

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-p-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

M. B. ZAMAN, M. TOMURA and Y. YAMASHITA, "New Hydrogen Bonded Donor-Acceptor Pairs between Dipyridylacetylenes and 2,5-Dichloro-3,6-dihydroxy-1,4-benzoquinone," *Org. Lett.* **2**, 273 (2000).

M. TOMURA and Y. YAMASHITA, "Crystal Engineering in π -overlapping Stacks: Unusual One- and Two Dimensional Stacking of the π -System in the Crystal Structure of the Cation Radical Salts of Tetrathiafulvalene Vinylogues," *CrystEngComm* **14** (2000).

M. TOMURA and Y. YAMASHITA, "One-Dimensional Supramolecular Tapes in the Co-Crystals of 2,5-Dibromo-3,6-dihydroxy-1,4-benzoquinone (bromanilic acid) with Heterocyclic Compounds Containing a Pyrazine Ring Unit," *CrystEngComm* **16** (2000).

E. HASEGAWA, K. IWAYA, T. IRIYAMA, T. KITAZUME, M. TOMURA and Y. YAMASHITA, "Reaction of Ethyl 2-haloethyl-1-tetralone-2-carboxylate and Samarium Diiodide: First Example of Intramolecular O-Alkylation of Samarium Ketyl Radical by Carbon-halogen Bond," *Tetrahedron Lett.* **41**, 6447 (2000).

K. SUZUKI, M. TOMURA, S. TANAKA and Y. YAMASHITA, "Synthesis and Characterization of Novel Strong Electron Acceptors: Bithiazole Analogues of Tetracyanodiphenodimethane (TCNDQ)," *Tetrahedron Lett.* **41**, 8359 (2000).

Y. WADA, M. TSUKADA, M. FUJIHARA, K. MATSUSHIGE, T. OGAWA, M. HAGA and S. TANAKA, "Prospects of Single Molecule Devices for Future High Performance Information Technologies," *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 3835 (2000).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

K. YAKUSHI, M. URUICHI and Y. YAMASHITA, "Phase Transition in Narrow-Band Organic Metals, (BEDT-ATD)₂X- (solvent) (X = PF₆, AsF₆, BF₄; solvent = THF, DHF, DO)," *Synth. Met.* **109**, 33 (2000).

B-4) 招待講演

田中彰治, 「単一分子の電子物性研究に対応した大型パイ共役有機分子の設計」, 東大物性COE「強相関電子系におけるスピンと電荷の励起」研究成果検討会, 東大物性研付属中性子散乱研究施設, 東海村, 2000年1月.

田中彰治, 「分子軌道操作の傾向と対策」, JST異分野研究者交流ワークショップ「単一分子情報技術の構築」, 山梨, 2000年8月.

田中彰治, 「ナノスコピック系分子物性理論への有機合成化学的対応」, 第3回分子エレクトロニクス研究会, 松山, 2000年11月.

B-5) 受賞, 表彰

有機合成化学奨励賞(1988年度).

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(1992-93年度).

有機合成化学協会東海支部幹事(1995-99).

学術雑誌編集委員

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

B-7) 他大学での講義

信州大学理学部集中講義, 2000年11月.

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。

* 2000年4月1日東京工業大学大学院総合理工学研究科教授

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) 酸化反応に関与する金属酵素反応中間体モデルの合成
- b) 磁気共鳴法による金属酵素の小分子活性化機構の研究
- c) ヘムオキシゲナーゼの酸素活性化機構の研究
- d) アミノ酸の位置特異的ミューテーションによる酵素機能変換

