

## 研究課題別評価書

## 1. 研究課題名

樹木状金属集積体を用いたスピン空間の構築

## 2. 氏名

江 東林

## 3. 研究のねらい

本研究は、空間形態が明確な樹木状高分子を活用することで、集積型金属錯体の高度な配列制御を通じて、ならびにこのような手法でスピン活性ナノ物質群を創出し、小分子には見られない特異な機能の発現を目指すものである。特に、成分(樹木状高分子、金属イオン、有機配位子)を合理設計することで、集積型金属錯体が空間的特異に配列した精密構造を構築し、ナノ領域における新しい電子・スピン機能の開拓を目標の一つとする。

## 4. 研究成果

本研究で得られた代表的な研究成果を以下に示す。

(1) 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

電子系で連結した新規な共役多核遷移金属錯体を合成し、一 相互作用を活用することにより空間配置が精密に制御された金属集積体の構築に成功した。これらの集積体における電子的・磁気的な相互作用とその制御を通じて、これまでになかった新しい化学・物理現象を発見し、新規な電子・スピン機能性物質群の創出に繋がった。

(A) 共役系で連結した二核金属集積体の構築とスピン・電子機能

ベンゼンをコアとして有する共役二核サレン銅錯体はJ会合により軸比の極めて高いベルトを形成する。分子内・分子間のいずれにおいても、隣に位置する金属種は反強磁性相互作用により、互いに逆のスピン向きを保つ。非共有結合性でありながら、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性を示した。さらに、ベルトは光照射に应答し、速やかに光電流を誘起することを見いだした。

(B) 両親媒性共役二核金属集積体の構築と特異的な磁気・電子機能

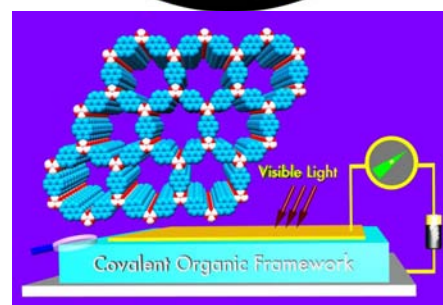
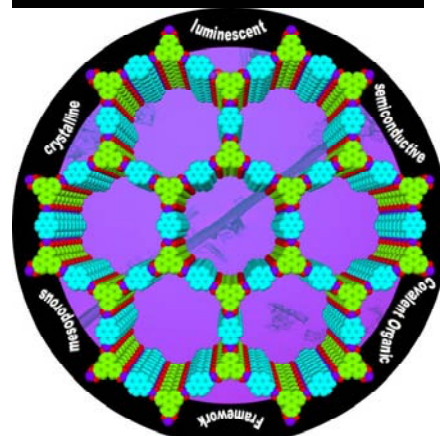
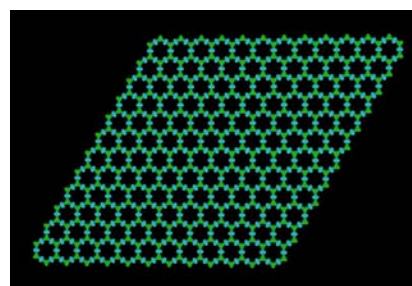
ベンゼンをコアとする両親媒性共役二核サレン金属錯体を合成した。この場合、親水性側あるいは疎水性側に位置選択的に異種金属イオンを導入できるという著しい特徴を有する。特に、H会合により金属種を種ごとに整列して並べることで、これまで困難であった異方性の持った金属集積体の構築が可能となった。常磁性金属種からなるロッド状集積体は、温度に依存しない Pauli 常磁性を持ち、電気伝導性を示すというユニーク現象を見いだした。

(C) 共役三核金属集積体からなるシート構造及び光・電子機能の発現

トリフェニレンユニットをコアとして有する共役三核サレン亜鉛錯体を合成し、共役は金属配位部位にまで広がっている。自己組織化することにより二次元シートを形成し、さらにシートが積層し、レヤー構造を形成する。励起子は分子内に局在することなく、シート内及びシート間を移動していることを明らかにした。シート内とは対照的に、シート間での移動が極めて速いことから、シートにおけるキャリア伝達は著しい異方性を示す。一方、可視光を照射すると、電流が著しく増大し、ベルトは光伝導性であることを明らかにした。

