

機関番号：12601

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2009～2013

課題番号：21108002

研究課題名(和文) 刺激応答分子の創製とその精密配列による化学素子の開発

研究課題名(英文) Chemical Devices Using Intelligent Molecular Systems and Surface Technology

研究代表者

西原 寛(Nishihara, Hiroshi)

東京大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70156090

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 111,400,000円、(間接経費) 33,420,000円

研究成果の概要(和文)：配位プログラミングを用いて外部刺激に反応する機能性分子ネットワークを作製する手法を確立し、それらの基本特性の解析と化学素子の創製を目的とした。電極固定したヘテロ構造錯体分子ワイヤの電子移動現象を定量的に評価できることを示し、水素終端シリコン基板上へのパイ共役分子ワイヤの構築法を確立して、フォトクロミック分子の導電性の光スイッチングに成功した。また二相界面ボトムアップ合成により、金属錯体ナノシートの作製法を編出し、レドックス活性で導電性のニッケラジチオレン単層シートの合成に成功した。また生体コンポーネントのPSIを分子配線した光検出系の高感度化に成功した。その他多様な刺激応答分子を創製した。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to achieve the construction of intelligent molecular networks using coordination programming, to analyze their physical and chemical characteristics, and to develop chemical devices based on their unique functions. We have revealed that the whole electron transfer behavior of a molecular network can be quantitatively estimated by adding the contribution of each molecular unit comprising the network. New methods to connect vinyl and aryl groups to Si surface were developed and used for fabrication of a photo-switch of molecular electrical conductivity. We also created an interfacial method to synthesize metal complex nanosheets, and succeeded in preparation of a redox active and electronically conductive single-layer nickeladithiolen pi-nanosheet. A highly sensitive photosensor based on a combination of bio-component, PSI with molecular wire, AuNP and electrode was constructed. Various kinds of new stimuli-responsive molecules were also synthesized.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：配位プログラミング 金属錯体 刺激応答性分子 界面修飾 化学素子 光機能性 電子移動

1. 研究開始当初の背景

生体系の光合成等で達成されているような、異なる機能分子を組み合わせることで極限性能をもつ化学システムをつくることは、科学技術の最終目標の一つである。分子機能を引出す手段として、電極表面に分子を積み上げる方法がある。例えば、金属ナノ粒子の電気化学系での SET 現象 (Murray et al. *Science* 1998)、金上に固定した分子モーター (Feringa et al. *Nature* 2005)、グルコースオキシダーゼの金ナノ粒子結合体の金電極固定による迅速電子移動 (Wilner et al. *Science* 2003) などが報告されている。さらに電界効果トランジスタ (FET) と組み合わせることで超高感度化する方法がある。例えば、レドックス金属錯体単分子トランジスタのクーロンブロッケードと近藤効果 (Park et al. *Nature* 2002) が報告されている。

