

光や電子を自在に動かすナノ構造分子システム

「場と反応」領域 瀬川 浩司

1. 研究のねらい・目的

「分子を使って、ナノメートル (10^{-9}m) の精度で、フォトンや電子を自由自在に動かす・・・？」こんなことは、一見不可能な話に思えますが、分子だけで作られている生体組織のなかには、実際にこうした機能を持つものがあります。例えば、光合成を行う生物がもつ蛋白 (図1) では、秩序配列されたクロロフィル分子が「励起エネルギー移動」や「光誘起電子移動」によって、フォトンや電子をナノ空間で自由自在に動かしているのです。このような機能をもつナノ構造分子システムを人工的に構築できれば、現在の半導体素子の原理とは全く異なる新原理に基づくナノメートルサイズの素子の実現にも道を開くことができるかもしれません。

本研究では、「励起エネルギー移動」や「光誘起電子移動」のナノ空間での制御を可能にする「秩序配列分子システム」の実現をめざし、さまざまな分子場での電子遷移制御を試みました。具体的には、クロロフィルに類似した構造のポルフィリン (図2) を用い、合成化学的分子アーキテクチャーや、電気化学反応による1次元～3次元の構造構築、などの方法で分子システムを作りました。ポルフィリンは、 π 電子系の中心に、種々の金属や非金属を配位させることができ、また、 π 電子系の周囲には種々の置換基を導入で

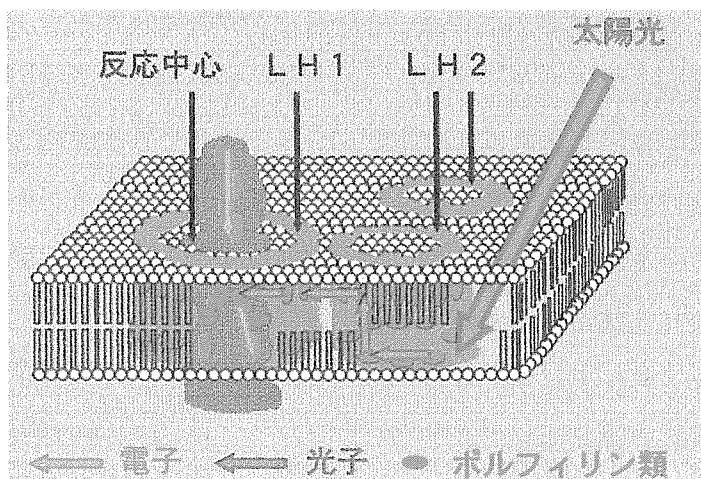


図1 光合成蛋白の励起エネルギー移動と光誘起電子移動

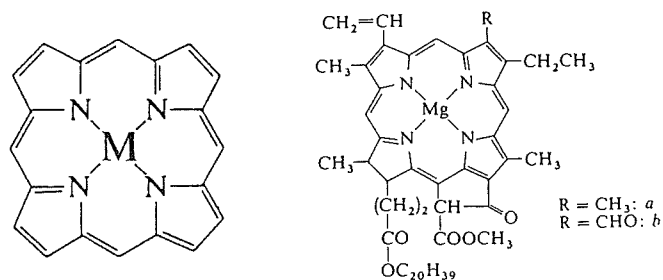


図2 ポルフィリン (左) とクロロフィル (右) の構造

さるので、それによって分子の性質を変えることができます。本研究では、 π 電子系のエネルギーレベルと立体構造に着目して分子システムを構築し、ピコ秒～ミリ秒の時間領域でのフォトンや電子の制御について検討しました。

2. 研究成果

2. 1 秩序配列分子システム構築のための「分子アーキテクチャー」

一般に、半導体素子は、薄膜作成後にエッチングするといった「切り刻む」方法で作られています。ナノ構造分子システムを作る場合は、これとは逆にパーツとなる分子を「組み立てる」という方法、すなわち「分子アーキテクチャー」が必要になります。本研究では、まずこの「分子アーキテクチャー」の新手法開発に取り組みました。

