

研究シーズ探索プログラム 研究課題別評価書

1. 研究課題名

分子回転運動に同期した単電子移動現象のデバイス化の研究

2. 研究代表者

久米 晶子 (東京大学大学院 理学系研究科 助教)

3. 研究シーズ探索成果の概要

種々の形式でメカニカルな動きをする分子が提案されているが、こうした動きによる有効なアウトプットは未開拓である。電子駆動は分子物性のすべてを支配する要因といえ、本プロジェクトでは配位ピリミジン環の回転運動で駆動される銅中心の電子移動による電子応答の創出を目的として研究を進めた。

銅-ピリミジン錯体部位にルテニウム-アセチリド部位を連結した 2 中心アレイでは、回転による自由度に加えて、電荷中心として銅/ルテニウムの二つの自由度を持つ。この状態で回転異性体は等エネルギー的に存在し、双方向に変換可能である。環回転によって(a)電子が銅上に局在する(b)銅中心とルテニウム中心を平衡的に移動できるという、分子の動きを電子の動的過程に変換することに成功した。これらの回転・電子の動的過程はアニオン添加によって可逆的にロックすることも可能である。

また、銅錯体の励起状態を検討し、光電子移動過程による過渡的な酸化状態を利用することで、光エネルギーによって回転を駆動し、非平衡状態のトラップとそれに伴う酸化電位のシフトを検出することに成功した。

また、対称 3 中心型のレドックス系での回転による電荷中心の移動を検出した。

4. 研究シーズ探索のねらい

本研究では、分子の回転運動をトリガーに、分子内の単電子移動を起こす基本骨格を用いた分子特異的な方向的応答性を示すデバイス構築を目的とした。具体的には、銅中心に回転を経て双安定的に配位するピリミジン環を用いて、その回転運動の駆動を光エネルギーや分子操作によって行い、電子移動とリンクさせて分子電子状態の大きな変換につなげることができる、またジオメトリックな観点から、回転方向と電子移動方向変換が相関した特性を検出する。さらに分子内電子移動のみならず電極界面へ分子を配置することで分子回転による電気化学・伝導性による応答へ展開し、分子運動の電気信号へのシグナル変換を試みた。

5. 研究シーズ探索の方法と成果

5.1 方法

回転制御によって自由に電子配置を変換できる系を作るために、回転の自由度と電子の位置の自由度を1対1に対応させ、かつ、外部からの刺激によって任意にいずれかの電子配置を選択できることが必要である。双方向に駆動できる等エネルギー的な回転一価電子異性体を、決まった価電子数で特異的に得るために、銅中心と電子アクセプター間の酸化還元電位を近づけ、かつ空間的にも近づけることでそれぞれのサイトの電子反発が強い系を選択した。

銅(I)錯体の電荷移動励起状態を利用して、光エネルギーによる非平衡的な回転制御と電子駆動力の獲得について検討した。そのための条件として、回転による分子構造変化を可能にする程度の長寿命励起状態を取り、同時に可逆な酸化還元反応を起こすことが必要である。このよう

な銅(I) 錯体を、ピリジルピリミジンと組み合わせて使う補助配位子の立体的効果によって銅回りの配位環境を調節することで得る。

回転制御による1電子移動で、酸化還元部位を連結したアレイ中の電荷移動度を変換することを試みた。銅錯体を中心とし、電子受容部位を対称的に2ヵ所連結した3中心型アレイでは、電荷が銅中心に局在するか、等価な二つの電子受容部位に存在するかで、分子内での電子の移動度が異なると予測できる。

分子内において銅錯体—電子受容部位間で議論してきた回転—電子シンクロ現象について、電子受容部位を電極界面とすることで、回転のイベントを電極への電流シグナルの形で検出することができる。金表面に自己集合膜形成させるために、銅錯体に表面結合部位を導入し、その界面での動的現象を電気化学的手法を用いて明らかにする。

5.2 成果

アクセプター部位として、ルテニウム—アセチリド錯体を選択し、アセチリド部位とピリジルピリミジン環を直接連結することで、銅とルテニウムのレドックス中心間を、□共役的、空間的に近接させて配置した(図1)。この錯体において、移動する電子がない還元状態(非磁性)で、回転異性体は2:1の平衡状態で存在することが¹NMRからわかった。サイクリックボルタモグラムはそれぞれの異性体に対応する酸化還元波のスプリットを示すが、ジクロロメタンを溶媒とすると、第1酸化波が両方の異性体で一致し、同じ酸化還元電位を示している。還元状態で、これらの回転異性体はほぼ等エネルギー的(比率2:1)に存在すること、同じ酸化電位を示すということから、移動可能な電子を一つ持つ1電子酸化体においても、この錯体の回転異性体は等エネルギー的に存在していると言える。