代表者 (西原) らは、電子移動制御系に関して、レドックス高分子薄膜電極を用いた一方向電子移動やケミカルダイオードの研究を 20 年前に開始し、分子機能素子を目指した研究を展開してきた。最近、新規 π 共役有機金属導電性高分子の合成と光伝導性や強磁性的相互作用の発現 (*J. Am. Chem. Soc.* 2003, etc)、レドックスや発光等と連動して多重応答性を示すフォトクロミック錯体 (*J. Am. Chem. Soc.* 2001, 2002, 2003, 2005, 2008; *Angew. Chem.* 2006, 2006; *Chem. Eur. J.* 2007, 2008; *Chem. Commun.* 2001, 2007, etc)、プロトン応答原子価互変異性体を作るドナーアクセプター共役錯体 (*J. Am. Chem. Soc.* 2001, 2009; *Angew. Chem.* 2006, 2007; *Chem. Commun.* 2009, etc)、メタラジチオレン錯体の多核化による多段・多電子レドックス制御 (*Dalton Trans.* 1998, 2009; *Inorg. Chem.* 2005; *Angew. Chem.* 1999, 2009, etc) を行なった。さらに、界面ボトムアップ錯形成法による錯体分子オリゴマーワイヤ構築の研究と単分子鎖内レドックス伝導の新概念の提案 (*Chem. Lett.* 2005, *Chem Asian J.* 2007; *Chem. Commun.* 2007 etc) (図 2B)、卓越した長距離電子輸送能の発現 (*Chem Asian J.* 2009)、ナノ粒子の表面配列と単電子移動に関する研究 (*Langmuir* 2001, 2002, 2003; *Chem. Commun.* 2001, 2002; *J. Phys. Chem.* 2003; *Chem. Eur. J.* 2006; *Angew. Chem.* 2008, etc)、光合成タンパク質複合体 PSI - 分子ワイヤ - FET を用いるフォトンセンサーの開発 (*Biochem. Biophys. Acta* 2007; *Angew. Chem.* 2009, etc) など、分子機能の高度化と分子素子作製の研究を行ってきた。それらの研究を踏まえて、今、機能分子のネットワークと FET とを組み合わせる分子機能素子を大きく展開する状況にある。一方分担者の中里は、独自の電気化学用 CMOS 集積回路を設計、開発し、それを用いた DNA センサーなどの生体センサーを開発してきた。

2. 研究の目的

外部刺激に応答して構造や物性を变化する金属錯体や金属ナノ粒子を連結して思い通りの電子、光、磁気機能を持つ分子ネットワークを自在に作製する手法を確立し、それらの分子ネットワークの基本特性を理論に基づき解析するとともに、微小ゲート CMOS 集積回路と組合せることによって“分子機能素子”をつくる。具体的な開発項目は光 - 電子変換、化学 - 電子変換などの分子機能をもつ超高感度素子である。3 段階の達成目標を設定する。1) 新しい刺激応答分子修飾電極の作製と機能 (東大)。新しい分子の基板連結法を開発する。また単一分子で光信号、化学シグナルや温度や、分子の特異的な動き (異性化など) 及びそれに伴うポテンシャル変化として電気信号を与える分子や、逆に電気信号によって光、化学特性が変化する分子を創製し、電極に固定して、多重機能分子システムをつくる。2) 基板表面での自在な分子ネットワークの構築 (東大)。界面での錯形成反応等の繰返しを用いて分子ネットワークをつくり、電子移動解析を行なうことによって、望みの電子移動を行う分子回路の構築を可能にする。まず最近提案した「単分子鎖内レドックス伝導」の概念 (*Chem. Asian J.* 2007, 2, 367) や長距離電子輸送能 (*Chem. Asian J.* 2009, in press) を発展させ、様々な構造の分子ネットワークの電子移動・輸送特性と、ポテンシャル傾斜配列、分子幾何構造、 π 共役性などの種々の要因との関係を解析する。3) 微小ゲート CMOS 集積回路を用いる超高感度素子の開発 (東大、名大)。電気化学系に使用可能なサブミクロンサイズのゲートをもつ CMOS 集積回路を開発する。特にこれまでの実績 (*IEICE Trans.* 2008, E91-C, 1505) を踏まえて微細化ソース - ドレインフォロワ回路により高感度を実現する。機能性分子ネットワークをこの CMOS 集積回路に接合することによって、極少数の光子を電気信号で検出する素子、光子の入出力を記憶する分子メモリ、特定分子との相互作用を電気信号に変換して超高感度に検出する分子センサーなどを開発する。

3. 研究の方法

研究計画は 3 段階からなる。第 1 段階では、基板表面への分子ワイヤの新しい固定方法を確立する。特にシリコン基板については、すでに開発した Pd, Rh 錯体触媒を用いる Si-C 結合生成反応を利用して、アール基を直接共有結合にてシリコン基板上に固定する反応を開発する。次に、フォトクロミック金属錯体分子等に基板表面固定用の官能基を付与してそれらの修飾電極をつくり、光信号、化学シグナルや温度や、分子の特異的動き (異性化など) と電気信号を連動させて、多重機能分子システムをつくる。