2. 1. 1 P (V) ポルフィリンを用いた合成化学的分子アーキテクチャー

複数のポルフィリンを配列結合したオリゴマー（これをポルフィリンアレイと呼ぶ）は、これまでも数多く合成されてきました。しかしながら、従来の合成法は、複雑な合成経路を経るものであり、ステップワイズに大きな分子システムを組み立てるわけには行きませんでした。本研究では、P

(V) ポルフィリンが中心リン原子の第5第6配位座に安定な結合をつくることを利用し、さまざまな立体構造のポルフィリンアレイを、単純な合成反応の繰り返しでステップワイズに構築することに成功しました（図3）。基本的合成ステップは、リン原子導入反応（A）と軸結合交換反応（B）で、A反応とB反応の組み合わせにより、

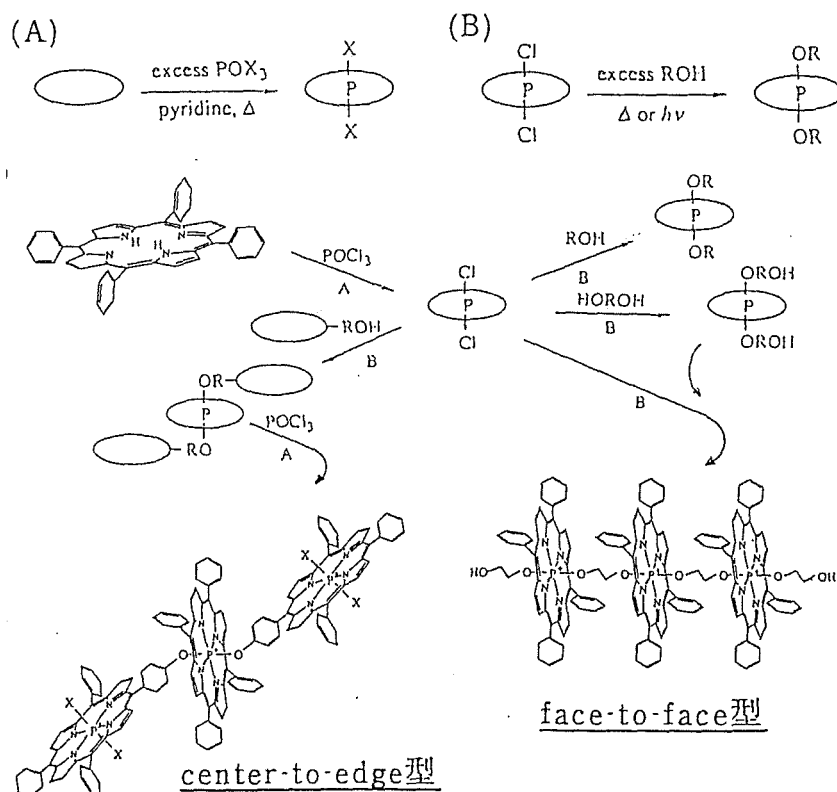


図3 P (V) ポルフィリンを用いた分子アーキテクチャー

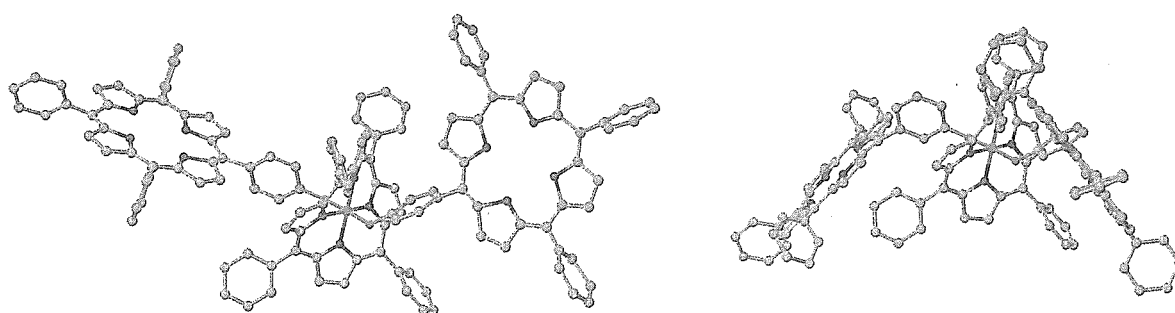


図4 パラフェニレン (左) ならびにメタフェニレン (右) でブリッジしたcenter-to-edge型3量体

さまざまな構造のポルフィリンアレイが合成できます。例えば、ポルフィリン環が平行配向したface-to-face型3量体や、ねじれたcenter-to-edge型3量体が簡単に合成できます。また、center-to-edge型3量体の場合、ブリッジのフェニル基のパラ位に結合させるか、メタ位に結合させるかで、立体構造の異なるものも合成できました (図4)。これらの3量体にさらにA反応やB反応を繰り返すことで、大きな分子系が構築でき、ねじれたcenter-to-edge型3量体にさらにポルフィリンを結合させたデンドリマー型のものも合成することに成功しました。また、電子遷移を検討するうえで、単純な構造のものから研究する必要があるので、図5に示した1次元ポルフィリンアレイをシリーズで合成しました。(これらの電子遷移過程については、2. 3で説明します) 一方、これらのP (V) ポルフィリンアレイを構成する個々のポルフィリンの励起エネルギーならびに酸化還元電位は、ポルフィリン周辺の置換基や軸配位子を変えることで、系統的に制御できます。実際に π 電子系のエネルギーレベルを制御したいいくつかのポルフィリンアレイを合成し、効率良い励起エネルギー移動を行う分子システムや、光誘起電子移動を行う分子システムをつくることもできました。

