

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24750054

研究課題名(和文)ビス(ジピリナト)亜鉛錯体の逐次錯形成を利用した分子フォトニックワイヤの構築

研究課題名(英文)Creation of molecular photonic wires exploiting the successive coordination ability of bis(dipyrinato)zinc(II) complexes

研究代表者

坂本 良太 (Sakamoto, Ryota)

東京大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：80453843

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：分子フォトニックワイヤ(MPW)とは、分子光デバイスの最も基本的ながら最重要の構成要素であり、ロジックゲートなど様々な素子間の光情報伝達を担う。本研究では強吸収・強発光性のビス(ジピリナト)亜鉛錯体の逐次的な錯形成による、MPWの創製を目指した。研究期間内に、非対称な亜鉛二核錯体が末端から逆末端へと光子を効率100%で伝達することを見出した。多核化により分子フォトニックワイヤの完成が見込める重要な研究成果である。一連の知見を発展させ、光電変換能を有するビス(ジピリナト)亜鉛錯体一次元ナノワイヤ・二次元ナノシートの構築にも成功した。

研究成果の概要(英文)：Molecular photonic wires, MPWs, are one of the most basic but important components in molecular photonics. They take on transmission of photonic information among various components such as a logic gate. In this project, the author aimed at the realization of MPWs based on bis(dipyrinato)zinc(II) complexes with intense absorption and fluorescence. Herein, the author has found that asymmetric dinuclear complexes undergo quantitative excitation transfer from one end to the other. This result is very important because it shows possibility of realizing efficient MPWs upon elongation of the dinuclear complex. The author has also fabricated one-dimensional nanowires and two-dimensional nanosheet showing photoelectric conversion ability.

研究分野：光化学

キーワード：フォトニックワイヤ 分子デバイス 金属錯体 自己組織化

## 1. 研究開始当初の背景

エレクトロニクスの中核を担う LSI の小型化・高速化は限界を迎えつつある。その一因は、金属配線では微細化に伴い寄生抵抗が増大し、電流による情報伝送時の消費電力が大きくなるためである。そこで既存技術を超える新しいパラダイムとして、FTTH (Fiber To The Home) などの応用にて蓄積されたオプトエレクトロニクス技術の LSI への導入が精力的に研究されている。すなわち LSI チップ内の電気配線・信号を一部、究極的には全部を光配線・信号に置き換え、高速化および低電力化を目指すものである。光配線として現在、主流は、Si ウエハ上でのリソグラフィなど既存の LSI 技術・基板、および光ファイバーの知見が利用可能な Si 系光導波路である。Si 系光導波路においては、光信号は導波路内の全反射の反復により伝達されるが、その問題点として、導波路の折曲部位、分岐部位の光損失が大きいこと、この光損失を回避するために折曲・分岐部位の曲率半径が大きくなり、素子の小型化に支障をきたすことが挙げられる。

一方、分子科学分野においては、「分子デバイス」創製の展開とも相乗し、1994 年に Lindsey が分子フォトニックワイヤ (Molecular Photonic Wire, 以下 MPW) の概念を提唱した。図 1 にこれまでに提案された系と、光信号伝達メカニズムを図示した。MPW とは蛍光色素分子を光励起エネルギー順 (一部等エネルギー区間が存在してもよい) に配置したワイヤ状分子集合体を指す。MPW においては、光信号の入力はワイヤ末端色素分子の光励起 (紫外もしくは可視光)、その伝達は色素分子間の光励起エネルギー勾配に基づく連続的な蛍光共鳴励起エネルギー移動 (FRET)、またその出力はワイヤ逆末端色素分子からの蛍光発光がそれぞれ担う。MPW は nm サイズの分子およびその集合体により形成されるため、原理的には口径が数  $\mu\text{m}$  程度である Si 系光導波路に比べ、はるかに小型の光回路構築が可能となる。

