

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月31日現在

機関番号：82108

研究種目：新学術領域研究

研究期間：2008～2012

課題番号：20108008

研究課題名（和文） $\pi$ 電子化合物のシーケンス制御研究課題名（英文）Sequence Control of  $\pi$ -Electronic Compounds

研究代表者

田代 健太郎 (TASHIRO KENTARO)

独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・MANA 研究者

研究者番号：40332598

研究成果の概要（和文）： $\pi$ 電子化合物の並べ方、並び方を制御する新しい手法の開発と応用に焦点をあてた取り組みを行い、pnヘテロジャンクションや液晶性有機半導体を自動的に形成する分子設計手法の創出、強磁性／フェリ磁性のスイッチが生じるスピンシーケンスの発見、 $\pi$ 電子界面を利用した分子の配列パターン制御、固相合成法を用いた $\pi$ 電子系金属錯体アレイの構築などの成果を得た。

研究成果の概要（英文）：The project focused on how to create novel methodologies to control the sequences of  $\pi$ -electronic molecules and apply them for several purposes. Representative fruits from this trial are such as new molecular design strategies for the spontaneous production of pn-heterojunctions or organic liquid crystalline semiconductors, spin sequence that exhibits ferromagnetic/ferrimagnetic switching, control of the molecular packing pattern by means of  $\pi$ -electronic surfaces, and solid-phase synthesis of  $\pi$ -electronic metal complex arrays.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
2009年度	4,500,000	1,350,000	5,850,000
2010年度	4,500,000	1,350,000	5,850,000
2011年度	4,500,000	1,350,000	5,850,000
2012年度	4,500,000	1,350,000	5,850,000
総計	21,400,000	6,420,000	27,820,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：異種多核金属錯体・ペプチド固相合成・強磁性・ヘテロジャンクション

## 1. 研究開始当初の背景

$\pi$ 電子化合物をベースとした材料設計に置いて分子の並び方を制御する重要性は認識されていたが、具体的な手法については研究の十分な余地があると判断し、研究を開始した。

## 2. 研究の目的

$\pi$ 電子化合物の並べ方、並び方を制御する新

しい手法の開発と応用を行う。

## 3. 研究の方法

配列を制御する分子設計、界面、反応場の選択において独自性の高い取り組みを行い、既存の手法で困難であった課題の実現に取り組んだ。

## 4. 研究成果

### (1) 分子設計を駆使した配列制御

縮環ポルフィリン金属錯体をコアとする新規液晶性有機半導体を設計するため、周辺に長鎖アルキル基を導入する従来の分子設計法を試みたが有効ではなかった。そこで、コアの配列をより厳密に制御するため、コアの周辺部の一方に親水性側鎖、他方に疎水性側鎖を導入した両親媒性分子を設計したところ、これら二種類の互いに混ざり合わない側鎖がナノスケールで相分離をおこしながら分子が配列し、室温でコアがカラム状に積層した液晶相を形成することが分かった。全ての側鎖を親水性にした場合には液晶性は見られなかったことから、両親媒性の導入は液晶性発現に必須であることが明らかとなった。非接触の電荷移動度評価法である TRMC 法を用いて半導体特性を調べたところ、室温液晶状態の両親媒分子は n 型の半導体挙動を示し、その電子移動度は  $0.27 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  と見積もられた。さらに、部分的にフッ素化されたアルキル基を親水基の代わりに側鎖として用いた縮環ポルフィリン金属錯体分子においても、上記と同じ分子設計戦略が液晶性の発現に有効であることを実証した。興味深いことに、側鎖を置き換えることによってコア間の積層様式を変化させると、液晶の半導体特性が n 型から p 型に切り替わることを見いだした。「共通の  $\pi$  電子系部位の配列様式を変化させることにより半導体特性が切り替えられる可能性」は最近理論家の間で議論が始まったばかりではあるが、実験的な検証はこれまで皆無であり、その初めての例として注目される。