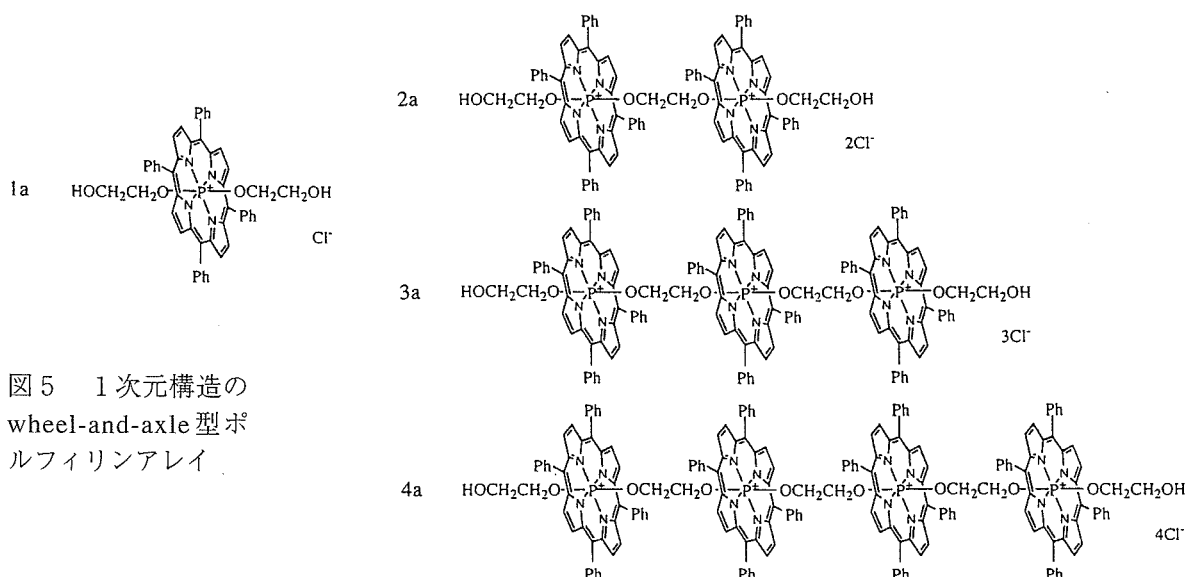


図5 1次元構造のwheel-and-axle型ポルフィリンアレイ

2. 1. 2 メソ位直結型ポルフィリンアレイの合成

以上のポルフィリンアレイは、中心リン原子の配位を利用して合成しましたが、これとは逆にポルフィリン環どうしを結合するという考え方もあります。特に、「励起エネルギー移動」や「光誘起電子移動」を効率良く行うには、ポルフィリン π 電子系どうしの相互作用が強いものを合成することが望まれます。これまで報告されてきたポルフィリン環をつないだアレイは、ある長さのスペーサー分子をブリッジにしたものでしたが、本研究ではポルフィリン環を直接つなぐことを考え、メソ位を直接結合した新規なポルフィリンアレイを合成することに成功しました(図6)。これら直結型アレイの吸収スペクトルには、エキシトン相互作用によるソーレ帯の大きな分裂が見られますが、この分裂パターンの解析から、結合したポルフィリンどうしは互いに直交した配向をとることが明らかになりました。これは、結合部位(メソ位)における回転立体障害によるものと考えられます。

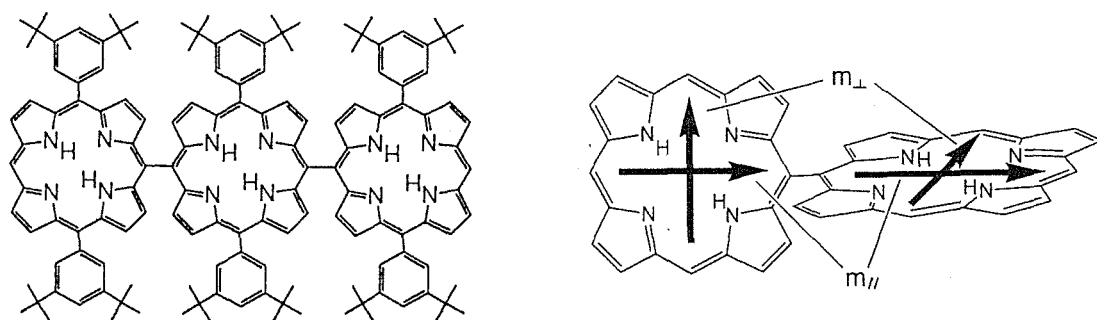


図6 メソ位直結型ポルフィリンアレイ

光合成蛋白のなかでは、近距離に固定されたクロロフィルが、互いにねじれた構造をとることも多く、その構造では π 電子系の重なりが少ないにもかかわらず、高速かつ高効率のエネルギー移動や電子移動が行なわれていることも知られています。本研究で合成したポルフィリンアレイは、ねじれ構造と π 電子系の相互作用を検討する新しい分子として、さまざまな可能性が期待されるものです。

2. 2 電気化学反応による1次元～3次元分子アーキテクチャー

以上の分子システムをさらに組み合わせて、大きな分子システムを構築し固体状態で用いるには、これらの秩序構造を保ちながらうまく組み立てる手段が必要になります。本研究では、この手段の一つとして、電気化学反応により1次元～3次元構造を持つ秩序配列分子系を得る方法を確立し、外部制御可能な異方導電性分子システムの構築が可能であること、その電子遷移過程の光制御が可能であることなどを明らかにしました。

