HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Control of Various Physical Properties Using Structural Changes of Redox Active Aromatic Amines [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	能條, 航
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第14256号
Issue Date	2020-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/79560
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Wataru_NOJO_abstract.pdf, 論文内容の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

総合化学専攻　　博士（理学）　　氏名　能條　航

学 位 論 文 題 名

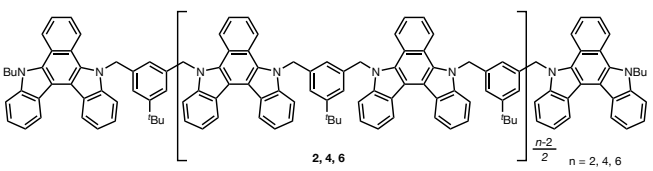
Control of Various Physical Properties Using Structural Changes of Redox Active Aromatic Amines
（芳香族アミンの酸化還元に基づく構造変化を利用した多彩な物性制御に関する研究）

有機π電子系は、有機エレクトロルミネセンス（OEL）材料、有機電界効果トランジスタ（OFET）および有機太陽電池（OSC）などの有機エレクトロニクスの発展において重要な役割を持っていることから、有機材料科学の領域において多大な注目を集めている分子系である。本学位論文では、分子エレクトロニクスの分野のさらなる発展を目標とし、「芳香族アミンを用いる」「構造変化で物性の制御を行う」という2点を分子設計の指針として掲げ、研究活動が行った。芳香族アミンとして最も単純な構造であるアニリンは、最も古い合成酸化還元系分子として1826年に初めて報告された。また、テトラメチルパラフェニレンジアミン（TMPD）は、その一電子酸化体であるラジカルカチオン状態がWurster's Blueという安定化学種として、140年以上前から知られているものだ。このように歴史的にも大変意味のある芳香族アミン化合物であるが、その有用性についての研究はテトラチアフルバレン（TTF）やテトラシアノキノジメタン（TCNQ）と比較すると数が少ない。荷電状態を安定化させることにより、荷電状態に特有の性質を引き出すことができるようになる。安定化方法の1つとして、酸化還元型の構造変化による電荷や不対電子の非局在化が挙げられる。本研究では、メカニズムの異なる種々の構造変化を活用して、荷電状態の物性を制御することとした。

本学位論文は3章から構成されており、第1章として本研究の背景および目的について述べた。

第2章では、π拡張型芳香族ジアミンに基づく混合原子価オリゴマーの選択的創出について述べた。混合原子価状態（Mixed-valency:MV）では、分子内において部分電荷移動状態を形成している場合があることから特異な性質を持つ。純粋な有機化合物におけるMVは、構成成分となる開殻種が一般的に不安定なため数が限られている。πスタックを介したMVの形成では、中性状態では離れた位置に存在する2つのクロモフォアが、1電子酸化により大きな構造変化を伴って積層する。クロモフォアとしては、パラフェニレンジアミン誘導体であるベンズインドロカルバゾール（BIC）**1**を用いることとした。第2章では、ダイマー**2**を用いたスクリーニングによりパイマー形成に最適なスペーサーを決定することから研究に着手した。他のクロモフォアを用いたダイアーに関する研究では、トリメチレン鎖やオルトキシリレンの有効性が示され、分子設計に広く利用されている。申請者は、「有効なスペーサーは酸化還元骨格によって変化する」という独自の立場から研究を進め、様々な非共役スペーサーにより連結されたBICダイマーを9種類デザイン・合成し、従来の報告ではパイマー形成に不相応であったメタキシリレンスペーサーがBIC骨格に於いては有用であることを示した。その後、段階的な合成法を駆使してトリマーからヘキサマー（**3**–**6**）までのオリゴマーの全ての合成に成功し（図1）、酸化還元電位を測定すると、ユニット数に応じて特徴的なボルタモグラムが得られた（図2）。すなわち、BICユニットが偶数枚存在するダイマー、テトラマー及びヘキサマーでは

Fig. 1 申請者が合成したBICオリゴマー（**2**, **4**, **6**）



n/2 酸化状態に於ける安定状態の存在が確認され、これは分子全体に於いて MV 状態を形成していることを示唆する結果である。また、n/2 酸化状態における MV 形成に伴う吸収帯について、ユニット数の増加に伴って吸収帯の半値幅の増大が観測され、分子内 MV 形成を裏付ける証拠を得た。更には、BIC テトラマーの二電子酸化体は、空気中でも安定に存在する塩として単離することに成功し、加えて蒸気拡散法により X 線結晶構造解析に使用可能な単結晶を作製した（図 3）。結晶構造解析の結果、テトラマーは固体状態に於いても全てのユニットが積層した構造で存在していることが明らかとなり、各成分の電荷も約 0.5 であることから、分子全体でのオリゴパイマーの形成を確認した。この結果は、n 個の二電子供与性骨格を持つオリゴマーが、2n 種類の酸化状態が可能である中、MV 型の n/2 価状態を選択的に創出する初めての手法の提案し、それを実現したものである。