化学酸化によって得られた1電子酸化体は、ルテニウム中心と銅中心それぞれに由来するEPRシグナルを示す。もともとの銅錯体ユニットが回転異性体で銅の酸化還元電位が異なっていることと併せて考えると、メチル基が内側を向いた異性体では銅中心、外側を向いた異性体ではルテニウム中心に電子が存在していると言える。これらの1電子酸化体は、アニオン添加に対して特有の紫色発色を示し、銅中心がアニオンの配位によって5配位構造となる。それに伴い、ピリミジンの空間方向と電荷中心(銅が酸化される)固定されることが分かった。溶液中の回転と電子移動のダイナミクスを調べるために、様々な温度条件下でアニオン添加を行いその時間変化を追跡すると、元のアニオン添加前の異性体の紫外可視吸収スペクトルはほとんど同一であり、双方ともルテニウム中心の酸化を示唆した。このことは、片方の異性体の電荷中心がわずかな外場のバランスで決まっているということを示している。溶媒をアセトン:ジクロロメタン1:1に変えると、203-273Kの温度上昇に伴い電荷中心の平衡がルテニウムから銅へと移って行く様子が見られた。すなわち、中間の223K付近の温度では、ルテニウムと銅中心の酸化エネルギーは同等であり電子はこれらの中心間を行き来していると言える。また、この平衡は片方の回転異性体のみが存在し、ピリミジンが回転すると温度にかかわらず電子は銅中心に局在することが明らかとなった。銅中心に配位するアニオン種としてはNO₃⁻、Cl⁻、Br⁻や中性のHis誘導体も可能である。有機アニオン種であるp-ニトロフェノキシドを用いた場合には、配位したアニオンをルイス酸の添加によって除去することができ、一旦ルテニウム中心に局在した電子は再び銅中心に戻る。この

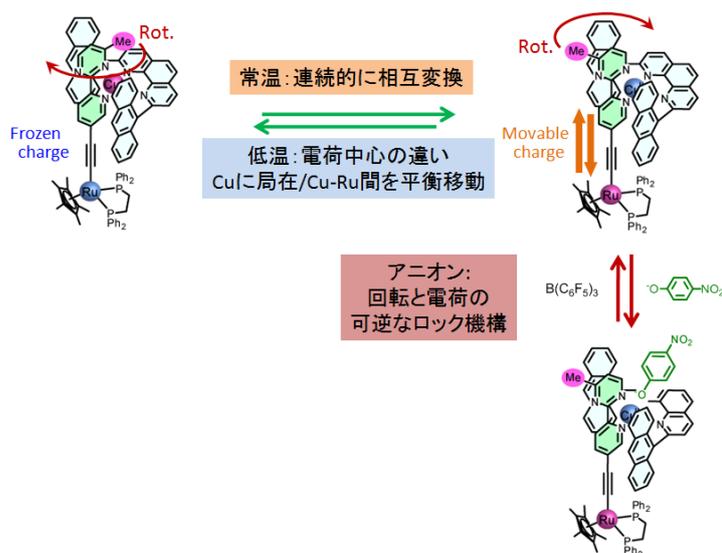


図1 回転に同期した電子のシャットリングとアニオンによるロック機構

アニオンによる電子のロック機構を繰り返し応答として検出することにも成功した。

このピリジルピリミジン銅錯体の回転現象を、光を用いて駆動することを試みた(図 2)。銅(I)錯体は同時に、その励起状態における構造変化が励起寿命や発光効率に大きく影響し、適切に構造規制された錯体では、EL 素子や色素増感太陽電池などの光電応答を示す色素として、高い効率を持つことが知られている。そこで、高い発光量子収率と可逆な酸化還元反応を起こす補助配位子として L_{Mes2} を選択した。この錯体単独で、回転の凍結する温度領域で光照射を行っても回転の非平衡状態は検出できなかった。そこで、光励起に続いて分子間電子移動過程を組み込むことで、回転に十分な長さの過渡的な銅の酸化体が生じると考えられる。そこで、CT 遷移エネルギーで酸化還元可能なデカメチルフェロセンを共存させて、光照射を行うと、2:1 で存在していた回転異性体が 10:1 の非平衡状態へと変化した。この状態は、サンプルを回転凍結温度以上に加温することで元の 2:1 平衡状態へと戻る。この可逆過程を繰り返し応答として検出することに成功した。

