

分子物質開発研究センター

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アルコールの酸化反応系を開発した。ベンジルアルコール、TEMPO (2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy, free radical)、デュロキノン¹のピリジン溶液に触媒量のポルフィリンを加えて可視光照射すると、ベンジルアルコールの酸化生成物であるベンズアルデヒドが最大70%の収率で得られた。この反応は、(1) ポルフィリンからデュロキノンへの光励起電子移動、(2) ポルフィリンカチオンラジカルによるTEMPOの一電子酸化、(3) (2) で生成したTEMPO由来のオキソアンモニウムカチオンによるアルコールの酸化、の三段階から成ると考えられる。デュロキノンは2電子還元を受けていったんテトラメチルヒドロキノンとなるが、系中のTEMPOがテトラメチルヒドロキノンを再酸化するため、デュロキノンが触媒量でも反応は進行する(デュロキノン 20 mol%, TEMPO 200 mol% で最高収率 63%)。高価なTEMPOの使用を触媒量に抑えるためにはTEMPOとヒドロキノンの反応を抑制する必要がある。デュロキノンのかわりに2,5-ジ-*tert*-ブチル-1,4-ベンゾキノンを用いたところ、TEMPO 20 mol% で最高86%の収率を実現できた。

また、ポルフィリンカチオンラジカルとTEMPOの間の電子移動の効率を上げるために、ポルフィリンとTEMPOを共有結合で結んだ化合物を合成したところ、触媒反応の効率がポルフィリン・TEMPO間の鎖長に依存することがわかった。この系の詳細な光化学について現在検討中である。

- c) ターピリジン N,N''-ジオキシド(terpyO₂)の金属錯体について研究した。TerpyO₂はマンガン・鉄・コバルト・ニッケルのそれぞれ2価イオンとビス型(2:1)の錯体を作る。ニッケル・鉄錯体のX線結晶構造解析から、2分子のterpyO₂がそれぞれmeridional位に3座配位していることがわかった。ターピリジン錯体と異なり、それぞれのterpyO₂分子はC₂対称の非平面配座をとっており、錯体全体の対称性はD₂となっている。M(III)/M(II) (M=Mn, Fe, Ni)の酸化還元電位は対応するターピリジン錯体と比較して-0.77から-0.24 V 負側にシフトしている。一方コバルト錯体ではCo(III)/Co(II)の電位はわずかに(+0.03 V)正側にシフトすることがわかった。

これらのビス型錯体のうち、鉄錯体とコバルト錯体はアセトニトリル中で一部配位子が解離して溶媒が配位することがESI-MSの結果から示唆された。そこで、3元系錯体の性質を調べる目的でterpyO₂・2座配位子(2,2''-ビピリジンなど)・過塩素酸鉄(II)を1:1:1で混合した溶液の電気化学応答を測定したが、錯体自体が不安定であるか、またはterpyO₂のビス型錯体と2座配位子のトリス型錯体の混合物の応答が得られるのみであった。以前にターピリジンを含む3元系錯体を効率良く合成する方法としてターピリジンと2座配位子をメチレン鎖で結んだ配位子を報告したが、ジオキシドの場合も同様なアプローチが必要であると考えられる。

また、これらの錯体と同様に、低い酸化還元電位を持ちかつ配位環境がターピリジンと類似している錯体を得ることを目的として、ターピリジンのピリジン環を1つまたは2つピロール環で置き換えた配位子を開発した。これらの配位子はルテニウムと安定な錯体を形成することがわかった。ピロール環1つの配位子についてルテニウム錯体のX線構造解析を行い、2分子の配位子がそれぞれmeridional位に3座配位していることがわかった。配位子はほぼ平面構造で、ビス(ターピリジン)錯体と構造的には類似している。この錯体の酸化還元電位はルテニウムビス(ターピリジン)錯体に比べて1 V負側にシフトしており、当初狙った通り低い酸化還元電位を持つ錯体が得られた。なお、本配位子は第一遷移金属とは安定な錯体を形成しにくいことがわかった。一方、上述のterpyO₂は鉄・マンガン・コバルト・ニッケルとは安定な錯体を形成するが、ルテニウムと反応させるとオキシドが脱離してターピリジン錯体のみが得られてしまう。従って、これらの配位子は金属の種類に関して相補的な機能を持っていると言える。

B-1) 学術論文

K. ITO, T. NAGATA and K. TANAKA, "Synthesis and Electrochemical Properties of Transition Metal Complexes of 2,2':6',2"-Terpyridine 1,1"-Dioxide," *Inorg. Chem.* **40**, 6331 (2001).