第 2 段階では、逐次反応による分子ネット

ワークを構築に関しては、溶液中での直線形架橋配位子を用いる一次元構造、三方向架橋配位子を用いる分岐構造分子ネットワークに加えて、縦横相互作用配位子を用いる三次元ネットワークを用いて、分子ネットワーク中の電子輸送特性を解明する。特に軌道エネルギーレベルが階段状に並ぶ分子ネットワークを作製し、電子移動効率を上げる条件を明らかにする。

第3段階では現在開発中の10 μmサイズのゲートをもつ電気化学用CMOS集積回路を、より高精度、低ノイズになるよう、回路・製法および界面の最適化を図る。このCMOS集積回路のゲートを基板として、機能性分子ネットワークを接合し、同サイズのマイクロ電極と比較しながら、信号の超高感度化を達成する。最終的に、極少数の光子を電気信号で検出する素子、光子の入出力を記憶する分子メモリ、特定分子との化学的相互作用を電気信号に変換して超高感度に検出する分子センサー、などを開発する。

4. 研究成果

1) 界面固定分子ワイヤの合成と電子移動現象の解析

電極表面に配位子を有する単分子膜を形成し、その上に金属イオン、架橋配位子を交互に結合させることにより、任意の金属イオンと配位子の並び方と数を制御した分子ワイヤが構築できる。これまでに、一次元および樹状分子ワイヤ膜の電子移動が分子鎖内の電子ホッピングする機構であること、 π 共役レドックス分子ワイヤが高い長距離電子輸送能を持つことを見出してきた。本領域研究において、分子ワイヤの電子輸送特性への表面接合分子ユニット(図1)および末端レドックス分子ユニットの役割を評価し(図2), 各分子ユニットの効果の加算を用いて全体の電子移動現象を定量的に評価できることを明らかにした。

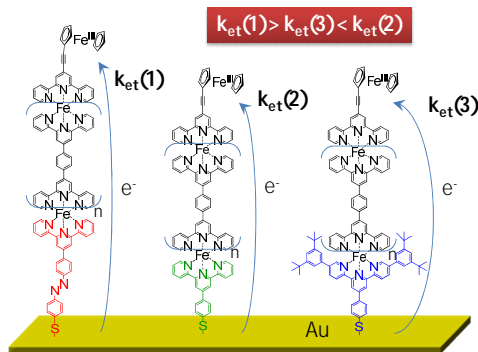


図1. 電子移動速度定数に対する表面ジャンクション効果.

水素終端シリコン基板のヒドロシリル化反応では熱的および化学的に安定な Si-C 共有結合で分子を固定化できるため、半導体表面に分子ワイヤの電子移動機能を直接付与でき、分子素子への展開が期待される。本領域研究では、フォトクロミック特性を持つジアリールエテンの末端にエチニル基を持つ新規誘導体のヒドロシリル化反応によって、Si(111)基板上に π 共役リンカーでジアリールエテンユニットを固定し、導電性AFMを用いて、可視光と紫外光による分子ワイヤの導電性の可逆なスイッチングに成功した(図3)。

ルエテンの末端にエチニル基を持つ新規誘導体のヒドロシリル化反応によって、Si(111)基板上に π 共役リンカーでジアリールエテンユニットを固定し、導電性AFMを用いて、可視光と紫外光による分子ワイヤの導電性の可逆なスイッチングに成功した(図3)。

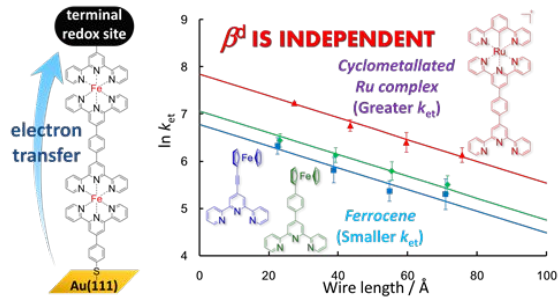


図2. 電子移動速度定数に対する末端レドックス分子ユニットの影響.