MPW に求められる特性として、以下の点が挙げられる。(1) 長距離に渡る高効率の光伝達能を有していること。(2) 構造が剛直であること。(3) ボトムアップ的な構築が可能であること (= 基板上におけるオンデマンド合成が可能となる)。(4) 折曲・分岐部位をコンパクトに再現できること。特に(3)、(4)は Si 系光導波路に対して MPW が優位となる点である。しかしながら、MPW の研究は未成熟で萌芽的である。

## 2. 研究の目的

本研究において申請者は、蛍光色素分子としてビス (ジピリナト) 亜鉛錯体を採用し、これを配位結合により逐次的に連結することで MPW を構築する系を考案した。以下に本系の優位点を、上記 MPW に必須の特性 (1)-(4) と絡めて列挙する。(1)本亜鉛錯体は

FRET および長距離・高効率の光伝達に有利な強吸光・高蛍光量子収率特性を有する (2) 亜鉛周りの配位結合は有機物の C-C 結合や DNA の各種結合に比べ変形に対し剛直 (3) 逐次錯形成法に基づくボトムアップ合成が可能 (4) 架橋配位子を適切にデザインすることで、折曲・分岐部位が再現可。

## 3. 研究の方法

はじめに、(1) 設計した分子フォトニックワイヤ (MPW) の構成要素となる、アンカー、架橋、終端ジピリル配位子の合成を行う。申請者が独自に開発した、BODIPY の脱  $\text{BF}_2$  化プロトコルを用いることで、多彩な光励起エネルギーを有するジピリル配位子が効率良く合成できる。

次に、錯体分子ワイヤの合成に関する申請者の研究成果と知見に基づき、(2) ビス (ジピリナト) 亜鉛錯体からなる MPW の逐次錯形成に基づくボトムアップ合成法の確立を行う。

さらに、(3) 分子フォトニックワイヤにおける、光伝達能の定量評価を定常蛍光分光により行う。この結果をもとに、分岐、ジピリル配位子の種類、光励起ポテンシャル勾配を最適化し、既存の系を凌駕する長距離・高効率の光伝達能を有する MPW を完成する。

## 4. 研究成果

図 1 の錯体を含む、三種のビス (ジピリナト) 亜鉛二核錯体の合成に成功した。この錯体は非対称な構造を有しており、MPW の最小構成となる。この錯体では左から右へアントラセン、ジピリル、 $\pi$  拡張ジピリルの順、すなわち色素が光励起ポテンシャル順に並んでいる。いずれの色素部位を光励起しても、等しい量子収率にて  $\pi$  拡張ジピリルからの蛍光のみが観測された (図 1)。すなわち光励起ポテンシャル傾斜が異方的・効率 100% の励

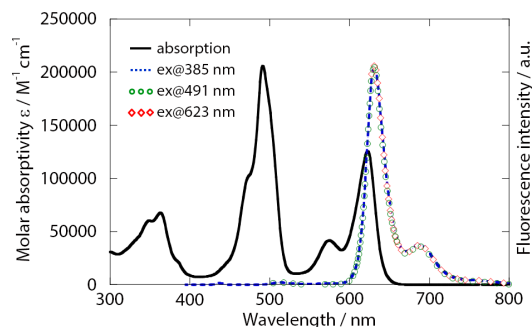
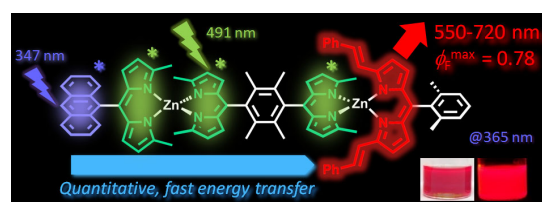


図 1 (非対称ビス (ジピリナト) 亜鉛二核錯体とその吸収および蛍光スペクトル (トルエン中))。

起子移動を実現した。したがって本錯体を延長すればMPWが完成する見通しが立った。

この他、本研究の概念を拡張することで、ビス(ジピリナト)亜鉛錯体によって構成される一次元ナノワイヤ・二次元ナノシートの構築にも成功した。これらのナノマテリアルが光電変換特性を示すことも見出した。