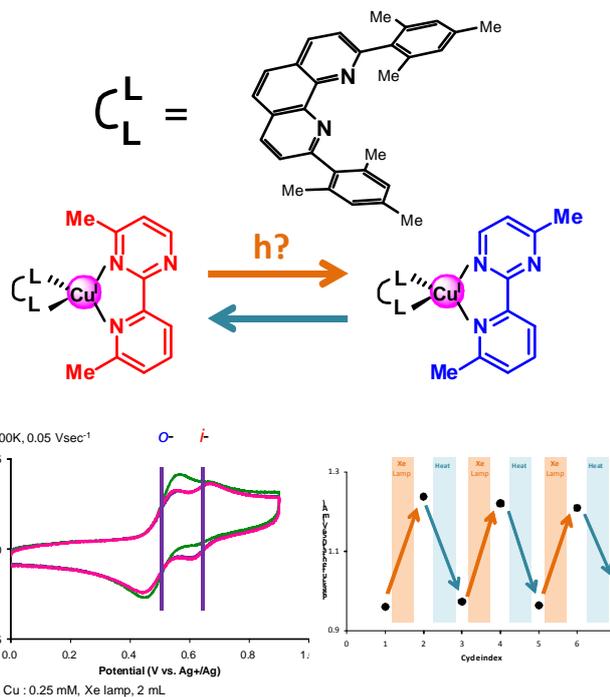


図 2 光回転駆動による酸化電位変化と光—加温による繰り返し応答性

銅錯体を中心とし、電子受容部位としてエチニルフェロセンを対称的に 2 カ所連結した 3 中心型アレイを合成した(図 3)。このアレイにおいても還元状態での回転異性体の比率は 2:1 であり、それぞれの酸化中心の酸化還元電位はほぼ同等と考えられる。回転を凍結した低温での酸化滴定において吸収スペクトルは、0.5 当量付近で等吸収点の移動を示し、酸化中心が銅からフェロセンへと変わっていることを示唆する。したがって、外向きの異性体では中心の銅から電子が抜けているが、内向きの異性体では 2 つあるフェロセンから電子が抜けている。また、回転凍結状態で 1 当量の酸化したのち、一旦昇温すると ESR スペクトルは銅中心由来の増大を示し、正電荷がフェロセンから銅中心に局在したことを示した。等価な二つのフェロセンが部分的に酸化されると、その間の電子交換過程が存在すると考えられる。しかしこの分子では銅中心、フェロセン部位間が離れているためにこれらの間の相互作用が弱く、ディスクリートな 1 電子酸化体が生成しないこと、電荷の非局在性を分光的に検出できないことなどが問題点として挙げられる。

ピリジルピリミジン部位に金電極表面への固定基としてジスルフィド部位を連結した錯体(図 4)を合成した。この錯体溶液を金基板に浸漬、洗浄したのちサイクリックボルタモグラムを測定すると、溶液中に類似した酸化波のスプリッティングが見られ、両方の回転異性体が表面に存在していることが示唆された。表面に固定された条件での回

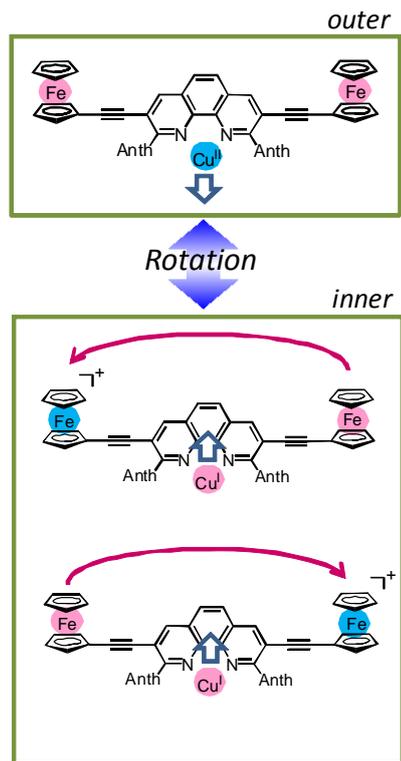


図 3 3 中心レドックスアレイ中の可動電荷の ON/OFF

転ダイナミクスの存在を確かめるために、二つの再還元波の相対的な電流値を比較すると、掃引速度が遅いほど片方の異性体のピーク電流が増大することが分かった。すなわち、溶液中と同様に、いったん Cu(II)に酸化された状態では、Cu(I)の場合とは逆の異性体が熱力学的に安定になるために、回転が駆動され、掃引速度が遅い、すなわち酸化後時間を経るほど異性化が進行していくと解釈できる。したがって、表面固定化条件においても配位ピリミジン環は回転しており、酸化還元電位の変化として検出されていると言える。すなわち、回転に伴って電位応答あるいは電位応答を電極に返すことが可能であることが示された。