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。これらの中で酸化反応に関与する金属酵素は、その反応中に高酸化状態の反応中間体を生成する。この高酸化状態の反応中間体は、酵素反応を制御するキーとなる中間体であるが、不安定なため、詳細が明らかでないものが多い。高酸化状態の反応中間体の電子構造と反応性を解明するため、そのモデル錯体の合成を行った。配位子に独自のアイデアを加えること、 -80 度以下の低温で反応を行うことにより、ペルオキシダーゼやチトクローム酸化酵素反応中間体のモデルを合成することができた。合成したモデル錯体と酵素反応中間体の吸収スペクトルを測定することにより、新たな酵素反応機構を提案した。
- b) 自然界にある窒素や酸素などの小分子は、金属酵素により活性化され、利用される。活性中心の金属イオンに配位した小分子は、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。小分子の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。銅型亜硝酸還元酵素の反応中間体である銅 1 価亜硝酸錯体を合成し、その活性化状態を ^{63}Cu -、 ^{15}N -NMRから研究した。その化学シフトから、銅イオンから亜硝酸イオンへの電子の流れ込みが非常に強いことを見いだした。また、酵素がもつヒスチジン配位子の役割を解明するため、イミダゾール基をもつ酵素類似に錯体を合成し、 ^{63}Cu -NMRから電子的性質を検討した。その結果、ピラゾールやピリジンに比べ、強く亜硝酸イオンを活性化する性質があることがわかった。
- 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、胆汁色素合成に関与し、脳に存在する本酵素は情報伝達に関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テーションすることにより、酸素活性化に関与するアミノ酸残基を同定することができ、新しい酸素活性化機構を提案した。
- 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ーテ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

N. NISHIMURA, M. OOI, K. SHIMATZU, H. FUJII and K. UOSAKI, “Post-Assembly Insertion of Metal Ions into Thiol-Derivatized Porphyrin Monolayers on Gold,” *J. Electro. Chem.* **473**, 75 (1999).

K. FUKUI, H. FUJII, H. OHYA-NISHIGUCHI and H. KAMADA, “Electron Spin-Echo Envelope Modulation Spectral properties of Amidate Nitrogen Coordinated to Oxovanadium(IV) Ion,” *Chem. Lett.* 198 (2000).

T. IKEUE, Y. OHGO, T. SAITOH, M. NAKAMURA, H. FUJII and M. YOKOYAMA, “Spin Distribution in Low-Spin (meso-Tetraalkylporphyrinato)iron(III) Complexes with $(dxz, dyz)^4 (dxy)^1$ Configuration. Studies by $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, and EPR Spectroscopies,” *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 4068 (2000).

H. ZHOU, C. T. MIGITA, M. SATO, D. SUN, X. ZHANG, M. IKEDA-SAITO, H. FUJII and T. YOSHIDA, “Participation of Carboxylate Amino Acid Side Chain in Regiospecific Oxidation of Heme by Heme Oxygenase,” *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 8311 (2000).

B-3) 総説、著書

Y. WATANABE and H. FUJII, “Characterization of High-Valent Oxo-Metalloporphyrins” in *Mtal-Oxo and Mtal-Peroxo Species in Catalytic Oxidations*. B. Meunier, Ed., Structure & Bonding 97, Springer; Berlin 61 (2000)

B-4) 招待講演

藤井 浩, 「 $^{63}\text{Cu-NMR}$ による非ヘム銅酵素の反応場と反応性の研究」, 分子研研究会「タンパク質の振動分光」, 分子研, 岡崎, 2000年6月.

藤井 浩, 「EPRによる金属ポルフィリンラジカルの磁氣的相互作用の研究」, 分子研研究会「スピン化学の現状と展望 高周波EPRの可能性」, 分子研, 岡崎, 2000年8月.