2. 2. 1 ポルフィリン誘導体の電解酸化による1次元ならびに2次元構造構築

本研究では、電解重合により分子システムを構築するため、電解カップリングが可能な電子移動媒体であるオリゴチオフェンをポルフィリン環の軸方向あるいは面方向に導入した誘導体(図7)を合成し、これらの電解重合と素子化について検討しました。これらのポルフィリン誘導体の重合により、その構造に応じて1次元性ポリマーや2次元性ポリマーが得られます。

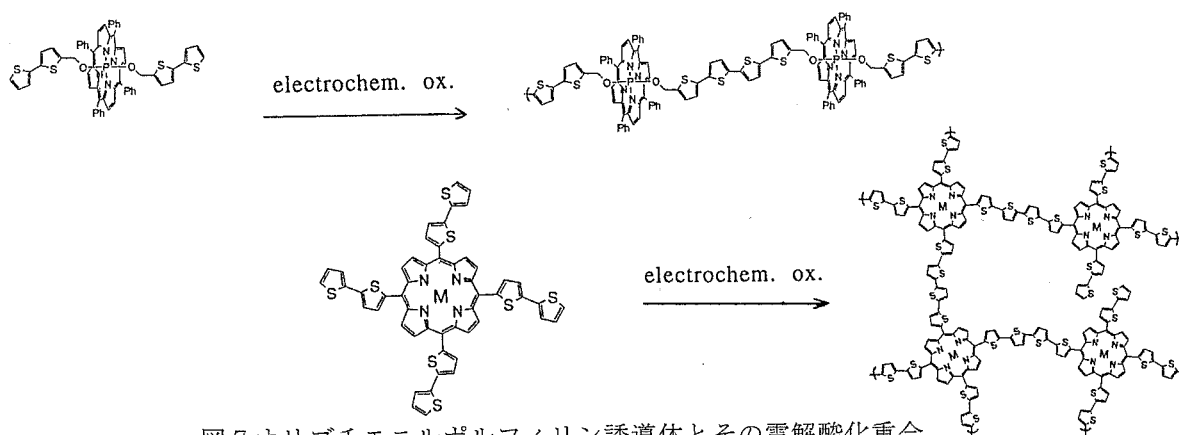


図7オリゴチエニルポルフィリン誘導体とその電解酸化重合

P (V) ポルフィリン環の軸方向にオリゴチエニル基を結合した分子では、軸置換基のオリゴチオフェンからポルフィリンへの光誘起電子移動が起こります。これらを電解酸化カップリングした1次元性ポリマーは、光照射により著しい電導度増大が認められ、効率よくキャリアー生成することが明らかになりました。この1次元ポルフィリンポリマーとポリピチオフェンを2段階の電解酸化重合により積層した高分子薄膜では、暗時には整流特性が認められ、可視光照射下では光起電力を生じました。これは、この積層高分子で方向性をもった光誘起電子移動が達成されることを示すとともに、光電変換素子への利用が可能であることを示唆しています。これらは、ニュークレオポアフィルターをテンプレートに使用して微細組織化したマイクロメートルレベルの素子にすることもできました。一方、2次元方向に重合したポリマーでは、異なる中心金属をもつZnTBTPとPdTBTPを積層重合したもので顕著な整流特性が見られました。これらは、さらに微小な電極を用いたナノ構造素子構築にも適用できるものと考えられます。1次元性ポリマーは、Hopfieldらが考えた分子シフトレジスターのプロトタイプに、また、2次元性ポリマーはフォトダイオードなどに利用することが考えられます。

2. 2. 2 3次元ネットワーク構造をもつP (V) ポルフィリンラジカル単結晶

以上のポルフィリンポリマーは、それぞれある程度の秩序構造をもつものの構造欠陥や立

体構造の不規則性を含むものでした。本研究では、P (V) ポルフィリンがすぐれた結晶性をもつことに着目し、電子移動機能を持つ3次元結晶の構築を試みました。P (V) ポルフィリンは、分子全体で1価の陽イオンのため極性溶媒に溶けます。一方、強い電子受容性をもち還元されると中性の π ラジカルを生じます。生じた π ラジカルは、トルエンなどの低極性溶媒には溶けますが、アセトニトリルなどの高極性溶媒には不溶になります。

