

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 3 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2013

課題番号：22350026

研究課題名(和文) 分子素子開発に向けた拡張 共役系多核金属錯体に関する研究

研究課題名(英文) study on metal complexes with extended pi-conjugated system toward molecular circuits

研究代表者

穂田 宗隆 (Akita, Munetaka)

東京工業大学・資源化学研究所・教授

研究者番号：50167839

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,600,000円、(間接経費) 4,380,000円

研究成果の概要(和文)：分子回路の開発に向けて分子デバイス開発を行い、以下の成果をあげた。1) 二次元分子ワイヤーの構築 分子回路における配線材料として二次元骨格を有する分子デバイスとして、ヘキサアールベンゼン系の有効性を示した。2) 光スイッチの原理解明 性能の金属や配位子に対する依存性を量子化学計算により解析し、光過程の終盤の過程により反応が支配される。3) 集積型拡張 共役金属錯体の創製 ポルフィリンを含む単核、二核、四核錯体を合成し、そのスタッキング、発光特性のスイッチング、リンカー性能、二次元金属間相互作用を明らかにした。

今後、本研究で得られた成果に基づいて、分子回路構築に一步でも近づきたい。

研究成果の概要(英文)：The following three results relevant to molecular device have been obtained. 1) construction of 2-dimensional wiring system: Hexaarylbenzene turns out to be effective 2-dimensional linker for molecular wiring. 2) mechanism of photoswitching: Dependence of performance on the metal and ligand has been analyzed by quantum chemical method. The occurrence is dependent on a process in the final part. 3) metal complexes with extended pi-conjugated systems: Mon-, di- and tetra-nuclear porphyrin complexes are prepared and their properties relevant to stacking, switching of luminescent properties, linker performance, and 2-dimensional M-M interaction have been studied. These findings would lead to development of molecular devices in the future.

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：分子回路 分子ワイヤー 分子ジャンクション ポルフィリン 有機金属化学

## 1. 研究開始当初の背景

次世代の高密度かつ高機能電子機器材料の開発において、トップダウンおよびボトムアップの両面から、数多くの研究が展開されている。その中で、電子材料としての機能(ワイヤーやトランジスタ、メモリーなど)を分子によって表現するボトムアップの手法による、究極の『分子ナノコンピュータ』などに至る『分子回路』の開発が注目を集めている。近年、この課題の実現に向けて、化学的なアプローチによる基礎研究が精力的に進められている。しかしながら、現在までのところ、もっとも初歩的な分子素子である配線材料(リード線)に対応する“分子ワイヤー”の段階にとどまっており、挑戦的な研究領域となっている。申請者は、現在、一次元分子ワイヤーの研究に続いて、『分子回路』実現を目指して、配線を意識した分岐構造をもつ『多次元構造分子ワイヤー』およびスイッチ・抵抗・コンデンサーなどの『高機能分子素子』開発を目的として研究を進めている。

具体的には、これまで申請者は、一次元  $\pi$  共役分子の両末端に金属錯体を導入した種々の“ $\pi$  共役金属錯体”を構築してきた。中でも 12 個の炭素鎖を含む  $M-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-M$  の合成および構造解析に世界に先駆けて成功し(当時最長のポリインジール金属錯体)、この全長 2 ナノメートルにも達する  $\pi$  共役金属錯体において、両末端の酸化還元活性な金属部位が  $\pi$  共役炭素を通じて効率的に電子伝達して、優れたナノサイズの電子伝達素子(=分子ワイヤー)となることをすでに明らかにしている。

これに続く一次元分子ワイヤーの特筆すべき研究結果として、種々の直鎖状共役分子と金属錯体からなる一次元分子ワイヤーの構築と世界最高レベルの電子伝達能の実現、 $\pi$ -スタッキングを架橋部位に導入した分子ワイヤーの構築および光スイッチング可能な機能性分子ワイヤーの実現などを達成してきた。

## 2. 研究の目的

本研究は、複数の金属錯体と共役分子の多次元的な連結により、前例のない『拡張共役-金属錯体』を構築すると共に、その高次集積化を達成することで、電子伝達能を基盤とする独創的な機能性分子素子、ひいては分子回路の開発を目指すものである。

## 3. 研究の方法

酸化還元活性な  $MCp^*(dppe)$  フラグメント ( $M=Fe, Ru$ ) を含む分子ワイヤー、分子スイッチ、分子ジャンクションを設計、合成し、得られた金属錯体を、各種分光学的手法ならびに単結晶 X 線結晶構造解析により同定、構造決定し、その金属間相互作用を、電気化学的測定によって得られる均化定数( $K_c$ )ならびに一電子酸化体の近赤外領域に観察される intervalence charge transfer band (IVCT バンド) から算出される電子カップリング( $V_{ab}$  値)をもとに評価する。得られた評価値を元に、よりよい性能を発揮する電子デバイスの分子設計を行い、このサイクルを繰り返すことにより、最高性能を有する分子デバイス開発を行う。

