

## 分子物質開発研究センター

山下 敬 郎 (助教授)

A-1) 専門領域：有機化学

A-2) 研究課題

- a) 新しいドナーおよびアクセプター分子の合成
- b) 新規な有機伝導体の開発
- c) 単一成分有機導体の分子設計
- d) 小さなバンドギャップ有機ポリマーの開発
- e) 単一分子導線の設計
- f) 有機電子移動反応の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 新しいドナーおよびアクセプター分子の合成：1,2,5-チアジアゾール, 1,3-ジチオールなどのヘテロ環を有する新規なドナーおよびアクセプター分子を合成した。これらの中にはヘテロ原子の相互作用で特異な分子集合体を形成するものや、一段階で二電子酸化還元を行うものがある。
- b) 新規な有機伝導体の開発：新しく合成したドナーおよびアクセプター分子を成分とする高伝導性の電荷移動錯体およびイオンラジカル塩を開発した。これらの中には低温まで金属的性質を示すものがある。
- c) 単一成分有機導体の分子設計：ヘテロ環の性質を利用して新しいドナー - アクセプター系分子を設計合成し、単一成分での高い導電性やホール効果等の興味ある物性を見つけた。
- d) 小さなバンドギャップ有機ポリマーの開発：非古典的なチアジアゾール環を利用することで世界最小のバンドギャップを持つポリマーの合成に成功した。
- e) 単一分子導線の設計：低エネルギーギャップ型の分子導線の創出を目指し、主鎖構造の剛直化、絶縁化および構造ユニットの可溶化を行っている。
- f) 有機電子移動反応の研究：電子移動を経由する新しい有機反応を見つけ、ビス(1,3-ジチオール)ドナーなどの新規物質の合成に応用した。

B-1) 学術論文

**T. FUKUSHIMA, N. OKAZERI, T. MIYASHI, K. SUZUKI, Y. YAMASHITA and T. SUZUKI**, "First Stable Tetracyanodiphenodimethane with a Completely Planar Geometry: Preparation, X-ray Structure, and Highly Conductive Complexes of Bis[1,2,5]thiadiazolo-TCNDQ," *Tetrahedron Lett.* **40**, 1175-1178 (1999).

**M. URUICHI, K. YAKUSHI and Y. YAMASHITA**, "Spectroscopic Study of Narrow-Band Organic Metal (BEDT-ATD)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>-(THF) without Dimerized Structure," *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 531-538 (1999).

**S. IRIE, S. ISODA, K. KUWAMOTO, M. J. MILES, T. KOBAYASHI and Y. YAMASHITA**, "Monolayer Epitaxy of a Triangular Molecule on Graphite," *J. Cryst. Growth*, **198/199**, 939-944 (1999).

**M. B. ZAMAN, M. TOMURA and Y. YAMASHITA**, “Novel Supramolecular Synthon in Crystal Engineering: Ionic Complexes of 4,4'-Bipyridine and 1,2-Bis(2-pyridyl)ethylene with 2,5-Dichloro-3,6-dihydroxy-1,4-benzoquinone,” *Chem. Commun.* 999-1000 (1999).

**M. B. ZAMAN, M. TOMURA, Y. YAMASHITA, M. SAYADUZZAMAN and A. M. S. CHOWDHURY**, “A Decamethylferrocene and Chloranilic Acid Complex with Hydrogen Bonded Supramolecular Structure between CA and H<sub>2</sub>O Molecules,” *Cryst. Eng. Commun.* 9 (1999).

#### B-2) 国際会議のプロシーディングス

**S. TANAKA and Y. YAMASHITA**, “New Building Unit for Rigid and Coplanar Oligo-Aromatic Molecular Wires with Insulating Mantel,” *Synth. Met.* **101**, 532-533 (1999).

**K. SUZUKI, M. TOMURA and Y. YAMASHITA**, “TCNQ Analogues Composed of Heterocyclic Rings,” *Synth. Met.* **102**, 1480-1481 (1999).

**H. YAMOCHI, S. NAKAMURA, G. SAITO, M. B. ZAMAN, J. TOYODA, Y. MORITA, K. NAKASUJI and Y. YAMASHITA**, “Cyananilate Anion as Hydrogen Bonded Counter Ion in Conducting CT Complexes,” *Synth. Met.* **102**, 1729 (1999).

**Y. YAMASHITA, M. TOMURA, S. TANAKA and K. IMAEDA**, “Novel TTF Vinylogues Affording Stable Cation Radicals,” *Synth. Met.* **102**, 1730-1731 (1999).