C) 研究活動の課題と展望

本年度は主に研究課題のc)に力を入れて取り組んできた。これは分子物質開発研究センターの開発課題研究であるが、本年度までの結果でこの課題についてはある程度の見通しがついたと考えている。来年度前半を目処に、課題提案者の田中晃二教授と協力してこれまでの結果をすべて論文発表し、本課題研究を完了する計画である。

研究課題のa)については、前年度までに還元反応を開発したのに対して、今年度は酸化反応の開発を行った。まだ効率の向上や反応機構の理解に関して不満足な点は残されているものの、実際に機能する系を見つけたことの意味は大きい。人工光合成系を設計するための役者は揃ったことになる。ただし、昨年度の「分子研リポート」にも書いた通り、これらの反応系はかなり複雑であり、さらに組み合わせて大きな反応システムを組み上げようとするときさまざまな干渉が起こってくる。

実際、研究課題b)に関連して「多段階レドックスポリマー」を利用した光合成モデル系を作るべく努力したが、反応系同士の望ましくない干渉のために意図した機能が実現できなかった(このため上では成果として報告していない)。干渉をできるだけ小さくする方策を現在検討している。個々の反応系ごとにアドホック的な方策をとるだけにとどまらず、できるだけ一般性のある原理を開拓したいと考えている。

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 および直線状オリゴマーの合成と評価を昨年度までに行っている。今年度は、ベンゼン環の1,3,5位にオリゴパラフェニレン基をもつ全フッ素置換体の合成と評価を行った。ベンゼン環をそれぞれ10, 13, 16個もつPF-10Y, PF-13Y, PF-16Yは、DSC測定でガラス転移のみが観測され、安定なアモルファス固体であることがわかった。PF-10Yの電子移動度は $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、アモルファス n 型半導体としてはかなり大きな値を示した。また、PF-10Yは最近注目されている燐光EL素子のホールおよびエキシトンブロック層として最も優れた材料であることがわかった。
- 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、たとえばセキシチオフェンに代表されるようにそのほとんどが p 型であり、 n 型のものは少ない。 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り、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。今年度、目標としていた完全フッ素化セキシチオフェンの合成に成功した。X線構造解析によるとこの分子は結晶中で完全な平面で、 π スタック構造をとることがわかっている。現在トランジスタの作成を進めているが、この方向での高い電子移動度が期待できる。

B-1) 学術論文

Y. SAKAMOTO, S. KOMATSU and T. SUZUKI, "Tetradecafluorosexithiophene: The First Perfluorinated Oligothiophene," *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 4643 (2001).

M. IKAI, S. TOKITO, Y. SAKAMOTO, T. SUZUKI and Y. TAGA, "Highly Efficient Phosphorescence from Organic Light-Emitting Devices with an Exciton-Block Layer," *Appl. Phys. Lett.* **79**, 156 (2001).

B-4) 招待講演

鈴木敏泰, 「フッ素化フェニレン dendrimer およびオリゴマーの合成と有機発光素子への応用」, 有機フッ素化学セミナー, 岡山, 2001年9月.

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。

田 中 彰 治 (助手)

A-1) 専門領域：構造有機化学、分子スケールエレクトロニクス

A-2) 研究課題：

a) シリコンナノテクノロジーとの融合を目指した大型分子機能システムの開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

a) 極限の機能集積度(1機能ユニット/平方ナノメートル)を有する「真に分子レベルの電子情報処理システム」の創出に至る中長期目標として、単一の大型平面分子骨格内に多種多様な分子機能ユニットを定序配列に作り込むプレーナ型モノシリック機能集積化分子の開発があげられる。その実現を目指して、本研究では可溶性・中分子量の機能分子モジュールを各種開発し、理論予想や実験条件に応じてモジュールを選択・結合する大型分子構築法について検討を進めている。一般に分子合成と半導体ナノテクノロジーとの融合を考慮した場合、機能分子群の組織化サイズとしては10 nm × 10 nmから100 nm × 100 nmが一応の数値目標と考えられる。本研究では、10 nm × 10 nm領域までは単一大型分子で対応し、それ以上のサイズ領域においては超分子的な方法論を用いることとした。具体的な研究課題は以下のとおり。

i) 電子構造制御用分子ブロックの開発：バルクレベルの電子素子の機能は半導体バンドのヘテロ接合に伴う現象を活用するものであるが、分子スケールエレクトロニクスにおいてはバンド - 分子軌道間、並びに分子軌道 - 分子軌道間のヘテロ接合が機能源と考えられる。その実験的検討を系統的に遂行するための分子開発として、フロンティア軌道準位を広範に変化させた一連の分子ブロック群の開発を進めている。本年度は、各ブロックを鎖状高分子化した場合の電子構造について九大・有機化学基礎研究センター理論グループとの共同研究を行った。[*J. Phys. Chem. B*, in press]

ii) 被覆型分子ワイヤーブロックの開発：パイ共役分子鎖内のキャリアー移動について安定性・信頼性を確保するため、分子鎖に絶縁層を付与する研究が進展している。本研究では、絶縁層部の配置や構造における欠陥を極限まで抑止するため、絶縁部を共有結合で強固に固定した分子電線(分子エナメル線)の逐次合成について検討を行っている。現在までに、鎖長1 ~ 10 nmまでのブロックの合成に成功している。

iii) 分子ジャンクションブロックの開発：分子鎖を格子状に精密配列するための分子ジャンクション部位の新規合成を行った。現在、大型鎖状分子のラダー化について検討を行っている。

iv) 分子アンカーブロックの開発：各種金属や半導体基板上に機能分子系を配置・固定化するためのアンカー分子ブロックとして、共有結合タイプ、水素結合タイプ、及び配位結合タイプのものを新規合成した。

v) 基板上における分子組織化法の新規開発：各種の構造修飾を行った鎖状分子の基板上での構造特性を系統的に解明するため、物質・材料研究機構ナノマテリアル研究グループとの共同研究を進めている。本年度は、アルキル鎖や絶縁被覆部位を有する鎖状分子について高分解能STM計測を行い、その実空間像から基板上での分子構造と自己組織化能との相関について明らかにした。そのフィードバックとして、基板上で特異的に機能しうる分子認識システムの新規開発を進めている。