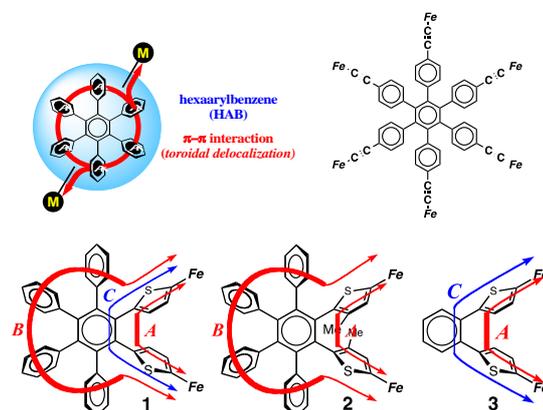
性能発揮の原理を解明するために量子化学計算を行い、それにより得られた知見を分子設計に展開し、より高性能な分子デバイスの開発に挑戦した。

## 4. 研究成果

### 1) 拡張共役系二次元分子ワイヤーの構築

分子回路における配線材料として二次元骨格を有する分子デバイスを合成する必要がある。これまでエチレンやベンゼンなどの二次元有機骨格をもとにした分子設計が行われてきたが、その発展性には限界があるために、それ以外の二次元系を開発する必要がある。この要請に向けて本研究では、ヘキサアリールベンゼンとポルフィリン系を基軸とした共役系の開発に取り組んだ。ポルフィリン系については 3) で説明する。

まず、ヘキサアリールベンゼン(HAB)系では、周縁の芳香族環の電子同士が互いに向き合っているために、その電子系同士が重なり合って相互作用する結果、その環状相互作用を介して金属間相互作用が可能かどうかを検証した。



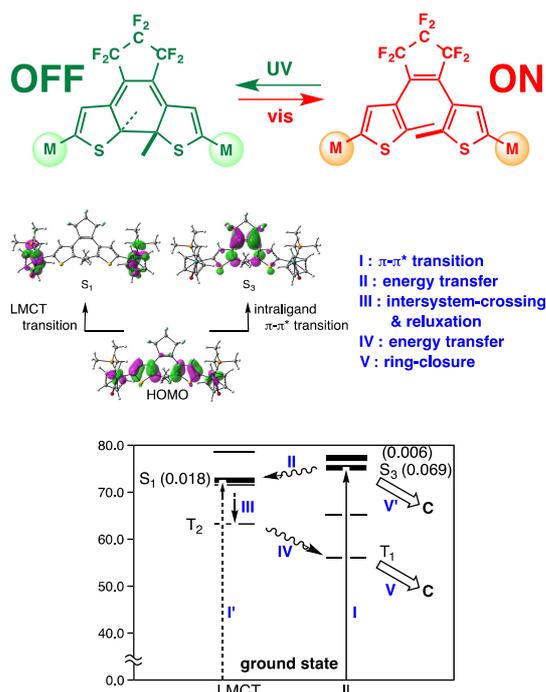
その結果、上図に示した 6 核錯体をはじめ

様々な錯体を合成した結果、確かに HAB 系を通して金属間相互作用が起こることを確認でき、この系が二次元伝達系として利用できることを明らかにした。

ただ、この系では、周縁芳香族環の相互作用(A+B)に加えて、周辺ベンゼン環を介した相互作用(C)も可能であるため、果たして前者が主に寄与しているかどうかを確認する必要がある。これを明らかにする目的で三種類の誘導体の電子伝達能を評価した結果、周縁ベンゼン環を含まない3では明らかに性能が劣り、チオフェン環の回転を止めるためにメチル基を導入した2でも伝達能が維持されたことから、HAB 系では確かに周縁芳香族環を介した相互作用が存在することが確認された。HAB 系は注目を集めている電子系ではあるが、このような相互作用を直接的に加速することができた希有な系である。

## 2) 環境応答型スイッチングシステムの原理説明

すでにフォトクロミックユニットを含む光スイッチの開発に成功しているが、スイッチ性能の金属や配位子に対する依存性は未解明のままであった。その作用機作を明らかにするために実験を行うとともに、量子化学計算による作用機構説明を行った。



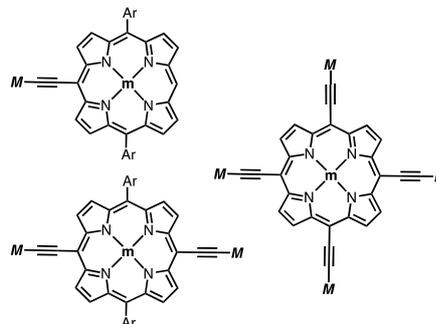
その結果、閉環の光過程(左→右)は、I~Vに示した一連の過程を経て進行することが明らかとなった、すなわち、主経路は、配位子の光励起(I) → 配位子から金属へのエネルギー移動(II) → 系間交差と緩和(III) → 三重項最低励起状態( $T_2$ )から配位子の最低三重項