#### 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22件) (すべて査読有)

① Ryota Matsuoka, Ryojun Toyoda, Ryota Sakamoto,\* Mizuho Tsuchiya, Ken Hoshiko, Yoshiyuki Nonoguchi, Eiji Nishibori, Tsuyoshi Kawai, Hiroshi Nishihara\* “Bis(dipyrrinato)metal(II) coordination polymers: crystallization, exfoliation into single wires, and electric conversion ability” *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2853-2858.  
doi:10.1039/C5SC00273G

② Ryojun Toyoda, Mizuho Tsuchiya, Ryota Sakamoto,\* Ryota Matsuoka, Kuo-Hui Wu, Yohei Hattori, Hiroshi Nishihara “Heteroleptic bis(dipyrrinato)copper(II) and nickel(II) complexes” *Dalton Trans.* **2015**, in press.  
doi:10.1039/C5DT00724K

③ Ryota Matsuoka, Ryota Sakamoto,\* Tetsuro Kusamoto, Tetsuya Kambe, Kenji Takada, Hiroshi Nishihara\* “Ordered Alignment of a One-Dimensional  $\pi$ -Conjugated Nickel Bis(dithiolene) Complex Polymer Produced via a Liquid-Liquid Interfacial Reaction” *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8137-8139.  
doi:10.1039/C4CC02022G

④ Mizuho Tsuchiya, Ryota Sakamoto,\* Shinpei Kusaka, Yasutaka Kitagawa, Mitsutaka Okumura, Hiroshi Nishihara\* “Asymmetric dinuclear bis(dipyrrinato)zinc(II) complexes: Broad absorption and unidirectional quantitative exciton transmission” *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5881-5883.  
doi:10.1039/C4CC01573H

⑤ Shinpei Kusaka, Ryota Sakamoto,\* Hiroshi Nishihara\* “Luminescent Heteroleptic Tris(dipyrrinato)indium(III) complexes” *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 3275-3277.  
doi:10.1021/ic500326u

⑥ Yingli Rao, Tetsuro Kusamoto, Ryota Sakamoto, Hiroshi Nishihara, Suning Wang\* “Reactivity and Electronic Properties of a Ferrocene Molecule Bearing an N, C-chelate BMe<sub>2</sub> Unit”

*Organometallics* **2014**, *33*, 1787-1793.

doi:10.1021/om500138f

⑦ Hiroaki Maeda, Ryota Sakamoto,\* Hiroshi Nishihara\* “Surface junction effects on the electron conduction of bis(terpyridine)iron(II) molecular wires on the hydrogen-terminated silicon(111) surface”

*Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 2761-2764.

doi:10.1002/chem.201304588

⑧ Ken Hoshiko, Tetsuya Kambe, Ryota Sakamoto, Kenji Takada, Hiroshi Nishihara\* “Stepwise Layering of Nickel Bis(dithiolene) Nanosheet By Means of The Langmuir-Schäfer Method”

*Chem. Lett.* **2014**, *43*, 252-253.

doi:10.1246/cl.130882

⑨ Shinpei Kusaka, Ryota Sakamoto,\* Yasutaka Kitagawa, Mitsutaka Okumura, Hiroshi Nishihara\* “*meso*-Alkynyl BODIPYs: Structure, Photoproperty,  $\pi$ -Extension, and Manipulation of Frontier Orbitals”

*Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 723-727.

doi:10.1002/asia.201201176

⑩ Shunsuke Katagiri, Ryota Sakamoto, Hiroaki Maeda, Yoshihiko Nishimori, Tomochika Kurita, Hiroshi Nishihara\* “Terminal Redox Site Effect on the Long-Range Electron Transportation of Fe(tpy)<sub>2</sub> Oligomer Wires on Gold Electrode”

*Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 5088-5096.

doi:10.1002/chem.201203913

⑪ Ryota Sakamoto,\* Shinpei Kusaka, Mikihiro Hayashi, Michihiro Nishikawa, Hiroshi Nishihara\* “Coordination Programming of Photofunctional Molecules”

*Molecules*, **2013**, *18*, 4090-4119.