B-2) 国際会議のプロシーディングス

S. TANAKA and Y. YAMASHITA, "Novel Synthetic Approach to 5-10 nm Long Functionalized Oligothiophenes," *Synth. Met.* **119**, 67 (2001).

S. TANAKA and Y. YAMASHITA, "Novel Synthetic Approaches to Multifunctional π -Conjugated Oligomers for Molecular Scale Electronics," *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **26**, 739 (2001).

B-4) 招待講演

田中彰治, 「自己組織化能を有する大型分子の設計・開発」, 第2回 宇宙環境利用推進センター・ナノ構造体の自己組織化研究会, 東京, 2001年9月.

B-6) 学会および社会的活動

学会の組織委員

分子研分子物質開発研究センター・特別シンポジウム「分子スケールエレクトロニクスにおける新規分子物質開発」主催者 (1998).

応用物理学会・日本化学会合同シンポジウム「21世紀の分子エレクトロニクス研究の展望と課題——分子設計・合成・デバイスからコンピュータへ——」日本化学会側準備・運営担当(2000).

第12回日本MRS学術シンポジウム: セッション H「単一電子デバイス・マテリアルの開発最前線 ~ 分子系・ナノ固体系の単一電子デバイス ~」共同チェア (2000).

First International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, 組織委員 (2001).

C) 研究活動の課題と展望

本研究は「最も狭義の分子エレクトロニクス」の立場をとるものであり、システムの全構成分子の各々に対しユニークなアドレスと電子機能を割り振ることを前提とした分子開発を進めている。そのための要素技術は分子の高次組織化法であるが、この課題に関し現在主流となっている分子設計戦略は、合成簡便な低分子ブロックベースの超分子アーキテクチャである。しかし、DNAに代表される生体情報処理システムの主幹をなす分子物質系が、各種機能ユニットが共有結合により定序配列に組み込まれた大型分子、並びにそれら大型分子の超構造体」であることを考えると、分子エレクトロニクスにおける大規模・素子集積化においても大型分子が根幹構成ユニットとなる可能性は大であると考えている。一般に合成に多大な労力が必要となる大型分子ブロックの新規開発ではあるが、分子開発者として挑戦する魅力は多々あるものと考えている。

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
- b) ^{14}N overtone 断熱的反転パルスを用いた REDOR 現象の観測

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、これまでは もっぱら 固体状態のスピン系の 間接スピン - スピン結合を測定するために用いられてきた。我々は MAS 条件下でスピンエコー NMR 法を炭素 - 炭素 (^{13}C - ^{13}C) 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。さらに付加的な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。
- b) 固体粉末試料中の炭素 - 窒素核間距離を測定するために開発された Rotational echo double resonance (REDOR) NMR 法は、測定対象となるスピン系の窒素核を ^{15}N で同位体置換しないと使えない。本研究では、天然で 99.6% の存在比をもつ ^{14}N をそのまま用いて REDOR の実験を行うことを試みた。固体粉末試料中の ^{14}N スピンは、大抵 1 MHz を超える核四極子結合定数をもつため、いままではほとんど NMR 測定で利用されることがなかった。本研究では、overtone 断熱的反転パルスを使って ^{14}N スピンの磁化を反転させることを行った。

B-1) 学術論文

H. FUJIMORI, D. KUWAHARA, T. NAKAI and S. MIYAJIMA, “Transient ^{13}C - ^1H nuclear overhauser effect in liquid crystal,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 1117 (2001).

D. KUWAHARA, T. NAKAI, J. ASHIDA and S. MIYAJIMA, “Real figure of two-dimensional spin-echo NMR spectra for a homonuclear two-spin system in rotating solids,” *Mol. Phys.* **99**, 939 (2001).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

D. KUWAHARA, T. NAKAI, J. ASHIDA and S. MIYAJIMA, “Novel structure discovered on two-dimensional spin-echo NMR spectra for a homonuclear two-spin system in rotating solids,” *Proceedings of 14th Conference of the International Society of Magnetic Resonance* 130 (2001).

C) 研究活動の課題と展望

MAS を行っている粉末試料にスピンエコー NMR 法を用いると、核間距離に関する情報が簡単に手に入る。しかしながらこの手法では、隣り合った炭素 - 炭素間の距離しか測定することができない。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を用いて距離情報を引き出すことを考えたい。また ^{14}N スピンの overtone 断熱的反転パルスを用いた REDOR の実験に関しては、 ^{13}C - ^{14}N スピン系のハミルトニアンを使った計算機シミュレーションを行って、最適な実験条件を求めることを試みる。