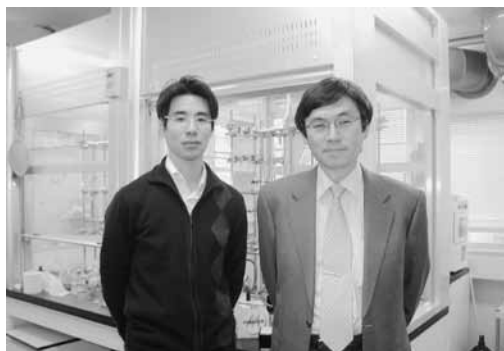




賢い分子を創る

穂田・吉沢 研究室～資源化学研究所



吉沢 道人 准教授

あきた
穂田 宗隆 教授

穂田・吉沢研究室は、資源化学研究所スマートマテリアル部門として2002年に新設された研究室である。新たなる材料として注目されるスマートマテリアルは、研究され始めて日が浅く、未だ一般的な姿が捉えられていない。専門的な研究の方法も未だ確立されておらず、多方面からの研究がなされている。

本稿では、穂田・吉沢研究室の研究内容の中でも、スマートマテリアルを創り出す研究と、スマートマテリアルに関連づけられる研究についてお話を伺った。



スマートマテリアル

人間の体は怪我をしても回復できる自己修復機能をもつ。スマートマテリアルとは、このような自己修復機能に代表される、環境変化に应答して何らかの反応を起こす機能をもつ物質である。身近な例としては形状記憶合金が挙げられる。形状記憶合金は温度の上昇に应答して元の形状に復元する機能を発現する。世の中で活躍するスマートマテリアルは他にも数多く存在しているが、スマートマテリアルを創り出すことに焦点を置いた化学材料に基づいた研究は、2000年以降に注目を集めるようになってきた。この研究は未だ応用研究の段階には至らず、更なる発展のために多方面からのアプローチを必要としている。

穂田先生は、スマートマテリアルに代表される「賢い分子」を合成することを目標に、有機金属化学や錯体化学を基礎とした研究を行っている。先生は特に、金属錯体に環境応答の機能を付加することで、環境変化に应答して金属特有の機能を発現するスマートマテリアルを創り出そうとしている。環境応答機能を付加するために、クロミック化合物の環境応答メカニズムを用いている。クロミックは色という意味であり、クロミック化合

物とは、環境の変化に应答して構造が変化し、呈色する化合物のことである。代表的なクロミック化合物には酸塩基指示薬として有名なフェノールフタレインがある。フェノールフタレインはpHの変化によって分子の構造が変わることで呈色するクロミック化合物である。穂田先生は、金属にクロミック化合物を配位結合させた金属錯体を合成して、その機能解析を行っている。クロミック化合物を金属に配位結合させた金属錯体では、クロミック化合物の分子構造の変化に伴って金属原子の電子状態が変化する。この電子状態の変化を用いると、金属原子の特性である酸化還元機能や触媒機能を制御することができる。この特性を利用すれば、最初に挙げた自己修復機能などを実現できるのではないかと穂田先生は考えている。

穂田・吉沢研究室では、自己修復機能をもつスマートマテリアルについて直接分子を創り出す研究だけでなく、情報伝達機能などの異なる機能をもつスマートマテリアルの研究も行っている。ここからは、穂田先生の行っている分子回路に関する研究と、吉沢先生方の行っている分子集積に関する研究について紹介する。



分子回路

穂田先生の扱う研究題材に分子回路がある。分子回路とは、金属配線ではなく、分子の電子構造の特性に基づいた回路である。分子回路を利用すると回路を小型化することができるため、分子回路は従来の電子回路に代わる新たな回路として期待されている。今回は、穂田先生の研究の中でも、電子回路でいう導線、分岐点、スイッチの3種類の部品にあたる物質の研究を順に紹介していく。