励起状態( $T_1$ )へのエネルギー移動を経て、閉環(V)することが明らかとなった。このうち金属種の影響を最も受けるのは IV であり、金属、配位子の種類によって  $T_2$  のエネルギーレベルが大きく上下動し、その結果過程 IV が発熱的であれば反応は進行するし、吸熱的になれば  $T_2$  から基底状態に緩和して閉環反応は進行しなくなることがわかり、有機物では一重項状態のみを経て光開閉環が進行するのに対し、金属錯体系では系間交差を経て三重項状態を経るという特徴が明らかとなった。

## 3) 集積型拡張 共役金属錯体の創製

拡張 共役系を有する代表的なものにポルフィリンがあげられる。ポルフィリンは優れた酸化還元、光物性を示す上に中心金属に対する配位によってスイッチングや巨大平面とのスタッキングなど様々な新規物性を発現することが期待される。

本研究では、ポルフィリン分子に酸化還元活性な  $MCp^*(dppe)$  フラグメントを導入して、このフラグメントの酸化還元をトリガーとするスイッチングやこれをプローブとするシステムの開発を行った。



上図に示した単核、二核、四核ポルフィリン錯体を合成し、同定した。単核錯体は、電子求引性のナフタレンジイミドとスタッキングするほか、M部分の参加によってポルフィリン部分の発光特性の ON/OFF スwitching できることが明らかになった。二核錯体については、金属間距離が  $15\text{\AA}$  程離れているにもかかわらず、相当の金属間距離を有する誘導体と比べて、格段に強い金属間相互作用を示したことから、分子ワイヤーの有効なリンカーとして作用することが明らかとなった。また、m部分に対する配位により若干ではあるが、金属間相互作用を調整できることも明らかにした。

一方、四核錯体については、モノカチオン種、ジカチオン種を単離することに成功し、また、二次元的な金属間相互作用を観察することに成功した。また、ジカチオン種は反磁性であり、そのような磁性を示すことは大変

興味深いが、その原理の解明は課題として残された。

以上述べてきたように、本研究を通じて、分子回路の配線に関する技術は、長足の進歩を遂げた。今後は、トランジスターなどの分子パーツを拡充し、本研究で得られた配線系を相互に組み合わせることによって、分子回路構築に一步でも近づけていきたい。

## 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13件)

Yusuke Yasu, Yusuke Arai, Ren Tomita, Takashi Koike, and Munetaka Akita, Highly Regio- and Diastereo-Selective Synthesis of CF<sub>3</sub>-Substituted Lactones via Photoredox-Catalyzed Carbolactonization of Alkenoic Acids, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 780 – 783. 【査読あり】

Masahito Murai, Manabu Sugimoto, and Munetaka Akita, Zinc-porphyrins functionalized with redox-active metal peripherals: enhancement of  $d\pi$ - $\pi\pi$  interaction leading to unique assembly and redox-triggered remote switching of fluorescence, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 16108 - 16120. 【査読あり】

Hiroyuki Nitadori, Takeshi Takahashi, Akiko Inagaki, and Munetaka Akita, Enhanced Photocatalytic Activity of  $\zeta$ -Methylstyrene Oligomerization through Effective Metal-to-Ligand Charge-Transfer Localization on the Bridging Ligand, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 51 – 62. 【査読あり】

Makoto Hatakeyama, Satoshi Yokojima, Keiko Shinoda, Takashi Koike, Munetaka Akita and Shinichiro Nakamura, Theoretical Study on the Photocyclization Mechanism of Diarylethenes with Transition Metal Substituents, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, *85*, 679 - 686. 【査読あり】

Huifang Li, Takashi Koike, and Munetaka Akita, Color Change of Redox-active Organometallic Dithienylethene Complexes by Photochemical and Redox Processes, *Dyes and Pigments* **2012**, *92*, 854 - 860. 【査読あり】

Takashi Koike, Yusuke and Munetaka Akita, Visible-light-driven Oxidation of 1,3-Dicarbonyl Compounds via Catalytic Disproportionation of TEMPO by Photoredox Catalysis, *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 999 – 1001. 【査読あり】

Yusuke Yasu, Takashi Koike, and Munetaka Akita, Visible-light-induced Selective Generation of Radicals from Organoborates by Photoredox Catalysis, *Adv. Synth. Cat.* **2012**, *354*, 3414 - 3420. 【査読あり】