ドナーとアクセプターのヘテロジャンクション設計における大きな課題の一つは、「効率的なキャリア発生のためのドナー/アクセプターヘテロ接合界面」と「キャリア移動経路確保に必須なドナー、アクセプター各々のホモ集積構造」を両立させることであり、ドナー/アクセプターダイアド分子をホモ集積化する手法はこの課題の有力な解決策の一つと考えられる。この場合ポイントとなるのは、ドナー/アクセプター間に働く相互作用に打ち勝ってホモ集積化を実現するための分子設計である。我々はドナー、アクセプター部位にそれぞれポルフィリンおよびフラレンを有するダイアドを設計し、その自己組織化挙動を検討した。その結果、ラセミ体（フラレンに隣接する炭素原子の一つが不斉中心となる）は球状の会合体を形成するのに対し、純粋なエナンチオマーは繊維状の集合体を与え、たった一つの炭素上のキラリティーが自己組織化挙動に大きな影響を及ぼすことが明らかとなった。両者の吸収スペクトルの比較から、前者、後者ではそれぞれポルフィリン部位とフラレン部位のヘテロ集積、ホモ集積が起きているこ

とが示された。これと対応して、後者は両極性（アンバイポーラー）電荷輸送特性を有し、TOF 法により求められた電子およびホール移動度はそれぞれ  $1.4 \times 10^{-1}$  および  $0.96 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  に達した。対照的に、前者は  $1.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  のホール移動度を示すのみであった。

### (2) 強磁性/フェリ磁性のスイッチが生じるスピンシーケンスの発見

我々は過去に、銅ポルフィリン環状二量体に金属内包フラレン  $\text{La@C}_{82}$  が包接された結果形成される銅ポルフィリン- $\text{La@C}_{82}$ -銅ポルフィリンのシーケンスにおいて、これらの  $\pi$  電子化合物部位に存在する三つのスピンの強磁性的に整列する現象を見出していた。この系はホスト/ゲスト間で強磁性相互作用を示すきわめてめずらしい例である。スピン相互作用のより深い理解を得るため、 $\text{La@C}_{82}$  を包接後、上下の銅ポルフィリン間を新たな共有結合で架橋し、 $\text{La@C}_{82}$  を封入する試みを行った。具体的には、メタセシス反応により分子内架橋可能な金属ポルフィリン環状二量体の  $\text{La@C}_{82}$  包接体を Grubbs 触媒で処理し、 $\text{La@C}_{82}$  封入体を得ることに成功した。包接体が完全に解離する質量分析やクロマトグラフィーの条件においても、得られた封入体は全く解離せず、 $\text{La@C}_{82}$  が効果的に封入されていることが分かった。

これらのホスト/ゲスト複合体およびそれらの構成要素のスピン基底状態を二次元のパルス ESR 測定法であるスピンニューテーション測定から求めたところ、 $\text{La@C}_{82}$  包接体ではカルテットであり、これまでの知見と同様であった。一方、 $\text{La@C}_{82}$  包接体の基底状態はダブルレットであり、封入操作によって、銅ポルフィリン- $\text{La@C}_{82}$ -銅ポルフィリンのシーケンスにおけるスピン相互作用が強磁性からフェリ磁性に切り替わることが分かった。封入により銅ポルフィリンの吸収帯が長波長シフトすることから、封入前後で  $\text{La@C}_{82}$  の配向が変化することが示唆された。DFT 計算によって最安定構造を考察したところ、1) 封入操作前は二枚の銅ポルフィリンはハの字型の配向をとり、 $\text{La@C}_{82}$  は両者に挟まれた空間の中心から外れた箇所位置する、2) 封入操作後は二枚の銅ポルフィリンは計 4 本の共有結合で連結されるため平行な配向をとり、 $\text{La@C}_{82}$  は両者に挟まれた空間の中心に位置することがそれぞれ示された。

### (3) $\pi$ 電子界面を利用した分子の配列パターン制御

テトラフェニルポルフィリン (TPP) のマルチレイヤーを銀基板上に作成し、高真空下 Ce の原子線を照射、加熱処理を行うことにより、TPP モノレイヤーの二倍および三倍の厚みの化学種が形成されることが分かった。前者の scanning tunneling spectroscopy は既

知の別法で合成したサンドイッチ型ポルフィリン錯体  $\text{Ce}(\text{TPP})_2$  を昇華して作成したモノレイヤーと同じ結果を与えたことから、 $\text{Ce}$  の原子線照射により  $\text{Ce}(\text{TPP})_2$  が生成していることが確かめられた。一方、後者は三枚の TPP と二つの  $\text{Ce}$  イオンが交互に積層した  $\text{Ce}_2(\text{TPP})_3$  であることが示唆されるが、これまで溶液系での合成法では報告例がなく、興味深い。