**M. URUICHI, K. YAKUSHI and Y. YAMASHITA**, “Temperature Dependent Reflection Spectra of Metallic (BEDT-ATD)<sub>2</sub>-X(THF) (X = PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>),” *Synth. Met.* **103**, 2206 (1999).

#### B-4) 招待講演

**Y. YAMASHITA**, “Crystal Structure Control for Organic Conductors,” The Second SANKEN International Symposium on Chemical and Physical Perspective for Molecular Devices, Osaka (Japan), January 1999.

山下敬郎, 「結晶構造制御を目指した 電子系の分子設計」, 日本化学会秋季年会, 札幌, 1999年9月.

#### B-5) 受賞、表彰

山下敬郎, 有機合成化学奨励賞(1988).

#### B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本化学会東海支部代議員(1992-1993).

有機合成化学協会東海支部幹事(1995-).

学術雑誌編集委員

*J. Mater. Chem.* Advisory Editorial Board (1994-).

C) 研究活動の課題と展望

有機伝導体分野の研究の発展には、新規化合物の開発が極めて重要であるので「新規な有機伝導体の合成研究」の課題を続行する。今までに金属的性質を示す伝導体の合成に成功しているので、今後、超伝導性を示す物質の開発を行う。また、ドナー - アクセプター系分子でHOMO - LUMOギャップの縮小により単一成分として高導電性の実現を計る。さらに、真性導電性を目指した小さなバンドギャップポリマーの開発や分子エレクトロニクスを目的とした分子電線や分子スイッチの開発研究を行う。

## 藤 井 浩 ( 助 教 授 )

A-1) 専門領域：生物無機化学、物理化学

A-2) 研究課題：

- a) 金属酵素反応中間体の電子構造と反応性の研究
- b) 磁気共鳴法による小分子活性化機構の研究
- c) 金属酵素が作る反応場の特色と機能との関わり
- d) 窒素循環過程に關与する金属酵素の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 生体内には、活性中心に金属イオンをもつ金属酵素と呼ばれる一群のタンパク質が存在する。生体内で金属酵素が行う反応は、生体エネルギー合成、物質代謝、生体防御、生理活性物質の合成など多種多様である。金属酵素が、多くの生体反応をおこなうことができるのは、金属酵素それぞれが独自の反応場を使って、その反応中間体の電子状態、反応性を制御しているからだと考えられる。我々は、金属酵素の構造と機能との関わりを解明することを目指して、これまでにペルオキシダーゼやカタラーゼのヘム酵素反応中間体 (Compound I) のモデル錯体を合成した。現在、ヘムを活性中心に持たない非ヘム酸素活性化酵素の反応中間体の特色を解明するため、そのモデル錯体の合成を行っている。
- b) 金属イオンに配位した小分子 (酸素、窒素など) は、配位する金属イオンの種類、配位子、構造によりその反応性を大きく変化させる。このような多様な反応性を支配する電子構造因子がなにかを解明するため、磁気共鳴法により研究を行っている。金属イオンやそれに配位した小分子を磁気共鳴法により直接観測して、電子構造と反応性の関わりを解明することを試みている。生体内に多く存在する銅酵素を対象として、銅一酸化炭素錯体の<sup>63</sup>Cu-NMRの測定を行った結果、極めてシャープなシグナルを観測することができた。その化学シフトは、銅イオンから一酸化炭素への電子の流れ込みを反映することがわかり、化学シフトから小分子の活性化を測定できることを示した。現在<sup>17</sup>O-NMRを用いて、銅イオンにより活性化される酸素分子の電子状態と反応性の研究へと展開している。また、ヘム鉄に配位するシアニオンをプローブとした酵素の反応場の解析法の開発も行っている。
- c) 金属酵素が作る反応場の特色と機能との関わりを解明するため、ヘムオキシゲナーゼを題材にして研究を行っている。ヘムオキシゲナーゼは、肝臓、脾臓、脳などに多く存在し、ヘムを代謝する酵素である。肝臓、脾臓の本酵素は、胆汁色素合成に關与し、脳に存在する本酵素は情報伝達に關与していると考えられている。本酵素の研究は、これら臓器から単離される酵素量が少なく、その構造、反応など不明な点を多く残している。最近、本酵素は大腸菌により大量発現することができるようになり、種々の物理化学的測定が可能になった。本研究では、大腸菌発現の可溶性酵素と化学的に合成したヘム代謝中間体を用いて本酵素による酸素の活性化およびヘムの代謝機構の研究を行っている。酵素の活性中心近傍のアミノ酸残基をミュートーションすることにより、反応選択性に關与する構造因子を解明することができた。
- d) 我々多くの動物は、生命エネルギー合成に酸素を利用しているが、酸素の乏しいところで生育する菌類やバクテリアなどは窒素をエネルギー合成に利用している。これらの菌類やバクテリアは、酸素の代わりに硝酸イオンを電子受容体として利用している。硝酸イオンは、菌体内のさまざまな金属酵素により亜硝酸イオン、一酸化窒素、