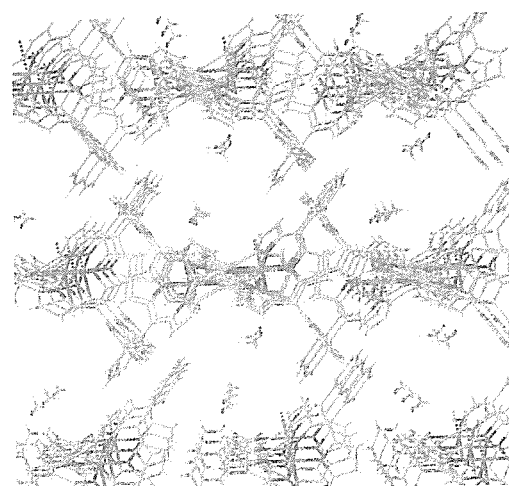


図8 Pポルフィリンラジカル単結晶の構造

この性質を利用し、アセトニトリル中でP (V) ポルフィリンを電解還元することで、作用電極上に直接ポルフィリン π ラジカルの単結晶を電解構築することに成功しました。この単結晶は、全て π ラジカルからなる新しい有機半導体で、導電性をもちます。得られたポルフィリン単結晶は、X線結晶構造解析(図8)の結果から、きれいなカラムを形成していることがわかりました。この導電性有機ラジカル単結晶は、3次元のネットワーク構造をもつ全く新しい有機半導体であり、さまざまな新規物性も期待されます。

2. 3 レーザーフォトリシスによるピコ秒～ミリ秒領域でのフォトンと電子の制御

このポルフィリンアレイの研究のなかで特筆すべきことは、数ナノメートルのサイズのface-to-face型ポルフィリンアレイの中で、どのポルフィリンにフォトンが存在するのか、特定できるようになった点です。この場合、フォトンは「 $\pi-\pi^*$ 励起状態」として1ナノメートル程度の大きさのポルフィリン分子のどれかに蓄えられることとなりますが、蓄えられた場所は、過渡吸収スペクトルに現れるソーレ帯のピークで正確に特定できます。中心のリン原子間を種々の長さのスペーサーで繋いだface-to-face型ポルフィリンアレイ(図5)の、うち2 aや3 aのレーザー励起から2 p s後の励起1重項状態や、励起1重項状態が失活した300 ns後の過渡吸収スペクトル(図9)では、モノマーの場合と違って、それぞれ435 nm付近と430 nm付近に鋭い吸収が現われます。この吸収は基底状態のモノマーに相当し、オリゴマーの励起状態が1つのポルフィリン環に局在していることを示しています。これらのスペクトルの詳しいシミュレーションから、図5に示したスペーサーの短い3量体(3 a)の場合、フォトンが蓄えられるのは中央のポルフィリンであることがわかりました。また、フォトンが蓄えられる位置は、分子の構造(特にスペーサーの長さ)に依存して変わ