doi:10.3390/molecules18044091

⑫ Ryota Sakamoto, Shunsuke Katagiri, Hiroaki Maeda, Hiroshi Nishihara\*

“Bis(terpyridine) metal complex wires: Excellent long-range electron transfer ability and controllable intrawire redox conduction on silicon electrode” *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 1493-1506.

doi:10.1016/j.ccr.2012.08.025

⑬ Hiroaki Maeda, Ryota Sakamoto, Hiroshi Nishihara\* “Metal Complex Oligomer and Polymer Wires on Electrode Surfaces: Tactical Constructions and Versatile Functionalities”

*Polymer*, **2013**, *54*, 4383-4403.

doi:10.1016/j.polymer.2013.04.019

⑭ Mizuho Tsuchiya, Ryota Sakamoto,\* Shinpei Kusaka, Junko Kakinuma, Hiroshi Nishihara\* “Triarylamine-Conjugated Bis(dipyrrinato)zinc(II) Complexes:

Impact of Triarylamine on Photochemical Property and Multi-Redox Reaction” *Electrochemistry*, 2013, 81, 337-339. doi:10.5796/electrochemistry.81.337

⑮ Ryota Sakamoto, Yuuki Ohirabaru, Ryota Matsuoka, Hiroaki Maeda, Shunsuke Katagiri, Hiroshi Nishihara\* “Orthogonal bis(terpyridine)-Fe(II) metal complex wires on a tripod scaffold: Rapid electron transport” *Chem. Commun.* **2013**, 49, 7108-7110. doi:10.1039/c3cc42478b

⑯ Takashi Otani, Takao Saito\*, Ryota Sakamoto, Hiroyuki Osada, Akihito Hirahara, Naoki Furukawa, Noriki Kutsumura, Tsukasa Matsuo, Kohei Tamao “Intramolecular [2+2+2] cycloaddition of bis(propargylphenyl)carbodiimides: synthesis of L-shaped  $\pi$ -extended compounds with pyrrolo[1,2-*a*][1,8]naphthyridine corner units” *Chem. Commun.* **2013**, 49, 6206-6208. doi:10.1039/c3cc42792g

⑰ Satoshi Muratsugu\*, Masa-aki Kishida, Ryota Sakamoto, Hiroshi Nishihara\* “Comparative Study of Photochromic Ferrocene-conjugated Dimethyldihydropyrene Derivatives” *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 17314-17327. doi:10.1002/chem.201303456

⑱ Ryota Sakamoto\*, Tetsuya Kambe, Satoru Tsukada, Ken Hoshiko, Yasutaka Kitagawa, Kenji Takada, Mitsutaka Okumura, Hiroshi Nishihara\* “ $\pi$ -Conjugated Trinuclear Group-9 Metalladithiolenes with a Triphenylene Backbone” *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 7411-7416. doi:10.1021/ic400110z

⑲ Maki Sachiko, Eiji Nishibori\*, Masanori Yoshida, Shinobu Aoyagi, Makoto Sakata, Masaki Takata, Mio Kondo, Masaki Murata, Ryota Sakamoto, Hiroshi Nishihara “1,4-Bis(4-ferrocenylphenylethynyl)anthraquinone by synchrotron X-ray powder diffraction” *Acta. Cryst.* **2013**, C69, 696-703. doi:10.1107/S0108270113013978

⑳ Kuo-Hui Wu, Hiroaki Maeda, Tetsuya Kambe, Ken Hoshiko, Eunice Jia Han Phua, Ryota Sakamoto, Hiroshi Nishihara\* “A bis(terpyridine)iron network polymer on carbon for a potential energy storage material” *Dalton Trans.* **2013**, 42, 15877-15880. doi: 10.1039/C3DT51186C

㉑ Mikihiro Hayashi, Ryota Sakamoto\*, Hiroshi Nishihara\* “Extremely efficient and reversible visible-light

photochromism and accompanying switch of electronic communication in *N*-phenylcarbazole-appended diethynylethene”

*Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 8610-8613. doi:10.1002/chem.201200794