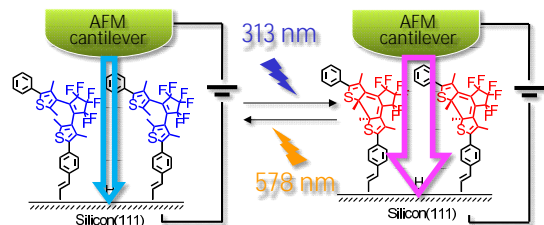


図3. フォトクロミック分子修飾シリコン電極を用いる導電性の光制御.

次に水素終端化シリコン基板表面とエチニルテルピリジンとの反応でテルピリジン配位子を固定した系を用いて、任意の長さの直線形および樹状形の錯体オリゴマーの分子ワイヤを固定することに成功した(図4(A)). 室温でのAFM観察により基板に垂直に立つ分子ワイヤが示された。また光応答性をもつ低ドープ n-Si 基板上に作製した鉄錯体ワイヤでは、レドックス挙動の光照射による on-off 応答が観測され、繰り返し安定性が示された。さらに、新たな水素終端シリコン表面のアリール基の修飾法として、Pd 触媒と塩基の存在下でヨウ化アリールを水素終端化した Si(111)基板と反応させて Si-aryl 結合を形成する独自の方法を用いてテルピリジル基を固定し、それを起点とした逐次的な錯体形成反応により、錯体ワイヤの構築に成功した(図4(B)).

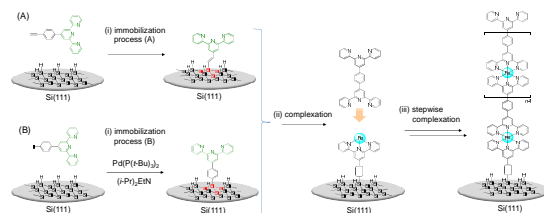


図4. 水素終端シリコン表面の化学修飾による分子ワイヤの構築.

2) 金属錯体ナノシートの創製

グラフェンのように、二次元に拡張した高

い異方性をもつナノシートは特異な物性を生み出す興味深い物質である。ボトムアップ合成で導電性を持つ金属錯体ナノシートを作る目的で π 共役メタラジチオレンナノシートを合成した。ニッケルイオンとベンゼンヘキサチオールを液液界面において錯形成させることで、数 μm の膜厚の半導体性黒色フィルム物質が得られた。また配位子の量を精密に調整した気液二相界面によりジチオレンナノシートを合成し、基板に転写することで、単層ないし数原子層のジチオレンナノシートを合成することに成功した(図5)。これらのナノシートはNi(IV)/Ni(III)の混合原子価状態だが、可逆なレドックス特性を示し、化学的酸化還元によりNi(III)とNi(IV)の単一原子価状態にできる。またニッケラジチオレンナノシートは導電性を示すことが明らかとなった。