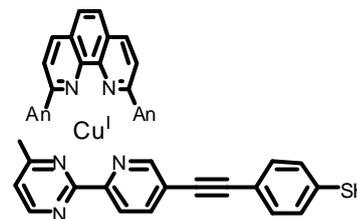


図4 Au表面固定基導入Cu錯体

6. 自己評価

分子ネットワークの中で機械的に電子を自由に配置できるという前例のないビジョンを電子配置の例、分子運動の誘起方法、電極への展開と、具体的な成果の形で示すことができたと考えている。回転運動と電子のダイナミクスの相関について、回転自体は容易に凍結できるが電子移動過程は、回転方向に支配されるが凍結されずに起こるということを示した。従って、操作要因として、室温で方向をスイッチできる回転現象があり、その状態変換によって、分子アレイにおける連続的な電子ホッピングやフローの生成、特定シグナルの増幅といった方面で将来性があると思われる。

本課題でネックとなったのが、応答の強い環境依存性である(溶媒、温度、界面等)。分子内の機械的変換を使う限り、その分子がある程度の構造的フレキシビリティを持つということは避けられない。従って、本課題の分子構造単独ではなく、将来的には大きな分子構造体の中のパーツに含まれて使われるべき応答性と考えている。

7. POの見解

単一電子の分子への注入・脱離により分子構造の変化、あるいは分子構造の変化から電子状態変化が生じるような錯体系の合成をおこなった。多くの人に理解してもらうためには、リアルに分子の動作をみることも必要である。現状では分子を見るところまでいっていないので、証拠固めが重要である。一般とは行かなくても、研究者コミュニティでの理解をして貰う努力も必要である。分子レベルのモーター、ラチェットなどの提案は他にも多くあるが、その中での位置づけを明確に研究することが重要である。特に溶媒分子による揺らぎ力の分子構造変化の影響についての考察が必要である。

8. 研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

Shoko Kume and Hiroshi Nishihara “Tuning-up and driving a redox-active rotor”
Chem. Commun., 2011, 47, 415-417, DOI: 10.1039/C0CC02193H

Shoko Kume and Hiroshi Nishihara “Synchronized motion and electron transfer of a redox-active rotor”
Dalton Trans., in press, DOI: 10.1039/c0dt01084g

(2)特許出願

研究期間累積件数: 件

発 明 者：
発明の名称：
出 願 人：
出 願 日：

(3)口頭発表

①学会

国内 3 件, 海外 3 件

“An Electron Injection System Regulated with a Rotational Motion on Copper Complex”
S. Kume, and H. Nishihara
Pacifichem2010 (Honolulu, USA) Dec.16, 2010.

“Intramolecular Electron Handing through Coordination Mechanical Tools”
S. Kume, and H. Nishihara
“60th Anniversary Conference on Coordination Chemistry in Osaka, Japan (Osaka, Japan),
3Ic-02, Sep. 28, 2010.

Double Ring Inversion of Bipyrimidine Derivatives Coordinated to Copper
Y. Takara, T. Masui, M. Nishikawa, S. Kume, and H. Nishihara
The 60th Symposium on Coordination Chemistry of Japan (Osaka, Jordan), 1PI-01, Sep. 27,
2010.

「動的挙動を示す非対称ピリジルピリミジン銅錯体のレドックス特性と光物性」
西川 道弘、久米 晶子、西原 寛
第 60 回錯体化学討論会, 2F-02, 2010 年 9 月 28 日(大阪)

「種々の置換基を有するピリジルピリミジンを含む銅(I)錯体の構造変換と発光特性」
西川 道弘、久米 晶子、西原 寛
日本化学会第 90 会春季年会, 3PA-124P, 2010 年 3 月 28 日(大阪)

「新規ピリミジン銅錯体における二段階環反転挙動と電子移動」
高良 祐亮、久米 晶子、西原 寛
日本化学会第 90 会春季年会, 3PA-157P, 2010 年 3 月 28 日(大阪)

②その他

国内 件, 海外 件

(4)その他の成果(受賞、著書、招待講演、特記事項等)

○招待講演

「配位組み換え設計による 分子構造変換と単電子駆動」
久米 晶子
第 7 回有機元素化学セミナー 2010 年 11 月 2 日 (京都)

「配位組み換え設計による分子構造変換と単電子駆動」

久米 晶子

動的金属錯体の機能制御—価数制御と電子移動—, 2010年3月26日(大阪)

「分子回転と単電子移動の同期と機能化」

久米 晶子、分子科学研究所研究会「分子集合系におけるポテンシャル空間の制御」, 岡崎,
2010年2月.