田中裕也、穂田宗隆、有機金属分子ワイヤーの高次元化と機能化：分子回路の構築へ向けて、*有機合成化学協会誌* **2011**, *69*, 864 - 876. 【査読あり】

Munetaka Akita, Photochromic Organometallics, A Stimuli-responsive System: An Approach to Smart Chemical Systems, *Organometallics* **2011**, *30*, 43 - 51. 【査読あり】

Keiko Motoyama, Huifang Li, Takashi Koike, Makoto Hatakeyama, Satoshi Yokojima, Shinichiro Nakamura and Munetaka Akita, Photo- and Electro-chromic Organometallics with Dithienylethene (DTE) Linker, L<sub>2</sub>CpM-DTE-MCpL<sub>2</sub>: Dually Stimuli-responsive Molecular Switch, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10643 - 10657. 【査読あり】

Yuya Tanaka, Takuya Ishisaka, Akiko Inagaki, Takashi Koike, Claude Lapinte, and Munetaka Akita, Photochromic Organometallics with a Dithienylethene (DTE) Bridge, M-C $\equiv$ C-DTE-C $\equiv$ C-M [M= MCp\*(dppe)]: Photoswitchable Molecular Wire (M= Fe) vs. Dual Photo- and Electro-chromism (M= Ru), *Chem. Eur. J.* **2010**, 4762 – 4776. 【査読あり】

Yuya Tanaka, Takashi Koike, and Munetaka Akita, Reversible, Fine Performance Tuning of Organometallic Molecular Wire by Addition, Ligand Replacement and Removal of Dicobalt Fragments, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3571 - 3575. 【査読あり】

Yuya Tanaka, Takashi Koike, and Munetaka Akita, 2-Dimensional molecular wiring based on toroidal delocalization of hexaarylbenzene, *Chem. Commun.* **2010**, 4529 - 4531. 【査読あり】

[学会発表](計10件)

Takashi Koike and Munetaka Akita, Photoredox Catalysis: An Easy and Green Access to Radical Chemistry, New Trends in Modern Inorganic Chemistry - XV (平成25年12月13-16日、Indian Institute of Technology, ルーラーキー、インド)

Masanori Ono, Kentaro Mishiba, Takashi Koike, Yuya Tanaka and Munetaka Akita, Organometallic Molecular Wires with Porphyrin-linkers, International Symposium on Molecular Materials & Devices (平成25年11月

4-8日、東京工業大学)

Takashi Koike and Munetaka Akita, Photoredox Catalysis: An Easy and Green Access to Radical Chemistry, 5th Gratama workshop (平成25年5月29日-6月1日、東京工業大学)

Takashi Koike and Munetaka Akita, Visiblelight-Driven Organometallic Catalysis, Frontier 2012 (平成24年12月2-6日、レンヌ、フランス)

Munetaka Akita, Photochromic Organometallics: Switching and Multi-color Chromism of Dithienylethene Complexes, Symposium on Photoactive Synthetic Materials 2012 (SPASM2012) (平成24年9月13-14日、ブロッツワフ、ポーランド)

Akiko Inagaki, Takashi Koike, and Munetaka Akita, Visible Light Driven Organometallic Catalysis, The 25th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC2012) (平成24年9月2-7日、リスボン)

Munetaka Akita, Molecular Devices Based on Carbon-rich Organometallics, 2011 Inorganic Conference of the Royal Australian Chemical Institute and the New Zealand Institute of Chemistry (IC'11) (平成23年12月4-8日、パース、オーストラリア)

穂田宗隆、炭素集合体の有機金属化学 – クラスターから分子デバイスへ、理研シンポジウム 第6回有機金属化学研究の最前線 (平成22年11月12日、理研)

Munetaka Akita, Photochromic Organometallics with a Dithienylethene Bridge: Photoswitchable Molecular Wire (Fe) vs. Dual Photo- and Electro-chromism (Ru)

Pre-Symposium on Organometallic Chemistry (平成22年7月18日、National Taiwan University・台北)

Munetaka Akita, Photochromic Organometallics with a Dithienylethene Bridge: Photoswitchable Molecular Wire (Fe) vs. Dual Photo- and Electro-chromism (Ru), 2010 International Symposium on Organometallic Chemistry (ISOMC 2010) (平成22年7月16-17日、The Chinese University of Hong Kong・香港)

〔図書〕(計1件)

穂田宗隆(編集委員)、触媒調製ハンドブック、NTS, 2010。(総ページ数702)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.res.titech.ac.jp/~smart/smartj.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

穂田 宗隆 (AKITA, Munetaka)

東京工業大学・資源化学研究所・教授

研究者番号: 50167839

(2)研究分担者

小池 隆司 (KOIKE, Takashi)

東京工業大学・資源化学研究所・助教

研究者番号: 30451991

(3)連携研究者

なし