分子ワイヤーは導線の役割をする分子である。その代表例には、三重結合と単結合が交互に連なった π 共役系の架橋部分を持つ金属錯体(図1)がある。このような化合物では金属原子のd軌道と炭素鎖の π 共役系の相互作用を用いて情報の伝達を行うことができる。分子ワイヤーの一端の金属錯体に外部からの化学的刺激が与えられると、金属原子のd軌道と炭素鎖の π 共役系を通ってもう一方の金属原子のd軌道に信号が辿りつくのである。穂田先生が合成したのは図1で示した炭素原子12個を結合させた分子であるが、世界的に見れば炭素原子30個以上を結合させたものまで作られている。さまざまな共役系架橋部分を持つ分子ワイヤーが合成されており、図1に示したようなアセチレン型分子ワイヤーは最も優れた情報伝達機能を示すことが知られている。

直線状の導線だけでは一次元方向にしか電子を

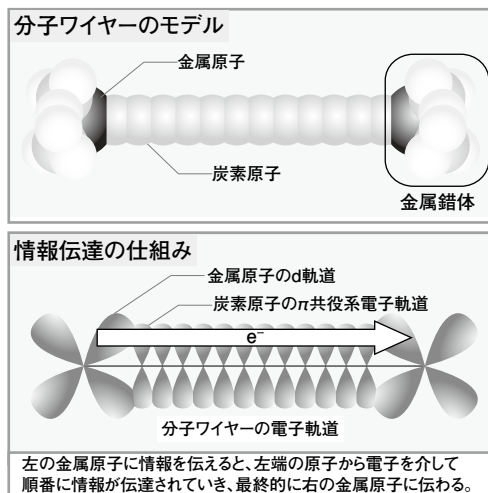


図1 最も高性能な分子ワイヤー

流せず、回路を作ることはできない。そこで、穂田先生は回路の三次元化に利用可能な分岐点の機能をもつ物質についても研究を行っている。分岐点に使われるパーツの一つにベンゼン環がある。ベンゼン環を用いると、 π 共役系を立体的に広げることによって、電子の流れる方向を分岐させることができる。先生の研究している分子として図2に示したものが挙げられる。この例では、中心のベンゼン環に対して、周囲の六つのベンゼン環は直交する形になっている。そのため、隣り合うベンゼン環の上下に存在する π 共役系同士の間で相互作用が起これ、中心のベンゼン環を通じた電子の流れに加え、周囲のベンゼン環同士を介した電子の流れも作ることができる。この π 共役系同士の相互作用を利用することによって、さらに多様な構造の回路を表現することが可能になる。

分子回路を構築するためには、導線や分岐点の役割をもつ配線部品に加えて、スイッチ、抵抗、トランジスタなどの機能をもつ分子パーツの開発が必要である。穂田先生は、それらのパーツの中でも、分子スイッチの研究に着手した。分子スイッチとは、何らかの刺激により、電子を流すONと電子を流さないOFFの状態が切り換わる分子である。例えば、光に反応して分子内の π 共役系構造が変化し、ONとOFFの状態を作り出

