造的条件、分子内におけるユニット間の相互作用との相関などの有用な知見を多数得ることができた。今後はこれらの知見を活かして新たな分子設計を実施し、本来の目的である水素結合ネットワークにおける電子伝達を達成することを目指す。

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 1件)

Yasukazu Hirao, Tohru Saito, Hiroyuki Kurata, Takashi Kubo, Isolation of a Hydrogen-Bonded Complex Based on the Anthranol/Anthroxyl Pair: Formation of a Hydrogen-Atom Self-Exchange System, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2402-2405, DOI:10.1002/anie.201410796

[学会発表](計 9件)

服部一夫, 平尾泰一, 西内智彦, 久保孝史, 複数のプロトン共役電子移動中心を有する分子の開発と集積化, 日本化学会第 95 春季年会, 26-29 March, 2015, 日本大学船橋キャンパス(千葉県)

Yasukazu Hirao, Miki Marutani, Kazuki Isogai, Tomohiko Nishiuchi, Hiroyuki Kurata, Takashi Kubo, Proton-Electron Transfer in Hydrogen-Bonded Complexes of Aryloxyl Radicals and Reduced Alcohols, 8th Singapore International Chemistry Conference 2014 (SICC-8), 14-17 December, 2014, シンガポール国立大学(シンガポール)(招待講演)

Yasukazu Hirao, Miki Marutani, Kazuki Isogai, Tomohiko Nishiuchi, Takashi Kubo, Design and Synthesis of Hydrogen Atom Self-Exchange Systems, The 2nd International Symposium for Young Chemists on Stimuli-Responsive Chemical Species for the Creation of Functional, 9-10 December, 2014, 大阪大学(招待講演)

Yasukazu Hirao, Miki Marutani, Kazuki Isogai, Tomohiko Nishiuchi, Takashi Kubo, Design and Synthesis of Proton-Electron Transfer Complex between Phenols and Phenoxyl Radicals, 1st International Symposium on Interactive Materials Science Cadet Program

(iSIMSC-1), 16-19 November, 2014, ホテル阪急エキスポパーク

平尾 泰一, 丸谷 美紀, 西内 智彦, 久保孝史, 複数のナフトール/ナフトキシラジカル骨格から構成される開殻系分子の合成および物性, 第 8 回分子科学討論会, 21-24 September, 2014, 広島大学

Yasukazu Hirao, Miki Marutani, Kazuki Isogai, Tomohiko Nishiuchi, Hiroyuki Kurata, Takashi Kubo, Proton Coupled Electron Transfer in Hydrogen-Bonded Complexes Based on a Phenol/Phenoxyl Pair, The International Symposium on Reactive Intermediates and Unusual Molecules 2014 (ISRIUM2014), 1-6 April, 2014, アステールプラザ(広島市)

丸谷 美紀, 平尾 泰一, 西内 智彦, 蔵田浩之, 久保 孝史, 水素結合間電子伝達を志向した新規ナフトキシラジカルの合成, 日本化学会第 94 春季年会, 27-30 March, 2014, 名古屋大学東山キャンパス(愛知県)

丸谷 美紀, 平尾 泰一, 西内 智彦, 久保孝史, 水素結合間電子伝達を目指した新規ナフトキシラジカルの合成, 第 24 回基礎有機化学討論会, 5-7 September, 2013, 学習院大学目白キャンパス(東京都)

Yasukazu Hirao, Kazuki Isogai, Hiroyuki Kurata, Takashi Kubo, Construction and Dynamics of an Activated Complex for PCET Reaction, 15th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-15), July 28-August 2 2013, 台北市(台湾)

6. 研究組織

(1)研究代表者

平尾 泰一(HIRAO YASUKAZU)

大阪大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号: 50506392