銀基盤上に作成した  $\text{Ce}(\text{TPP})_2$  のモノレイヤーを真空下、120 K に冷却して  $\text{C}_{60}$  を蒸着し、その配向を STM により 6 K にて調べたところ、 $\text{C}_{60}$  の 6,6 結合が頂上に位置する配向 (配向 1) と、 $\text{C}_{60}$  骨格中の炭素原子一つが頂上に位置する配向 (配向 2) の二種類が観測され、後者が過半数を占めることからより安定な配向であることが示唆された。一方これらの配向は観測条件下ではそれぞれ安定であり、そのままでは互いに他の配向へと変化することは無かった。しかし、STM チップを用いた電圧の印可により、配向 1 と 2 の間で可逆なスイッチが可能であった。このスイッチングは  $\text{C}_{60}$  が別の  $\text{Ce}(\text{TPP})_2$  に移動すること無く起きるため、 $\text{C}_{60}$  の回転によって生じていることは明らかである。興味深いことに、 $\text{Ce}(\text{TPP})_2$  に対する  $\text{C}_{60}$  の異なる配向は、基盤方向への異なるコンダクタンスを与えた。例えば、配向 1 において観測されたトンネル電流の大きさ (0.4 nA) は配向 2 のそれ ( $\geq 1$  nA) に比べて明確に小さく、 $\text{Ce}(\text{TPP})_2$  と  $\text{C}_{60}$  の相互作用が強い (より安定な) 配向がより高いコンダクタンスを与えることが示唆された。さらに詳しい検討から、配向 2 については異なるコンダクタンス (トンネル電流値がそれぞれ 1 nA、1.2 nA) を与える二種類の配向が混在していることが分かった。これは、基盤上の  $\text{Ce}(\text{TPP})_2$  の軌道対称性が分子構造から予想される  $D_{4d}$  対称より低くなり、配向 2 において  $\text{C}_{60}$  の向きに応じて複数の状況が出来うるためと解釈される。

(4) ⑤ 固相合成法を用いた  $\pi$  電子系金属錯体アレイの構築

「分子レベルで制御されたシークエンス」は、高度な機能の発現に重要な役割を果たしている。例えば、核酸は 4 種類の塩基配列を厳密に制御して、生体内における情報保持・複製機能を司り、タンパク質はアミノ酸の一次構造を最適化して優れた触媒能を実現している。これらの「シークエンスが制御された有機化合物」は、固相合成という汎用性の高い手法によって、現在では自動化されたプロセスで構築可能となっており、関連分野の発展の大きな要因となっている。対照的に、いくつかの先駆的な取り組みはあるものの、金属原子・イオンの制御されたシークエンスを構築するための普遍性の高い手法は確立しておらず、ましてや機能開拓の取り組みは

ほとんどなされていない。我々は、これまで有機化合物にほぼ限定されてきた固相合成の手法を金属錯体化されたモノマーライブラリーに適用し、シークエンスの制御された金属イオンアレイの構築法として確立した。

また、本手法を活用して一連の  $\pi$  電子系金属錯体アレイ三連子のシークエンス異性体を作成し、その分子物性を比較検討した結果、ゲル化能に明確なシークエンス依存性を見いだした。

## 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 7 件)

- (1) Selective Supramolecular Fullerene-Porphyrin Interactions and Switching in Surface-Confined  $\text{C}_{60}$ - $\text{Ce}(\text{TPP})_2$  Dyads, S. Vijayaraghavan, \*D. Ćcija, \*W. Auwärter, S. Joshi, K. Seufert, A. P. Seitsonen, K. Tashiro, J. V. Barth, *Nano Letters*, **12**, 4077–4083 (2012). 査読有
- (2) Isomers of Metal-Organic Complex Arrays, A. M. Fracaroli, \*K. Tashiro, \*O. M. Yaghi, *Inorg. Chem.*, **51**, 6437–6439 (2012). 査読有
- (3) Ferromagnetic Spin Coupling between Endohedral Metallofullerene  $\text{La}@\text{C}_{82}$  and a Cyclodimeric Copper Porphyrin upon Inclusion, F. Hajjaj, \*K. Tashiro, H. Nikawa, N. Mizorogi, T. Akasaka, S. Nagase, K. Furukawa, T. Kato, \*T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 9290–9292 (2011). 査読有
- (4) Electron- or Hole-Transporting Nature Selected by Side-Chain-Directed  $\pi$ -Stacking Geometry: Liquid Crystalline Fused Metalloporphyrin Dimers, T. Sakurai, K. Tashiro, Y. Honsho, A. Saeki, S. Seki, A. Osuka, A. Muranaka, M. Uchiyama, J. Kim, S. Ha, K. Kato, M. Takata, \*T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 6537–6540 (2011). 査読有
- (5) Assembly and Manipulation of Rotatable Cerium Porphyrinato Sandwich Complexes on a Surface, \*D. Ćcija, \*W. Auwärter, S. Vijayaraghavan, K. Seufert, F. Bischoff, K. Tashiro, J. V. Barth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 3872–3877 (2011). 査読有
- (6) Synthesis of Metal-Organic Complex Arrays, P. Vairaprakash, H. Ueki, \*K. Tashiro, \*O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 759–761 (2011). 査読有
- (7) Chiroselective Assembly of a Chiral Porphyrin-Fullerene Dyad: Photoconductive Nanofiber with a Top-class Ambipolar Charge-Carrier Mobility, Y. Hizume, \*K. Tashiro, \*R. Charvet, Y. Yamamoto, A. Saeki, S. Seki, \*T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**,