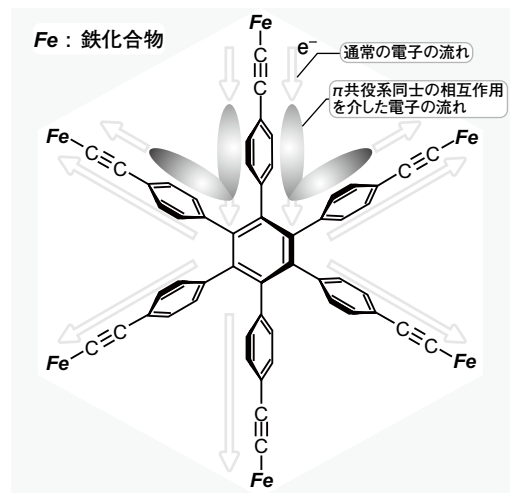


図2 分岐点に利用される3次元分子モデル

すことのできるフォトクロミック分子を利用することで実現できる。この分子スイッチの例としてジチエニルエテンが挙げられる。この分子は、紫外光を受けると共役系が繋がった構造に変化するが、可視光を受けると共役系が切断された構造に戻る(図3)。図3に示すジチエニルエテンの例では、ONの状態では二重結合と単結合が交互に連なる π 共役系が存在しているが、OFFの状態になると間に単結合の連続部分ができてしまうため、 π 共役系が途切れてしまう。また、新たに出現した π 共役系も、ONのときに存在した単結合が切れてしまっているため、電子が通過することができない。ジチエニルエテンはこのようにスイッチの役割を果たしている。しかし、分子スイッチは金属で作った電子回路と異なり、OFFの状態でも完全に電子を遮断することはできない。そのため、分子スイッチの性能を示す値として、構造が変化する前後を比較した電子の流れやすさの比が利用され、この値が大きいほど性能が良いものとされる。穂田先生は、当時世界最高性能である39という値を示す分子を合成し、2007年3月に報告したが、現在ではその値は約5000まで到達している。現在、先生は分子回路が実用化され

たときに備え、更なる数値の更新を目指している。また、その他にも、抵抗、ダイオードなどの機能をもつ分子パーツの開発を行っており、電子回路を分子で表現した分子回路の実現に向けて研究を進めている。

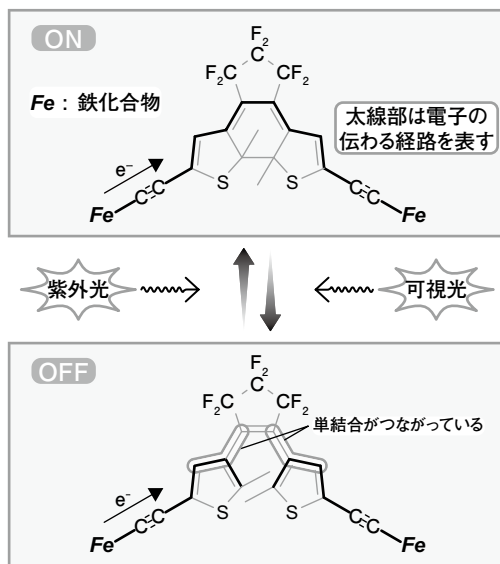


図3 構造が変化するジチエニルエテン



分子集積

分子回路を構築するには、分子で導線や分岐点を作るだけでなく、それらを正確に配置する技術が必要である。しかし、狙いとする分子の数や種類を指定して厳密に配置する手法は未だ確立されていない。吉沢先生らは、自己組織化と呼ばれる現象を利用して、分子を精密に配置することを目指した研究を行っている。自己組織化とは、水素結合や配位結合、静電相互作用など、分子間での比較的弱い相互作用によって、複数の分子から特定の構造体が自発的に組み上がる現象を指す。

分子を集積する既存の手法として、共有結合を利用することが一般的であったが、合成が煩雑であることや大量に作れないこと、集積できる分子の種類に制限があることなどの欠点があった。そこで吉沢先生らは自己組織化を利用して、分子を溶液中で混合するだけで、分子を簡単かつ精密に集積する手法の開発に挑戦した。自己組織化によって構築した構造は、熱力学的に最も安定であ

るため、さまざまな分野への応用が期待できる。

吉沢先生らは実際に、パネル状分子、柱状分子、金属化合物の自己組織化により箱型の「分子容器」を作り、その中で芳香族分子を積み重ねる研究を行っている。箱型分子の構造は、上下に配置した2つのパネル状分子の間に3つの柱状分子を配置して、それらのパネルと柱を6個の金属化合物で接続した形状である。この箱型容器の中に芳香族分子を集積する(図4)。集積分子数は、集積した構造が安定な構造となる範囲で、柱状分子の長さを変えることで自在に制御できる。

芳香族分子は、ベンゼン環の上下に共役した複数の π 電子が存在する。そのため、集積することで分子間での π 電子系が重なり、新たな特異物性が発現する可能性がある。吉沢先生らは実際に、本来集積構造を取らないピレンやコロネンなどの巨大芳香族分子を箱型分子内に集積することで、分光学的なスペクトルにおいて新たな吸収帯を観