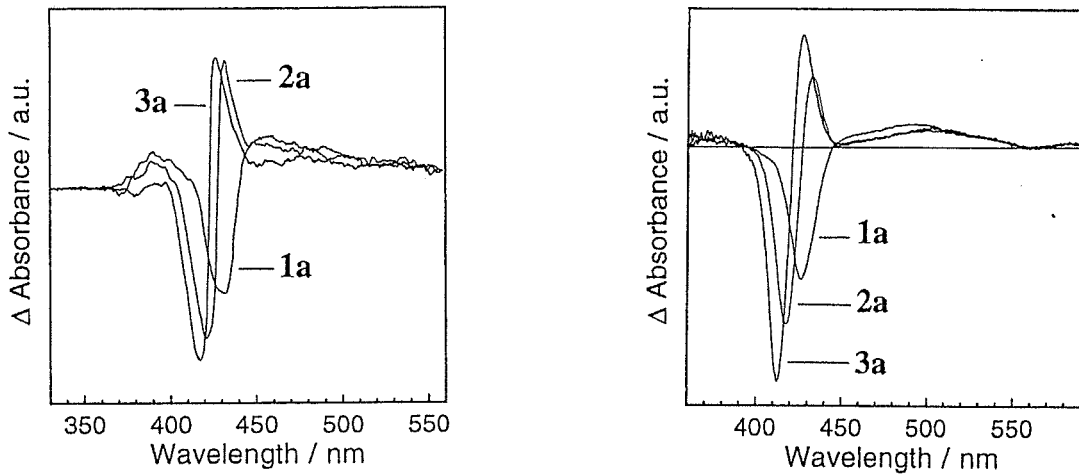
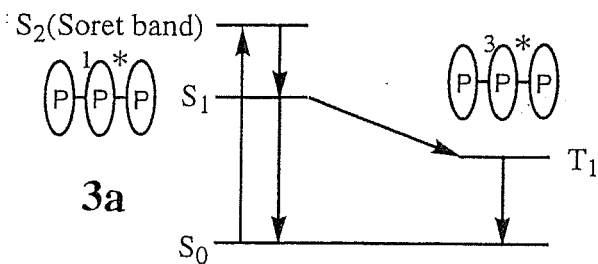


図9 レーザー励起2 p s 後 (上左) と 300 n s 後 (上右) の 1 a, 2 a, 3 a の過渡吸収スペクトル。中央のポルフィリンだけが励起状態となる (右)。



ることも明らかになりました。

このほか、face-to-face型ポルフィリンアレイや、center-to-edge型ポルフィリンアレイでは、溶媒極性増大にともなう蛍光量子収率と蛍光寿命の減少がみられ、励起一重項状態の失活に対し電荷移動励起状態の寄与あることが明らかになりました。またその効果は、ポルフィリン環が平行に配向したface-to-face型よりねじれたcenter-to-edge型の方が大きく、超高速電子移動に適した分子なることがわかりました。こうしたポルフィリンアレイの中の励起C T状態は、光合成反応中心におけるスペシャルペアからの超高速電子移動にも関連する可能性が指摘されています。この結果をもとに、さらにエネルギーレベルを変えたcenter-to-edge型ポルフィリンアレイを用いて、光誘起電子移動を検討しました。その結果、励起直後数 p s 以内には電荷分離が完了する分子システムを構築することができました (図10)。