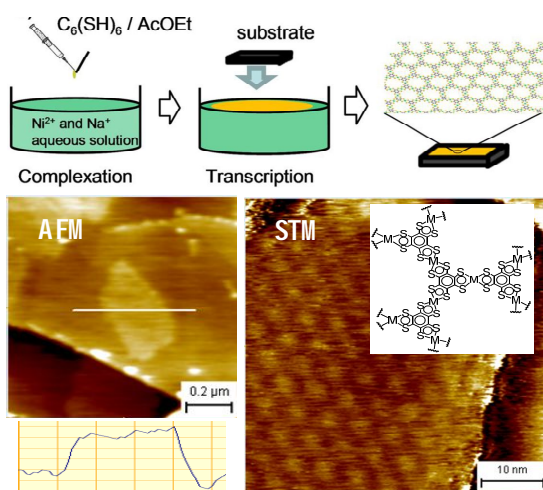


図5. ニッケラジチオレン ナノシート合成と単分子膜のAFM像(A)およびSTM像(B)。

3) 生体コンポーネント, PSI を分子配線した光検出系の開発

室温でほぼ100%の光電変換効率を有する光合成系のコンポーネント, PSIを取り出して分子ワイヤと連結する方法を用いて光電変換系を構築することは、新タイプの高感度光センサーの開発につながる。PSI-人工VK1-金ナノ粒子複合系をFETゲートに固定する系で、金ナノ粒子の単電子移動(SET)特性を利用すれば、高感度フォトン検出が期待できる。本領域研究では、PSI-分子ワイヤ-金ナノ粒子-金電極の接合系に二種の界面活性剤を加えることによって、光電変換特性が大きく向上することに成功した(図6)。

4) 刺激応答分子の創製

プロトン応答性ドナーアクセプター共役錯体、光機能性の新規縮環構造をもつドナーアクセプター共役体、4-メチルピリミジン配位子のピリミジン環の反転に伴ってレドックス特性が変化する銅錯体系、酸塩基応答性、レドックスや磁性と光応答性が連動するフォトクロミック金属錯体、フォトクロミック高分子錯体、核間電子相互作用をもつメタラジチオレン拡張系、特異な電子構造を持つ含

TEMPO ラジカルジチオラト錯体の合成に成功した。

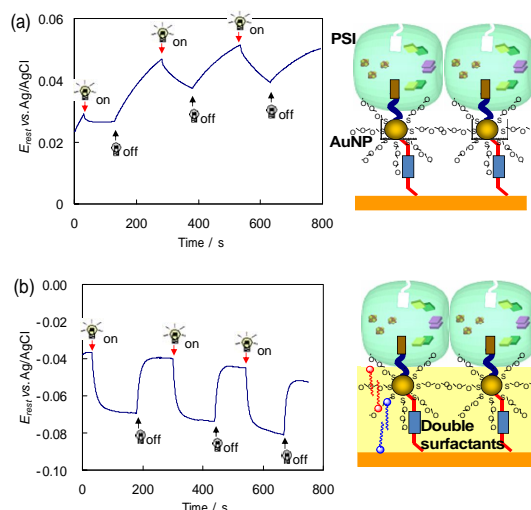


図6. PSI-人工VK1 金ナノ粒子複合系と界面活性剤を用いる光センサ。

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91件)

- 1) R. Matsuoka, R. Sakamoto, T. Kusamoto, T. Kambe, K. Takada, H. Nishihara, *Chem. Commun.*, in press (2014). DOI: 10.1039/C4CC02022G (査読有)
- 2) H. Maeda, R. Sakamoto, H. Nishihara, *Chem. Eur. J.*, **20**, 2761-4 (2014). DOI: 10.1002/chem.201304588 (査読有)
- 3) M. Kishida, T. Kusamoto, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 4809-12 (2014). DOI: 10.1021/ja412528d (査読有)
- 4) T. Kambe, R. Sakamoto, K. Hoshiko, K. Takada, M. Miyachi, J. Ryu, S. Sasaki, J. Kim, K. Nakazato, M. Takata, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 2462-5 (2013). DOI: 10.1021/ja312380b (査読有)
- 5) S. Katagiri, R. Sakamoto, H. Maeda, Y. Nishimori, T. Kurita, H. Nishihara, *Chem. Eur. J.*, **19**, 5088-96 (2013). DOI: 10.1002/chem.201203913 (査読有)
- 6) R. Sakamoto, Y. Ohirabaru, H. Maeda, S. Katagiri, H. Nishihara, *Chem. Commun.*, **49**, 7108-10 (2013). DOI: 10.1039/C3CC42478B (査読有)
- 7) R. Sakamoto, S. Katagiri, H. Maeda, H. Nishihara, *Coord. Chem. Rev.*, **257**, 1493-1506 (2013). DOI: 10.1016/j.ccr.2012.08.025 (査読有)
- 8) Y. Yamanoi, J. Sendo, T. Kobayashi, H. Maeda, Y. Yabusaki, M. Miyachi, R. Sakamoto, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 20433-9 (2012). DOI: 10.1021/ja308606t (査読有)
- 9) M. Nishikawa, K. Nomoto, S. Kume, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**,