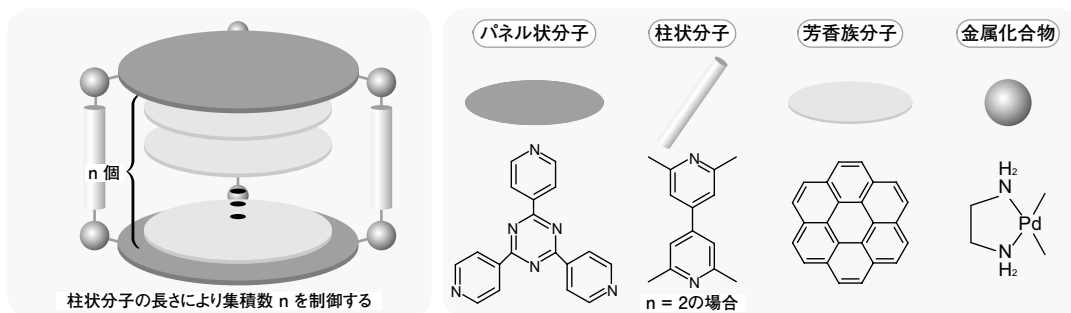


図4 芳香族分子集積体の基本構造

測した。また、金属を含む芳香族分子、すなわち平面状の金属錯体を用いて同様な集積構造を構築したところ、金属-金属間での相互作用が観測された。これは、芳香族分子の π 電子と同様に、金属のd電子が分子間で相互作用することにより発現したものである。

孤立したd電子をもつ金属は電子スピンを有しており、電子スピンは揃えると磁性を示す。孤立したd電子をもつ金属錯体を集積することで、磁性を示す集積分子を合成できる。例えば、電子スピンをもちボルフィリン銅錯体は、溶液中や固体中ではバラバラに存在するため、磁石としての性質は発現しない。ところが、その銅錯体を箱型分子内に集積することで、3個の銅錯体を直線状に配列することができ、電子スピスが並ぶことで磁石としての性質を引き出すことができた。

また、箱型分子を活用することで、異なる2種類の金属錯体を交互に集積することもできる。これには、電子供与性の芳香族部位を有する銅錯体と電子受容性の芳香族部位を有するパラジウム錯体またはコバルト錯体を用いる。この集積体は、パネル状分子-銅錯体-パラジウム錯体またはコバルト錯体-銅錯体-パネル状分子という5重集積体を形成している。吉沢先生らは、これらの異なる2種類の金属錯体の集積体についても3つの銅錯体の集積体と同様に特異な性質を観測した。

分子の集積数は、柱状分子の長さを変えることで制御できることは先に述べた通りである。ところが、吉沢先生らが5重集積体を作るつもりで実

験を行ったところ、芳香族分子の7重集積体のみがひとりりでできてしまった。集積体は上述の箱型分子二つがインターロック構造と呼ばれる構造を取っていたのである。計四つのパネル状分子の隙間に三つの芳香族分子が挿入することで、全体として7重の芳香族集積体が形成した(図5)。現在、このインターロック構造を用いて、芳香族分子を集積できる個数の増加を目指しており、前例のない9重集積体の合成まで達成している。

さらに、吉沢先生らは、個数や種類が厳密に決まった分子集積体を利用して、それらを自己組織化により無限に集積することで、液晶やゲルなどの機能性材料の創出も目指している。いつの日か、子供の頃の積み木遊びのように、好きな分子を好きな場所に好きな数だけ積み重ねられる、そんな技術が開発されることを期待したい。

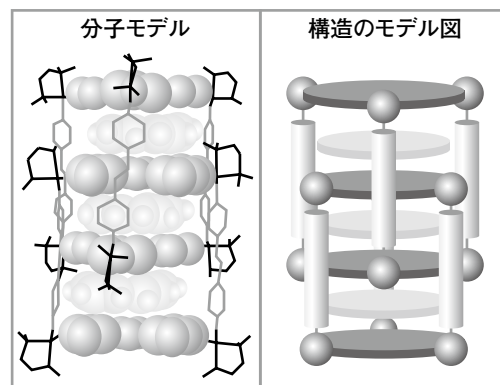


図5 インターロックによる芳香族分子の7重集積体

穂田・吉沢研究室ではスマートマテリアルの研究と関連づけてさまざまな研究を行っており、今回本誌で紹介した研究は特にスマートマテリアル

と関係の深いものでした。度重なる取材に応じて下さった穂田先生ならびに吉沢先生には厚く御礼申し上げます。(戸田 直弥)