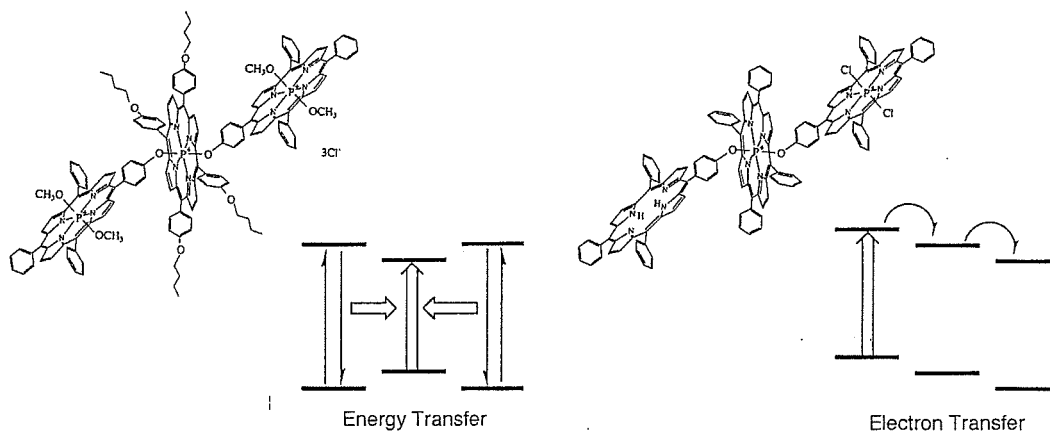


図10 center-to-edge型ポルフィリンアレイの励起エネルギー移動と光誘起電子移動

以上のように、本研究では、種々の距離配向で π 電子系を配列したポルフィリンアレイの構築とその励起エネルギー移動や電子移動を検討し、意図する数ナノメートルの場所に、フォトンや電子を運搬することができる分子システムを構築することができました。

3. 展望

現在、本研究を発展させ、さまざまな分子システムの構築を試みています。既に、連続的に励起エネルギー移動と電子移動を行う巨大分子システムの構築を行っています。また、DAD型トライアドポルフィリンで、励起光強度を変えることにより、ピコ秒のレスポンスでナノ空間の電荷分離制御が可能な分子システムも構築できつつあります。これらは、いずれも高速光スイッチングが可能なプロトタイプの分子素子の構築に一步近づくもので、ナノ空間でフォトンや電子を制御する分子システムのひとつになるものと考えています。

4. 発表論文リスト

- (1) H. Segawa, K. Kunimoto, K. Susumu, M. Taniguchi, T. Shimidzu, "Synthesis of Wheel-and-Axle-Type Porphyrin Arrays Composed of Phosphorus Porphyrins", *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 11193 - 11194 (1994).
- (2) H. Segawa, F. Wu, N. Nakayama, H. Maruyama, S. Sagisaka, N. Higuchi, M. Fujitsuka, T. Shimidzu, "Approaches to Conducting Polymer Devices with Nano-Structure: Electrochemical Construction of One-Dimensional and Two-Dimensional Porphyrin-Oligothiophene Copolymers", *Synthetic Metal*, **71**, 2151 - 2154 (1995).
- (3) K. Susumu, K. Kunimoto, H. Segawa, T. Shimidzu, "Relaxation Process of Singlet Excited State of Wheel-and-Axle-Type Phosphorus(V)porphyrin Dimers", *J. Phys. Chem.*, **99**, 29 - 34 (1995).
- (4) K. Susumu, H. Segawa, T. Shimidzu, "Synthesis and Photochemical Properties of the Orthogonal Porphyrin Triad Composed of Free-Base and Phosphorus(V) Porphyrins", *Chem. Lett.*, 929 - 930 (1995).
- (5) K. Susumu, K. Kunimoto, H. Segawa, T. Shimidzu, "Control of Photophysical Properties of "Wheel-and-Axle-Type" Phosphorus(V) Porphyrin Dimers by Electronic Symmetry Breaking", *J. Photochem. Photobiol., A*, **92**, 39 - 46 (1995).
- (6) T. Shimidzu, H. Segawa, F. Wu, N. Nakayama, "Approaches to Conducting Polymer Devices

with Nano-Structure: Photo-electrochemical Function of One-Dimensional and Two-Dimensional Porphyrin Polymers with Oligothieryl Molecular Wire", *J. Photochem. Photobiol., A*, **92**, 121 - 127 (1995).

- (7) *H. Segawa*, "Excitation Energy Transfer and Photoinduced Electron Transfer in Organized Molecular Systems of Porphyrins", *MRS Int'l Mtg. on Adv Mats.*, **20**, 287 - 290 (1996).
- (8) *K. Susumu, T. Shimidzu, K. Tanaka, H. Segawa*, "Synthesis of Novel Porphyrin Arrays Directly-linked through the meso-Carbons", *Tetrahedron Lett.*, **37**, 8399 - 8402 (1996).
- (9) *T. Shimidzu, H. Segawa*, "Porphyrin Arrays Connected with Molecular Wire", *Thin Solid Films*, **273**, 14 - 19 (1996).