(2) 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

シート状高分子は規則正しいポア構造を有する二次元高分子であり、積層することにより、メゾやマイクロサイズの細孔を有する結晶性高分子、すなわち、共有結合性有機骨格を形成する。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、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・電子機能性シート状高分子及び共有結合性有機骨格構造の創出に成功した。



#### (D) 電子系ユニットを有するシート状高分子の構築

拡張 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電子系シート状高分子の合成に成功し、その合成法を確立した。この場合、— スタックにより厚さが約百ナノ、長さが数十ミクロンにも及ぶという軸比の極めて高いベルトを与える。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起きていることが示唆された。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を明らかにした。シート状高分子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、シート状高分子は電気電導を示し、p型半導体であることを見いだした。(Angew. Chem. Int. Ed. 2008 のVIP およびアメリカ化学会会員誌 C&ENにハイライト)。

#### (E) 単一 電子系からなるシート状高分子の構築

ピレン誘導体をモノマーとして用い、自己縮合反応により、単一成分からなるシート状高分子を合成した。この場合、サイズの極めて均一なミクロンキューブを与えることを見いだした。単一成分のため、励起子はシート内に加え、シート間を高速移動することも可能となった。これとは関連して、シート状高分子は可視光に応答し、極めて大きな光電流を誘起していることを見いだした。すなわち、シート状高分子は光を捕集するだけでなく、励起子を高速移動し、さらに、そのエネルギーを電気エネルギーに変換できるということを初めて実証した。

#### (F) 共役したシート状高分子の構築と光エネルギー変換の実現

共役結合で電子系ユニットを二次元的に連結したシート状高分子を世界に先駆けて合成した。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と溶媒安定性を持つ。驚くべきことに、シート状共役高分子は  $4.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  という極めて高い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し、極めて大きな比表面積を有するマイクロ孔を介し、空間的に隔離された電子ドナー・電子アクセプター系の構築を実現した。実際、可視光を照射することにより、速やかに光電流が誘起され、on/off 比が1千万倍にも達した。非対称性電極を用いた場合、外部電圧を印加しなくても、可視光照射のみで電流が生じた。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 電子系の構築』を念頭に置き、共役多核金属集積体ならびに 電子系シート状高分子をベースとした新規な光・電子・スピン機能性物質群の創出に成功した。これらの設計指針をもとに、特に、シート状高分子の今後のさらなる展開が期待できる。

## 5. 自己評価

以上のように、ゼロからの設計と合成をもとにスタートし、 電子系の空間特異的な配列制御を通じて、多核金属集積体の構築及びその電子・スピン機能の開拓に成功し、また、 電子系を組み込んだシート状高分子の合成及び光・電子機能の開拓に挑戦できた。特に、これまでになかった 電子系二次元高分子の創出は高分子科学・物質科学に新しいモチーフを提供すると期待される。また、当初設定した dendrimer を用いた電子・スピン空間の構築とは異なり、シート状高分子という形での展開は予想外であった。シート状高分子に関して、今後のさらなる展開に期待が寄せられる。しかし、この3年間の研究を通じて、個々のテーマが現象論に止まっており、そこから抽出されるコンセプトをもとに新たな科学・技術を生み出すという挑戦は踏み出せなかった。

## 6. 研究総括の見解

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を目指して研究を開始したが、その後、電子系が空間特異的に配列した精密構造を構築し、ナノメートル領域において新しい電子・スピン機能を開拓する研究へと展開した。その結果、共役多核金属電子系について制御された低次元ナノ集積体である 電子系シート状高分子を創出し、光・電子機能性有機骨格の設計指針を確立した。当初の目的とは異なるが、興味深い新しい構造、集積体の合成に成功したことは、評価できるし、今後の発展の可能性も大きい。

## 7. 研究成果リスト

### A. さきがけの個人研究者が主導で得られた成果

#### (1) 論文(原著論文)発表

1. Ao Xia, Jianhua Hu, Changchun Wang, Donglin Jiang, Synthesis of Magnetic Microspheres with Controllable Structure via Polymerization-Triggered Self-Positioning of Nanocrystals, *Small* 3, 1811-1817 (2007).
2. Dong Yang, Guiquan Guo, Jianhua Hu, Changchun Wang, Donglin Jiang, Hydrothermal Treatment to Prepare Hydroxyl Group Modified Multi-Walled Carbon Nanotubes, *J. Mater. Chem.* 18, 350-354 (2008).
3. Shun Wan, Jia Guo, Jangbae Kim, Hyotcherl Ihee, Donglin Jiang, A Belt-Shaped, Blue Luminescent and Semiconducting Covalent Organic Framework, *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.