亜酸化窒素と還元されて、最終的に窒素になる。これらの菌類は、この反応過程で環境破壊につながる窒素酸化物を分解するため、環境保全の面で最近大きな注目を集めている。我々は、これら一連の酵素の中で、亜硝酸還元酵素に焦点をあて研究を行っている。菌体から本酵素を単離する研究は古くから行われているが、不明な点が多い。本研究では、本酵素の機能発現機構を解明する目的で、ミオグロビンという酸素貯蔵タンパク質をミュレーションにより亜硝酸還元酵素へ機能変換することを行っている。

#### B-1) 学術論文

**K. CZARNECKI, J. R. KINCAID and H. FUJII**, “Resonance Raman Spectra of a Legitimate Model for the Ubiquitous Compound I Intermediates of Oxidative Heme proteins,” *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 7953-7954 (1999).

**C. T. MIGITA, H. FUJII, K. M. MATERA, S. TAKAHASHI, H. ZHOU and T. YOSHIDA**, “Molecular oxygen oxidizes the porphyrin ring of ferric  $\alpha$ -hydroxyheme in heme oxygenase in the absence of reducing equivalent,” *Biochim. Biophys. Acta* **1432**, 203-213 (1999).

**M. NAKAMURA, T. IKEUE, A. IKEZAKI, Y. OHGO and H. FUJII**, “Electron Configuration of Ferric Ions in Low-Spin (Dicyano)(meso-tetraarylporphyrinato)iron(III) Complexes,” *Inorg. Chem.* **38**, 3857-3862(1999).

**N. NISHIMURA, M. OOI, K. SHIMADZU, H. FUJII and K. UOSAKI**, “Post-assembly insertion of metal ions into thiol-derivatized porphyrin monolayers on gold,” *J. Electroanal. Chem.* **473**, 75-84 (1999).

**T. IKEUE, Y. OHOGO, A. UCHIDA, M. NAKAMURA, H. FUJII and M. YOKOYAMA**, “High-Spin (meso-Tetraalkylporphyrinato)iron(III) Complexes As Studied by X-ray Crystallography, EPR, and Dynamic NMR Spectroscopies,” *Inorg. Chem.* **38**, 1276-1281 (1999).

**K. CZARNECKI, L. M. PRONIEWICZ, H. FUJII, D. JI, R. S. CZERNUSZEWICZ, and J. R. KINCAID**, “Insensitivity of Vanadyl-Oxygen bond Strengths to Radical Type ( ${}^2A_{1g}$  vs  ${}^2A_{2g}$ ) in Vanadyl Porphyrin Cation Radicals,” *Inorg. Chem.* **38**, 1543-1547 (1999).

#### B-2) 国際会議のプロシーディングス

**H. FUJII**, “ ${}^{13}\text{C}$ -NMR study of cyanide complexes of iron porphyrins and hemoproteins,” *J. Inorg. Biochem.* **74**, 132 (1999).

#### B-4) 招待講演

藤井 浩, 「多核NMRによる生体内金属酵素の構造と機能の研究」, MRサイエンス99, 理化学研究所, 和光, 1999年12月.

#### C) 研究活動の課題と展望

これまで生体内の金属酵素の構造と機能の関わりを、酵素反応中間体の電子構造から研究してきた。金属酵素の機能をより深く理解するためには、反応中間体の電子状態だけでなく、それを取り囲むタンパク質の反応場の機能を解明することも重要であると考え。これまでの基礎研究で取得した知見や手法を活用し、酵素タンパクのつくる反応場の特質と反応性の関係を解明していきたいと考える。さらにこれらの研究成果を基礎に、遺伝子組み替えによるアミノ酸置換の手法を用いて、金属酵素の機能変換および新規金属酵素の開発を行いたい。