藤井 浩, 「生体内で働く金属酵素の構造と機能の関わり」, 錯体化学若手の会東海地区勉強会, 名大, 名古屋, 2000年11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) 光励起電子移動を利用した触媒反応の開発
- b) 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
- 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) ポルフィリンの光励起電子移動を利用したキノンの還元的シリル化反応について詳細に調べた。この反応は(1)ポルフィリンからキノンの光励起電子移動、(2)シリル化試剤によるキノンアニオンラジカルのトラップ、(3)電子ドナーによるポルフィリンカチオンラジカルの還元、の3つのステップから成る。シリル化試剤としてフェニルトリメチルシリルスルフィドを用いると、ステップ(2)のシリル化で生じるチオフェノラートアニオンがステップ(3)の電子ドナーとして働くため、特別な電子ドナーを加えることなく反応が効率良く進行する(触媒0.5 mol%、10時間の光照射で収率94%)。一方、シリル化試剤としてより安価なクロロトリメチルシランを用いることもできるが、この場合は別に電子ドナーを供給する必要がある。種々の電子ドナーが利用可能であるが、ジイソプロピルエチルアミンが最もよい結果を与えた。ただ、基質キノンに対する制限は強く、デュロキノン(2,3,5,6-テトラメチルベンゾキノン)の場合反応は好収率で進行するが、無置換のベンゾキノンや2,5-ジフェニルベンゾキノンでは副生成物が多く観測された。途中にセミキノンラジカルを経由するため、キノンの骨格が立体障害で保護されていない場合に副反応が起こるものと考えられる。また、シリル化試剤の代わりに無水酢酸を用いれば還元的アセチル化が進行することも確かめた。
- b) ポルフィリンとフェロセンをポリマー骨格に結合し、その光化学挙動について調べた。デュロキノン・クロロトリメチルシラン・ピリジン(シリル化の塩基触媒)を加えて光照射を行ったところ、キノンの還元的シリル化が進行した。この反応は、光によってフェロセンポリマーに正電荷を蓄積したことと等価であり、新しい光合成モデル化合物への展開が期待できる。
- c) ターピリジンとサリチルアルデヒドまたはその類縁体を分子内で結んだ配位子とその金属錯体を合成し、その電気化学的性質について調べた。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。主に鉄錯体について詳しく電気化学的性質を調べたが、サリチルアルデヒド・サリチルアルコール・サリチル酸誘導体のいずれについても錯体の酸化還元電位(Fe(II)/Fe(III))はほとんど変化せず、錯体の電気化学的性質は主にターピリジンの効果(特に鉄(II)状態を安定化する効果)によって決まっていることがわかった。マンガン・コバルトの錯体についても同様の傾向が観測された。

次に、ターピリジンのN-オキシド類の金属錯体について調べた。ターピリジンのN,N'-ジオキシドは銅、鉄、マンガンなどと錯体を形成するが、銅(II)の場合ターピリジンと異なり1:1の錯体が収率よく得られることがわかった。X線結晶構造解析で、銅(II)が平面4配位構造(ターピリジンN,N'-ジオキシドが3座配位し、さらに水が1分子配位)をとることが明らかとなった。鉄・マンガン錯体の酸化還元電位はターピリジン錯体のそれとくらべてアノード側に大きくシフトしており、この配位子が金属の高原子価状態を安定化する傾向があることを示している。

B-1) 学術論文

T. NAGATA and K. TANAKA, "Pentadentate Terpyridine-Catechol Linked Ligands and Their Cobalt(III) Complexes," *Inorg. Chem.* **39**, 3515 (2000).

K. AIKAWA and T. NAGATA, "Synthesis of a Dinucleating Ligand Xanthene-bis(tris(2-pyridylmethyl)amine) and Its Manganese Complex," *Inorg. Chim. Acta* **306**, 223 (2000).

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(1999-2000).

C) 研究活動の課題と展望

これまで、光合成モデル系の構築を目指して均一系の分子間光励起電子移動を利用した触媒反応の開発に取り組んできた。昨年度は新たにポリマーを研究対象として加えたが、これは電子ドナー・アクセプター間の相互作用を溶液中でよりよく制御することを目指すものである。光励起電子移動を利用した触媒反応は効率を上げたり適用範囲を広げたりすることが大変難しいが、これは一見単純そうな反応であっても実際には非常に多くの反応が同時進行していることによる。特に、逆電子移動によるエネルギー散逸とラジカル中間体による副反応を抑制することは大変難しく、現状ではまだ基質や反応試剤を制限することによってようやく反応の選択性を確保する、という段階にとどまらざるを得ない。この壁を乗り越えるには電子移動と化学反応の速度ギャップを埋めることが不可欠である。上記b)で述べたレドックスポリマーの活用が1つの鍵になると期待している。