㉒ Ryota Sakamoto\*, Shinpei Kusaka, Yasutaka Kitagawa, Masa-aki Kishida, Mikihiro Hayashi, Yusuke Takara, Mizuho Tsuchiya, Junko Kakinuma, Takuma Takeda, Keisuke Hirata, Tomoya Ogino, Keisuke Kawahara, Toshiki Yagi, Shu Ikehira, Tomoya Nakamura, Mayuko Isomura, Mikoto Toyama, Saki Ichikawa, Mitsutaka Okumura and Hiroshi Nishihara\* “Fluorescent azadipyrinato zinc(II) complex: Hybridisation with a dipyrinato ligand” *Dalton Trans.* **2012**, 41, 14035-14037. doi:10.1039/C2DT32039H

[学会発表] (計9件)

① Ryota Sakamoto

“Metal Complex Nanowires and Nanosheets Aiming at Photosynthetic Antenna Models” Tenth International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programmed Pigments (SNCP14), 立命館大学びわこ・くさつキャンパス、草津 (滋賀), May 31, 2014. (招待講演)

② 坂本 良太

「光機能性「ボトムアップ型」金属錯体ナノシート・ナノワイヤ」日本化学会研究会「低次元系光機能材料研究会」第3回研究講演会—低次元系光機能材料と人工光合成—、日本化学会館、東京(東京)、2014年5月9日。(招待講演)

③ Ryota Sakamoto

“Coordination Programming of Functional Molecular Wires and Sheets” Asian International Symposium in The 94th Annual Meeting, 名古屋大学東山キャンパス、名古屋 (愛知)、March 30, 2014. (招待講演)

④ 坂本 良太

「「ボトムアップ型」金属錯体ナノシート・ナノワイヤ」第1回東北大学リーディング大学院研究会「金属錯体の固体物性最前線 - 金属錯体と固体物性物理と生物物性の連携新領域をめざして -」、東北大学青葉キャンパス、仙台 (宮城)、2014年2月20日。(招待講演)

⑤ Ryota Sakamoto, Yoshinori Yamanoi, Hiroshi Nishihara

“Coordination Programming of Photo- and Electro-Functional Molecular Assemblies” 15th Asian Chemical Congress 2013 (15 ACC), Resorts World Sentosa, Singapore (Singapore), August 22, 2013. (招待講演)

⑥ Ryota Sakamoto

“Coordination Programming of Photo- and

Electro-Functional Molecular Assemblies” Japan-China young scientist symposium “Frontier of coordination chemistry at the interface of nano and micro”, 分子科学研究所、岡崎（愛知）、June 13, 2013.（招待講演）

⑦坂本 良太

「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」日本化学会第 93 春季年会 イブニングセッション「配位プログラミングの化学—超構造体創製から化学素子への展開」、立命館大学びわこ・くさつキャンパス、草津（滋賀）、2013 年 3 月 25 日。（招待講演）

⑧Ryota Sakamoto

“Coordination Programming of Photo- and Electro-functional Molecular Materials” 17th Malaysian Chemical Congress, World Trade Centre, Kuala Lumpur (Malaysia), October 22, 2012.（招待講演）

⑨坂本 良太、西原 寛

「配位プログラミングによる光・電子マテリアルの創製」電気化学会関東支部夏の学校、八王子セミナーハウス、八王子（東京）、2012 年 8 月 10 日。（招待講演）

〔図書〕（計 2 件）

①坂本 良太、前田 啓明、西原 寛

「非水溶媒系の電気化学」「表面修飾電極と分子エレクトロニクス」錯体化学会選書 9 金属錯体の電子移動と電気化学、（西原 寛編）、第 1, 4 章、三共出版、2013.

ISBN: 978-4-7827-0699-2

② Ryota Sakamoto, Hiroshi Nishihara

“ Electrochromic and Photochromic Properties”, in Comprehensive Inorganic Chemistry II, Chapter 8.22, Elsevier, 2013.

ISBN: 978-0-08-096529-1

〔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.chem.s.u-tokyo.ac.jp/~inorg/sakamoto.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

坂本 良太 (SAKAMOTO, Ryota)

東京大学・理学系研究科・助教

研究者番号: 80453843