## 永 田 央 ( 助 教 授 )

A-1) 専門領域：有機化学、錯体化学

A-2) 研究課題：

- a) 金属錯体およびポルフィリンを用いた光合成モデル化合物の合成
- b) 光励起電子移動を利用した触媒反応の開発
- c) 高効率電子移動触媒を指向した新規金属錯体の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) コバルト(III)錯体とポルフィリンが配位結合を介してつながった化合物を合成した。この化合物は溶液中光照射すると容易に配位結合が切断され、溶媒(アセトニトリル)が配位したコバルト(III)錯体とポルフィリンの混合物となる。暗所ではこの反応は極めて遅いため、ポルフィリンからコバルト(III)錯体への分子内光励起電子移動が配位子交換を促進していることが示唆された。実際、この化合物においてはコバルト錯体の影響によってポルフィリンの蛍光が定常状態で10%ほどまで消光されており、電気化学測定の結果と合わせると励起一重項状態から電子移動が起こっている可能性は高い。この系は原始的ながら「光励起電子移動によって生成した活性金属中心の反応」を実現しており、今後より有用な触媒反応への展開の足掛かりになると考えている。
- b) 光励起電子移動を利用して、ポルフィリンを触媒として用いる合成反応を開発した。触媒量のポルフィリンの存在下で、キノンと電子ドナー・シリル化試剤の混合物を光照射するとキノンの還元的シリル化が進行する。照射光の波長依存性を調べたところ、500 nm以下の短波長領域ではキノンの励起状態も反応に関与するが、それ以上の長波長領域ではポルフィリンの励起状態のみから反応が進行していることがわかった。生体内などの電子伝達系では電子移動と共役してプロトン移動が起こるが、本反応では無水溶媒中でシリル基を「fancy proton」として働かせて電子移動と共役させている。
- c) ターピリジンとカテコールを分子内で結んだ配位子とその金属錯体を合成し、構造と反応性について調べた。ターピリジン・カテコール・金属の3元錯体はルテニウムについて詳細に調べられているが、配位子交換が容易に起こる第一遷移金属でこのような混合配位子錯体を合成することは一般に困難である。本研究では、同一分子内にターピリジンとカテコールを持つ配位子を利用することで3元錯体を安定化することを試みた。コバルト・鉄・マンガンについて1:1の錯体が高い錯形成定数で生成していることがESI-MSにより明らかとなった。コバルト(III)の錯体については単離およびX線構造解析に成功し、ターピリジンとカテコールを結ぶメチレン鎖長の違いは金属周りの構造にはあまり影響を及ぼさないことを示した。また、電気化学的挙動についても調べ、コバルト(II)への還元に伴って6番目の配位子(この場合は1-メチルイミダゾールを用いた)の交換と錯体の構造変化が同時に起こっていることを示した。

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本化学会東海支部代議員(1999-).

### C) 研究活動の課題と展望

生体内で多くの反応がワンポットで同時進行しているのは、生体系の空間的・時間的な不均一性によるところが大きい。これまでいわゆる「光合成モデル系の構築」として化学の立場からアプローチされてきた研究は、こと光励起電子移動に関する限りこの不均一性を分子レベルで模倣することに主眼をおいてきたように感じられる。しかしながら、触媒反応の開発というセンスでアプローチしてみると、完全な均一系でもうまく条件を選べば多数の同時進行する反応を手なずけることが可能である、ということがわかってきた。この上に空間的不均一性をうまく導入できれば、より複雑な反応系を設計することができるであろうと考えている。このときもまた、さまざまな不均一系触媒反応のノウハウが参考にできるに違いない。こういったアプローチを進めていくことで、化学と生物の間の大きなギャップを少しでも埋めて、新しい「生体関連化学」を打ち立てていきたい。