#### (2) 受賞

1. 2006 年度 高分子学会 SPSJ Wiley 賞
2. 2006 年度 文部科学大臣表彰若手科学者賞

#### (3) 学会(口頭)発表

【海外】

1. Donglin Jiang, Dendritic Approaches to Photo- and Spin-Functional Nanomaterials, International Symposium on Polymer Physics, Suzhou, June 1-5 (2006)
2. Donglin Jiang, Dendritic and Supramolecular Approaches to Photo and Spin Functional Materials, National Polymer Symposium of China, Chengdu, October 9-13 (2007)
3. Donglin Jiang, Macromolecular and Supramolecular Approaches to Photo and Spin

Functional Nanomaterials, 2008 CAS International Symposium on Advanced Polymer Materials, Ningbo, April 5-9 (2008)

4. Donglin Jiang, Macromolecular and Supramolecular Approaches to Photo and Spin Functional Materials, The 2008 Asian-Core Symposium and Annual Meeting, KAIST, March 6-9 (2008)
5. Donglin Jiang, Macromolecular and Supramolecular Approaches to Photofunctional Nanomaterials, The Second CAS Symposium on Applied Chemistry, Changchun, September 23-25 (2008)

【国内】

1. Donglin Jiang, 樹木状金属集積体を用いた電子スピン制御, 第55回高分子学会年次大会, May 24 (2006)
2. Long Chen, Tomaya Ishizuka, Hirofumi Tanaka, Donglin Jiang, 新規 共役多核シフ塩基錯体(I I): 自己集積化によるナノ構造の構築と機能, 第88回日本化学会, 東京, March 27 (2008)
3. 石塚智也, 磯野裕貴子, 江 東林, 異種多核共役シフ塩基錯体の設計と超分子集積化, 第57回高分子年次大会, 横浜, March 27 (2008)
4. 石塚智也, 磯野裕貴子, 江 東林, 異種多核共役シフ塩基錯体の設計と超分子集積化, 第58回錯体化学討論会, 金沢, September (2008)
5. 石塚智也, 磯野裕貴子, 江 東林, 異種多核共役シフ塩基錯体の設計と超分子集積化, 第19回基礎有機化学討論会, 大阪, September (2008)

(4)招待講演

【海外】

1. Donglin Jiang, Macromolecular and Supramolecular Approaches to Functional Nanomaterials, The 4th East Asia Polymer Conference, Tianjing, March 28-31 (2006)
2. Donglin Jiang, Macromolecular and Supramolecular Approaches to Functional Soft Nanomaterials, 309th Xiangshan Science Conference on Soft Matter, Beijing, September 25-27 (2007)
3. Donglin Jiang, Supramolecular Approach to Spin Functional Materials, China-Japan Joint Symposium on the  $\pi$ -Conjugated Molecules towards Functional Materials, Beijing, February 24-25 (2008)
4. Donglin Jiang, Macromolecular and Supramolecular Approaches to Photo and Spin Functional Nanomaterials, 5th International Symposium on High-Tech Polymer Materials (HTPM-V), Beijing, October 27-29 (2008)
5. Donglin Jiang, Topological Design of Sheet-Shaped Macromolecules and Organic Frameworks, China-Japan Joint Symposium on Functional Supramolecular Architecture, Beijing, December 20-21 (2008)

【国内】

1. Donglin Jiang, Bioinspired Design of Dendritic Macromolecules for Functional Nanomaterials, The 14th POLYCHAR World Forum on Advanced Materials, Nara, April 17-21 (2006)
2. Donglin Jiang, 樹状形態を有する高分子の合成と機能, 第56回高分子学会討論会, 富山, September 21 (2006)
3. Donglin Jiang, マルチポルフィリン・マルチフラレンを用いた超分子巨大車輪の構築, 分子研研究会「分子の視点から見る光合成」, 岡崎, March 11 (2008)
4. Donglin Jiang, Design and Functions of Sheet-Shaped Macromolecules, 第4回LSWシンポジウム, 北海道大学, January 9 (2009)

B. その他の主な成果 なし