6628–6629 (2010). 査読有

[学会発表] (計 13 件)

国際会議での招待講演

- (1) Networking of Metal Complexes, K. Tashiro, Second International Workshop on Advanced Functional Nanomaterials, 2013, 1, 29. Chennai, India.
- (2) Networking of Metal Complexes, K. Tashiro, International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials, 2012, 10, 24. Brisbane, Australia.
- (3) Sequential Isomers of Metal-Organic Complex Arrays, K. Tashiro, MANA International Symposium 2012, 2012, 3, 1. Tsukuba.
- (4) Challenges at Boundaries, K. Tashiro, 1st International Symposium on Creation of Functional Materials, 2011, 12, 17. Tsukuba.
- (5) Networking of Metal Complexes, K. Tashiro, The International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology for Sustainable Development, 2011, 8, 23. Kathmandu, Nepal.
- (6) Metal-Organic Complex Arrays, K. Tashiro, VNUHCM-UCLA MOF Symposium, 2011, 3, 21. Ho Chi Minh City, Viet Nam.
- (7) MOCAs, K. Tashiro, MANA International Symposium 2011, 2011, 3, 2. Tsukuba.
- (8) Precise Control of Supramolecular Interactions between Fullerenes and Metalloporphyrins: Applications for Molecular and Materials Sciences of Carbon Nanoclusters, K. Tashiro, Pacificchem 2010, 2010, 12, 16. Honolulu, USA.
- (9) Host-Guest Chemistry for the Separation of Fullerenes, K. Tashiro, Fullerene Silver Anniversary Symposium, 2010, 10, 9. Hersonissos, Greece.
- (10) Supramolecular Chemistry of Metal Bisporphyrinate Double-Decker Complexes with Fullerenes, K. Tashiro, Sixth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, 2010, 7, 8. Santa Ana Pueblo, USA.
- (11) Novel Approaches for Sequence Control in Covalent and Supramolecular Arrays, K. Tashiro, International Conference on Polymers and Advanced Materials, 2009, 11, 23.

Huatulco, Mexico.

- (12) Controlled Self-Assembly of  $\pi$ -Electronic Moieties for Materials Engineering, K. Tashiro, International Symposium for Young Organic Chemists, 2009, 3, 6. Tsukuba.
- (13) Molecular Beyonds, K. Tashiro, MANA International Symposium 2009, 2009, 2, 25. Tsukuba.

[図書] (計 3 件)

- ①  $\pi$ 電子化合物のシークエンス制御、田代健太郎、高次  $\pi$ 空間の創発と機能開発、2013, 102–106.
- ② ポルフィリン超分子レセプタ、田代健太郎、超分子サイエンス、2009, 486–492.
- ③ パイ電子空間、田代健太郎、ナノ空間材料の創成と応用、2009, 29–34.

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：金属錯体アレイとその製造法及び材料  
発明者：田代 健太郎、Pothiappan Vairaprakash、  
植木久憲、Omar M. Yaghi  
権利者：物質・材料研究機構  
種類：物質特許  
番号：2010-038460  
出願年月日：2010/02/24  
国内外の別：国内

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.nims.go.jp/reticular/Japanese.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

田代 健太郎 (TASHIRO KENTARO)  
独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクニクス研究拠点・MANA 研究者

研究者番号：40332598

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし