

# 樹木状金属集積体を用いたスピン空間の創出と機能開拓

江 東林

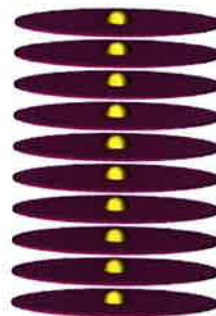
自然科学研究機構

意のままにビルディングブロックを望み通りの高次構造を作り出すことが分子科学領域における最も挑戦的な課題の一つである。本研究は、 $\pi$ 電子系が空間特異的に配列した精密構造を創製し、ナノメートル領域における新しい電子・スピン機能の発現を目指すものである。 $\pi$ 電子系は特異な電子構造を有し、タンパクの生体機能とも関連して、様々な領域においてかけがえのない役割を担っている。本研究では、既存の $\pi$ 電子系の延長や単なる修飾ではなく、『ゼロ』からの設計と合成をもとに出発した。具体的に、共役系で連結した多核金属電子系を設計し、空間配列が高度制御されたナノ集積体の創出を目指した。これとは関連して、 $\pi$ 電子系シート状高分子を合成し、分子設計の指針を確立するとともに、新規な高分子骨格構造の創出を本研究の最重点課題と位置づけた。これらの特異的な配列構造における電子、ホール、スピンなどの相互作用を通じて、従来とは異なる新しい化学・物理現象を発見し、それらを基盤として全く新しい機能性物質を開拓した。

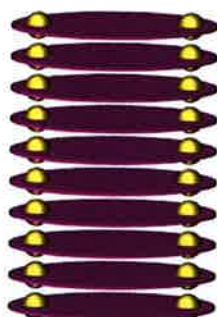
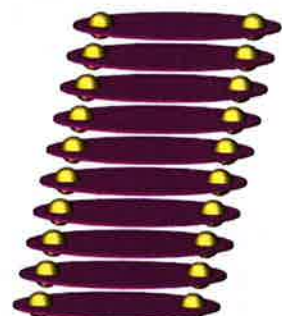
## (1) $\pi$ 電子系共役多核金属集積体の創出と電子・スピン機能の開拓

本研究では、 $\pi$ 電子系で連結した新規な共役多核遷移金属錯体を設計し、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用を活用することにより金属錯体の空間配置が精密に制御された集積体の構築に成功した(右図)。この場合、金属サイトは互いに共役しているため、分子内の磁氣的・電子的な相互作用に加え、集積化することにより、 $\pi$ 共役系を介した長距離分子間相互作用が期待できる。単核金属錯体モデルはH会合により一次元ナノロッドを形成し、ロッドの長軸方向に沿った強磁性相互作用が誘起されることを見いだした。これとは対照的に、J会合では、このよう磁氣的相互作用が失ってしまう。一方、二核金属錯体は軸比の極めて高いベルトを与えることが分かった。この場合、反強磁性相互作用が観察され、二つの金属は互いに逆のスピン向きを保つことが分かった。興味深いことに、ベルトは電子伝導とホール伝導を持ち合わせるという特異な伝導機能を示した。これまでに、有機反強磁性半導体材料は有機半導体と磁性金属塩の共結晶のみに実現されている。この分子のバージョンアップとして、周囲に両親媒性ユニットを導入した。この場合、異種金属イオンを位置選択的に搭載できるという著しい特徴を持つ。特に、金属種を種ごとに整列して並ぶことで、これまでに困難であった異方性の持った金属集積体の構築が可能となった。興味深いことに、常磁性金属を用いた場合、温度に依存しない Pauli 常磁性が観察された。さらに、PCI-AFM 法を用いて検討したところ、中性分子にもかかわらず、金属伝導性を示すというユニーク現象を見いだした。これは、中性有機分子の集積体で金属伝導を示す初めての例として、注目されている。以上とは関連して、共役三核金属錯体は二次元シートを形成し、光励起エネルギーを運搬できることを見いだした。

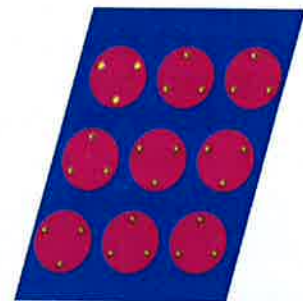
強磁性ナノロッド



反強磁性半導体ベルト



Pauli常磁性  
金属伝導性ワイヤー



光励起エネルギー  
を運搬するシート

## (2) $\pi$ 電子系シート状高分子および共有結合性有機骨格構造の創出と機能開拓

共有結合性有機骨格はメゾやマイクロサイズの細孔を有する結晶性高分子である。重縮合反応により

合成され、細孔サイズが骨格により一義的に規定されるため、ガス吸着・貯蔵ための多孔性物質として注目されている。これに対して、本研究では、共有結合性有機骨格が提供する規則正しい配列構造に着目し、 $\pi$ 電子系シート状高分子を設計し、光、電子、ホールなどの相互作用を通じて、世界に先駆けて光・電子機能性共有結合性有機骨格構造の創出に成功した。

具体的に、拡張 $\pi$ 共役分子であるトリフェニレンやピレン誘導体をモノマーとして用い、重縮合反応により新規な $\pi$ 電子系共有結合性高分子骨格構造を合成した(右図)。この場合、シート状ポリマーを形成し、 $\pi$ - $\pi$ スタックにより厚さが約百ナノ、長さが数ミクロンという軸比の極めて高いベルトを与える。紫外線や可視光を用いてトリフェニレンやピレンユニットを励起すると、いずれも強い青色蛍光を放すことが分かった。励起スペクトル測定からユニット間のエネルギー移動が示唆された。また、励起子は特定のユニットに局在することなく、骨格を移動していることが分かった。すなわち、有機骨格構造体は紫外から可視光まで幅広い領域の光を捕集し、青色発光に効率的に変換できることを実証した。さらに、電気電導を示し、p型半導体であることを見いだした。『光・電子機能性有機骨格構造体』の初めての例として注目されている(Angew. Chem. Int. Ed.のVIPおよびアメリカ化学会会員誌C&ENにハイライト)。

上述と関連して、本研究では、共役結合性有機構造体を世界に先駆けて設計・合成した。この場合、骨格は縮環で構成されているため、極めて高い熱安定性(500 °C以上)と溶媒安定性を与える。驚くべきことに、シート状共役高分子は4.2 cm<sup>2</sup>/Vsという極めて大きなホール移動度を示した。従来の直鎖状共役ポリマーに比べ数桁高く、アモルファスシリコンよりも高い移動度を有し、新規電子機能性物質として期待される。さらに、スーパーマイクロ孔に電子受容体を導入することができ、マイクロ孔を介して空間的に隔離された電子ドナー・電子アクセプター整列系の構築が可能である。実際、可視光照射することにより、速やかに光電流が生じ、on/off比が数万倍も達するというユニークな現象を見いだした。非対称性電極を用いた場合、外部電圧を印加しなくても、可視光照射のみで光電流が流されていることが分かった。これは、光エネルギーを電気エネルギーに変換できることを意味し、エネルギー変換・利用の観点から極めて魅力的な素材と期待される。

以上のように、本研究では、『空間特異的に配列した $\pi$ 電子系の構築』を念頭に置き、共役多核金属錯体ならびに $\pi$ 電子系シート状高分子をベースとした新規な光・電子機能性物質の開拓に成功した。これらの設計指針をもとに、今後のさらなる展開が期待できる。

#### 発表論文

1. Synthesis of Magnetic Microspheres with Controllable Structure via Polymerization-Triggered Self-Positioning of Nanocrystals, Ao Xia, Jianhua Hu, Changchun Wang, Donglin Jiang, *Small* 3, 1811-1817 (2007).
2. Hydrothermal Treatment to Prepare Hydroxyl Group Modified Multi-Walled Carbon Nanotubes, Dong Yang, Guiquan Guo, Jianhua Hu, Changchun Wang, Donglin Jiang, *J. Mater. Chem.* 18, 350-354 (2008).
3. A Belt-Shaped, Blue Luminescent and Semiconducting Covalent Organic Framework, Shun Wan, Jia Guo, Jangbae Kim, Hyotcherl Ihee, Donglin Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 8826-8830 (2008) (VIP and Selected as a frontispiece of ACIE). Highlighted by Jyllian N. Kemsley, "Covalent Conducting Belts", *C & EN*, October 13, 2008 Volume 86, Number 41 P. 29.