- 10543-53 (2012). DOI: 10.1021/ja3028873 (査読有)
- 10) K. Uchida, Y. Yamanoi, T. Yonezawa, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 9239-41 (2011). DOI: 10.1021/ja203269t (査読有)
- 11) M. Hayashi, F. Toshimitsu, R. Sakamoto, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 14518-21 (2011). DOI: 10.1021/ja2054176 (査読有)
- 12) I. Nakamura, Y. Yamanoi, T. Imaoka, K. Yamamoto, H. Nishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 5830-3 (2011). DOI: 10.1002/anie.201102836 (査読有)
- 13) H. Maeda, R. Sakamoto, Y. Nishimori, J. Sando, F. Toshimitsu, Y. Yamanoi, H. Nishihara, *Chem. Commun.*, **47**, 8644-6 (2011). DOI: 10.1039/C1CC12832A (査読有)
- 14) T. Kurita, Y. Nishimori, F. Toshimitsu, S. Muratsugu, S. Kume, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 4524-5 (2010). DOI: 10.1021/ja910462x (査読有)
- 15) K. P. Rao, T. Kusamoto, F. Toshimitsu, K. Inayoshi, S. Kume, R. Sakamoto, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 12472-9 (2010). DOI: 10.1021/ja105250f (査読有)
- 16) M. Nishikawa, K. Nomoto, S. Kume, K. Inoue, M. Sakai, M. Fujii, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 9579-81 (2010). DOI: 10.1021/ja103718e (査読有)
- 17) T. Kusamoto, S. Kume, and H. Nishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 529-31 (2010). DOI: 10.1002/anie.200905132 (査読有)
- 18) M. Miyachi, Y. Yamanoi, Y. Shibata, H. Matsumoto, K. Nakazato, M. Konno, K. Ito, Y. Inoue, H. Nishihara, *Chem. Commun.*, **46**, 2557-9 (2010). DOI: 10.1039/B926841C (査読有)

〔学会発表〕(計 255 件)

- 1) H. Nishihara, "Interfacial Synthesis of Redox-active Metal Complex Nanowires and Nanosheets", 44th IUPAC World Chemistry Congress 2013, Aug. 12, 2013, Istanbul, Turkey

〔図書〕(計 10 件)

- 1) R. Sakamoto, H. Nishihara, "Electrochromic and Photochromic Properties" (Chapter 8.14), in *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, Volume 8, ed. V. W. W. Yam, Elsevier Science, pp. 916-967 (2013)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 3 件)
(非公開)

取得状況 (計 2 件)

名称: 化合物、フォトクロミック材料、電子材料、化合物製造方法、2,3-ビス(N,N-ビス(p-

アニシル)4-アミノフェニルエチニル)フマル酸ジメチル製造方法
発明者: 西原寛、坂本良太
権利者: 東京大学
種類: 特許
番号: 5187773 号
取得年月日: 2013 年 2 月 1 日
国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等:

<http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/inorg/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西原 寛 (Hiroshi Nishihara) (東京大学・大学院理学系研究科・教授)

研究者番号: 70156090

(2) 研究分担者

中里 和郎 (Kazuro Nakazato) (名古屋大学・大学院工学研究科・教授)

研究者番号: 90377804

(2) 研究分担者

山野井 慶徳 (Yoshinori Yamanoi) (東京大学・大学院理学系研究科・准教授)

研究者番号: 20342636

(2) 研究分担者

坂本 良太 (Ryota Sakamoto) (東京大学・大学院理学系研究科・助教)

研究者番号: 80453843

(2) 研究分担者

草本 哲郎 (Tetsuro Kusamoto) (東京大学・大学院理学系研究科・助教)

研究者番号: 90585192

(3) 連携研究者

宇野 重康 (Shigeyasu Uno) (立命館大学・理工学部・准教授)

研究者番号: 40420369