



野呂真一郎

(北海道大学 電子科学研究所 有機電子材料研究分野)

<研究タイトル>

「構造制御された有機－無機複合体の合成と機能化」

<研究内容>

我々はこれまで有機部位と無機部位から構築される有機－無機複合体の分子構造および集積構造を精密に制御することによって、多様な機能性材料の開発を行ってきた。下記に、これまで行ってきた代表的な研究成果を三つ紹介する。

(1) 銅金属錯体を用いた多孔性材料の開発

金属イオンと有機配位子の自己集積化反応によって得られる多孔性金属錯体は、構造設計性・多様性・軽量性・柔軟性に富んでおり、近年ゼオライト・活性炭に続く第3の多孔性物質として注目を集めている。我々は、数ある金属イオンの中でも特に銅イオンに着目し、銅イオンが持つ弱配位結合場を利用することによってこれまでにない特異な多孔性構造体の合成を行った。

銅イオンのアキシャル位にルイス塩基性の極めて弱い PF_6^- アニオンが弱く配位した新奇的な金属錯体を合成した。さらに、形成された弱配位結合 Cu-PF_6 の持つ分極性と潜在的ルイス酸性に着目し、柔軟性骨格中に導入することで分離材料としての機能化を試みた。その結果、二酸化炭素に対して親和性の高い分極性ユニット Cu-PF_6 を組み込んだ柔軟性1次元金属錯体を用いることにより、ゼオライトの最高値に匹敵する比表面積 ($882 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) をもちながら高い二酸化炭素吸着選択性 ($\text{CO}_2/\text{N}_2 : 8500$, $\text{CO}_2/\text{O}_2 : 2600$, $\text{CO}_2/\text{CO} : 100$, $\text{CO}_2/\text{H}_2 : 1800$) を実現することに成功した。現在、本研究は企業との共同研究へと発展しており、学界のみならず産業界に対しても強いインパクトを与えた。

また、潜在的ルイス酸性を示す上記錯体が銅イオンのアキシャル位に立体障害の小さなルイス塩基性ゲスト分子を取り込む性質を利用して、特性の類似した 2-ブタノン/エタノール混合物または 2-ブタノン/メタノール混合物から 2-ブタノンを高選択的に分離できることを見出した。2-ブタノンはエタノール・メタノールよりもサイズの大きな分子であり、ゼオライトと真逆の分離特性を発現させることに成功した。テーラーメイドな分離材料への応用が期待できる。

(2) 安定なラジカル部位を持つ金属錯体半導体を用いたトランジスタデバイスの開発

金属錯体のトランジスタデバイス化に関して先駆的な研究を試みた。無機半導体に代わる新たな材料として有機半導体が精力的に研究されているが、我々は酸化還元両性ラジカル有機配位子を安定化できる金属錯体の真空蒸着膜を用いることで、高性能（高移動度、アンバイポーラー半導体特性）薄膜トランジスタデバイスの作製に成功している。また、デバイス特性に最も影響を与える絶縁体-半導体界面付近の薄膜構造・電子状態の詳細な評価を行った。この一連の研究から、金属配位によって安定化されたラジカル有機配位子を有する金属錯体が単一成分アンバイポーラー半導体として高いポテンシャルを持つことが見出された。

(3) 巨大無機酸化物クラスターの構造安定化及び機能化

直径 4 nm にも達する巨大リング状無機酸化物クラスターは、リング内部に巨大空間を有しているため古くから多孔性材料として注目されてきたが、リング構造の極度の不安定性（内部及び外部空間に取り込まれている水分子を取り除くと骨格構造が崩壊）のため、多孔性機能に関する研究例はほとんど無い。我々は、巨大無機リング骨格を有機物で被覆し、化学的に安定化させる事で、巨大無機酸化物クラスターの次世代多孔性材料としての可能性について検討した。リング構造の安定化は、リング状無機酸化物を両親媒性有機分子である dimethyldioctadecylammonium (DODA⁺) カチオンで被覆することにより試みた。その結果、水分子を完全に取り除いても安定な複合体の合成に世界で初めて成功し、多孔性機能（ガス・蒸気吸着特性、水中固体酸触媒特性）に関する興味深い知見を得ることができた。

今回の北海道支部奨励賞の受賞は非常に大きな励みとなりました。今後は、基礎化学と応用化学の更なる連携・融合を目指し、努力を重ねていきたいと思っております。最後に、本研究は北海道大学電子科学研究所有機電子材料研究分野中村研究室で行われたものです。中村貴義教授をはじめ、ご協力・ご助言いただいた学内外の先生方、実際に研究を行ってくださった学生・研究員の皆様に深く感謝申し上げます。