## 鈴木 敏 泰 ( 助教授 )

A-1) 専門領域：有機合成化学

A-2) 研究課題：

- a) アモルファス性有機電子輸送材料の開発
- b) テルル原子を含有した新規有機伝導体の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 有機エレクトロルミネッセンス素子は次世代のフラットディスプレイとして注目されているが、これを構成する電子輸送材料は選択の余地がないほどに少ない。このため我々は全フッ素置換されたフェニレン dendrimer を設計し、 $C_{60}F_{42}$  (分子量：1518) および  $C_{132}F_{90}$  (分子量：3295) を臭素化反応と有機銅を使ったクロスカップリングにより合成した。*p*-トリフェニレンおよび *p*-テトラフェニレン基を含んだ 2 つの  $C_{60}F_{42}$  異性体も比較のため合成した。これら 3 つの  $C_{60}F_{42}$  は 125-135 度でガラス転移を示し、アモルファス相が安定であることがわかった。高真空下での昇華によりアルミニウムキノリン錯体を発光層、フッ化フェニレン化合物を電子輸送層とした有機 EL 素子を作成した。すべての素子で発光が見られ、最高輝度は 24.4 V で 2860 cd/m<sup>2</sup> であった。電気化学測定の結果によれば、フッ化フェニレンの電子親和度が増加するとともに素子の性能が向上することがわかった。これらの知見をもとに合成した perfluoro-*p*-sexiphenyl では素子の性能が劇的に改善され、最高輝度が 13.7 V において 12200 cd/m<sup>2</sup> に達した。
- b) これまでの分子伝導体の開発では、伝導電子を発生させるために複数の分子あるいはイオン間の電荷移動現象を用いている。したがって、金、銅、アルカリ金属等に相当する単一組成の分子性金属は未だ存在しておらず、単一中性分子の結晶で金属状態を実現することは長い間化学者の大きな目標であった。本研究の目標は中性分子の金属結晶の実現である。テルルはイオウやセレンに比べそのサイズが大きく、Te-Te 間の強い分子間相互作用により、無機物と有機物の中間的な電子物性が期待される。しかしながら、テルル原子を含む有機電子ドナーはイオウやセレンのものに比べて少なく、テトラテルラフルバレン (TTeF) でもこれまで数種類のものが合成されたにすぎない。今回我々は、1-Benzyl-2,5-dihydropyrrole の TTeF 誘導体の合成に成功した。このものは溶液では黄緑色で、塩化メチレンより黒色のプレート結晶を与えた。X線構造解析によれば、分子間の Te-Te の最短距離は 3.95 Å であり、Te のファンデルワールス半径の和より小さい。また、このものは電解合成により種々のアニオンと良質の電荷移動錯体塩を作ることがわかった。

B-1) 学術論文

T. AKASAKA, T. SUZUKI, Y. MAEDA, M. ARA, T. WAKAHARA, K. KOBAYASHI, S. NAGASE, M. KAKO, Y. NAKADAIRA, M. FUJITSUKA and O. ITO, "Photochemical Bissilylation of  $C_{60}$  with Disilane," *J. Org. Chem.* **64**, 566-569 (1999).



### B-3) 総説、著書

鈴木敏泰, 「フラレン類の合成 - ヘテロフラレン」, 季刊 化学総説 44, 49-51 (1999).

鈴木敏泰, 「フラレン類の反応 - 構造特性と電子的性質」, 季刊 化学総説 44, 79-84 (1999).

### C) 研究活動の課題と展望

次世代の有機電子材料として、「単一分子素子」や「ナノワイヤー」等のキーワードで表される分野に注目が集まり始めている。SPM 技術の急速な発展により, 単一分子メモリ, 単一分子発光素子, 単一分子ダイオード, 単一分子トランジスタなどの基礎研究が現実的なものになってきた。一個の分子に機能をもたせるためには, 従来のバルクによる素子とは異なった分子設計が必要である。計測グループとの密接な共同研究により, この新しい分野に合成化学者として貢献していきたい。現在行っている有機EL素子のための電子輸送材料開発は, 単一分子素子研究の基礎知識として役立つものと信じている。

## 桑原大介(助手)

A-1) 専門領域：核磁気共鳴

A-2) 研究課題：

- a) マジック角試料回転下で双極子相互作用を測定する

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 固体状態の試料をマジック角(MAS)で回転させながらNMR測定を行うと、溶液のスペクトルのような高分解能スペクトルが得られるが、その代償として、固体物質のミクロな情報に関する貴重な情報を与える化学シフト異方性や磁気双極子相互作用が失われてしまう。我々は、MAS条件下で失われた双極子相互作用を「MASのもとで高分解能スペクトルとともに」測定する新しい手法を開発した。それをを用いることにより、蛋白質中の炭素窒素核間距離の測定が、窒素の同位体置換を行わなくても可能となった。

B-1) 学術論文

**D. KUWAHARA, T. NAKAI, J. ASHIDA and S. MIYAJIMA**, "Novel satellites in a two-dimensional spin-echo NMR experiment for homonuclear dipole-coupled spins in rotating solids," *Chem. Phys. Lett.* **305**, 35-38 (1999).

C) 研究活動の課題と展望

NMRの発展は次々と発表される新手法によってもたらされた。そして、今までに開発されたほとんどの手法は、スピン系のハミルトニアンを構成する2つの部分、スピンパートと空間パートのどちらかを manipulate するものであった。我々は、その両方のパートを同時に manipulate して自分達の望むハミルトニアンを生み出すことのできる「Hybrid NMR」の完成を究極の目標としている。