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) 有機n型半導体の開発

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(EL)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、昨年度、 $C_{60}F_{42}$ および $C_{132}F_{90}$ を有機銅を使ったクロスカップリングにより合成した。今年度は、直線状のオリゴマーである perfluoro-*p*-quinquephenyl から octiphenyl (PF-5P, 6P, 7P, 8P) の合成と評価を行った。これらの化合物は無色の固体で、有機溶媒に不溶である。DSC の測定ではガラス転移は観測されなかった。これらの材料を電子輸送層とした有機EL素子を作成したところ、dendrimer に比べはるかに優れた性能を示した。PF-6P の誘導体では、最高輝度が 10 V で 19970 cd/m² に達した。PF-7P および PF-8P の輝度 - 電圧、電流 - 電圧曲線は PF-6P のそれとほとんど同じであった。これは電子注入よりも電子移動が律速になっている可能性が高いためであると考えている。
- b) 最近、有機トランジスタ (Field Effect Transistor: FET) に注目が集まっている。これを構成する有機半導体は、たとえば α -sexithiophene に代表されるようにそのほとんどが p 型であり、n 型のは少ない。p 型および n 型から構成される消費電力の小さい相補型集積回路を構築するためには、大気中安定で電子移動度の高い有機 n 型半導体の開発が必要である。また、有機単結晶を使った FET ではレーザー発振や超伝導が観測されるなど基礎物理としても大きな関心を集めている。有機 n 型半導体は既存の化合物かその改良にとどまっておらず、合理的な分子設計による全く新しい分子というのは見当たらない。我々は、有機EL素子の電子輸送材料開発から得た知識を使い、有機FETに適した新規 n 型半導体の開発を進めている。具体的には全フッ素置換により電子受容性を高め、分子骨格にはできるだけ平面性の高いものを用いる。これにより、電子注入が改善され、結晶性が高くなることにより電子移動度の向上が期待できる。

B-1) 学術論文

Y. SAKAMOTO, T. SUZUKI, A. MIURA, H. FUJIKAWA, S. TOKITO and Y. TAGA, "Synthesis, Characterization, and Electron-Transport Property of Perfluorinated Phenylene Dendrimers," *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 1832 (2000).

S. B. HEIDENHAIN, Y. SAKAMOTO, T. SUZUKI, A. MIURA, H. FUJIKAWA, T. MORI, S. TOKITO and Y. TAGA, "Perfluorinated Oligo(*p*-Phenylene)s: Efficient n-Type Semiconductors for Organic Light-Emitting Diodes," *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 10240 (2000).

B-4) 招待講演

T. SUZUKI, "Perfluorinated Phenylene Dendrimers and Oligomers: Efficient Electron-Transport Materials for Organic Light-Emitting Diodes," FLUOROPOLYMER 2000: Current Frontiers and Future Trends, Savannah (U. S. A.), October 2000.

C) 研究活動の課題と展望

最近、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っている。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となってきた。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半導体の開発は、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) スピンエコー-NMR法の新たな可能性

A-3) 研究活動の概略と主な成果

a) マジック角試料回転(MAS)とスピンエコー-NMR法の組み合わせは、もっぱら固体状態の物質に含まれるスピン系の J 結合定数を測定するために用いられてきた。我々はスピンエコー-NMR法をMAS条件下で炭素-炭素(^{13}C - ^{13}C)2スピン系に適用した。その結果、今までに観測されたことのない複数の共鳴線が出現した。我々は付加的な共鳴線の位置および強度を表す解析式を導いて、それらの共鳴線の位置が試料回転周波数と化学シフト等方値差により決まることを見出した。さらに共鳴線は同種核間双極子相互作用が存在する時のみ生じることがわかった。

C) 研究活動の課題と展望

MAS条件下で用いられるスピンエコー-NMR法は、双極子相互作用を復活させることができる。それゆえ核間距離に関する情報が粉末試料を用いて簡単に手にはいる。しかしながら、この手法は隣り合った炭素-炭素同士の距離情報を得ようとする場合にしか使えない。それは付加的な共鳴線の強度が非常に小さいからである。今後は比較的長い核間距離をもったスピン系に対してもこの手法の適用を可能とするアイデアを考案したい。