Fig. 2 BIC オリゴマー（**2, 4, 6**）のボルタモグラム（0.1 M Bu_4NPF_6 in DCM, Pt 電極, *E*/V vs. SCE)

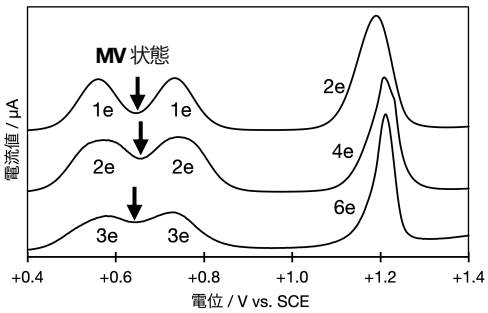
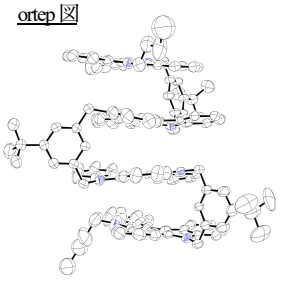


Fig. 3 BIC テトラマージカチオンジラジカル $4^{2+\bullet}(SbCl_6^-)_2$ の ortep 図



第 3 章では、分子ダイオード/ジャンクションに応用可能な分子膜形成能を有する芳香族アミンの開発について述べた。分子ダイオードは、1974 年に Aviram と Ratner によって初めて提唱された概念であり、TTF と TCNQ 誘導体をシグマ性架橋部位で連結した化合物の理論研究により、整流作用が示唆された。この発表以降さまざまな研究者によって研究が行われている。本研究は、新たなドナー性骨格を用いたドナー・アクセプター型の分子ダイオードを合成し、分子ダイオード研究の第一人者である National University of Singapore の Christian A. Nijhuis 先生の手法での電極接合による物性評価を行うこととした。第 2 章においても使用した BIC をドナー性骨格、容易な電子受容能の調整が可能なニトロフルオレノン（NF）をアクセプター性骨格として、合成の最終段階で両者を縮合することで、目的化合物である分子ダイオード **7** の合成に成功した。得られた分子は、先行研究にて優位性が示されている二電子酸化/還元許容のクロモフォアであることが示され、電気化学的測定および分光学的測定により今回合成されたダイオード分子における電荷移動相互作用の発現を示唆する結果が得られた。予備的な実験により、この分子の電極上における SAM の形成、整流作用および温度依存的な整流作用の逆転現象などが観測されるなど、ユニークな現象が見出された。

また、分子ジャンクションとは、分子薄膜の両面に金属電極を連結したものを指すが、外部刺激により導電性が変化する分子を用いることで、外部刺激により導電性の ON/OFF スイッチングが可能となる高機能な分子ジャンクションを創り出すことができる。本研究では、外部刺激として優位性の高い電位入力を用いた高機能分子ジャンクションの開発を目標に研究に着手した。当研究室にて盛んに研究が行われている「動的酸化還元系分子」が、この分子ジャンクションの創成に最適であることを見出し、前任者が合成した化合物を用いた予備的検討により、導電性の ON/OFF スイッチングが可能であること、しかしながらその応答速度には問題があることが明らかとなった。申請者は得られた知見をもとに、「置換基のかさ高さを解消する」「動作電位の変調」という 2 つの設計指針を立て、3 種類の新規誘導体 **8** の設計および合成に成功した（図 5）。電気化学的測定により、以前の分子で見られていた問題点が改善されていることが明らかとなり、その動作電位は置換している芳香族アミンの電子供与性に起因した変調が見られている。これら分子系を用いることにより、問題点を克服した分子ジャンクションを構成できる。

Fig. 4 申請者が設計・合成したダイオード分子

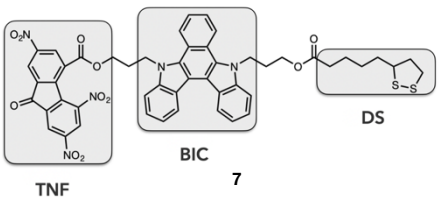
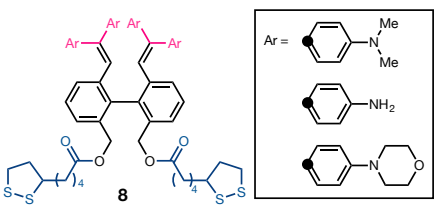


Fig. 5 申請者が設計・合成したジャンクション分子



以上、本学位論文では「分子エレクトロニクス」に対し、3 つの異なる切り口からアプローチし、その発展に貢献する成果を打ち出した。