

有機電導体から応答性分子へ、そして分子素子へ

北海道大学 大学院理学研究科 化学専攻 鈴木 孝紀

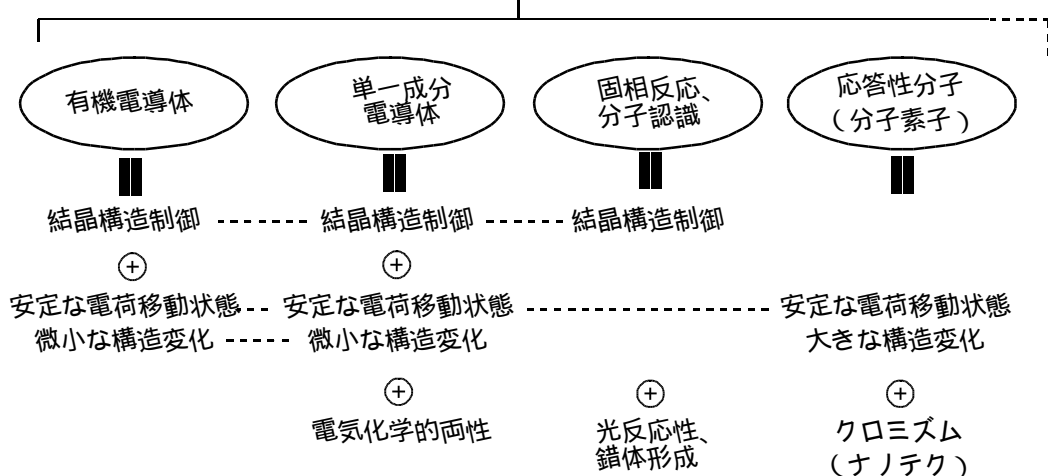
有機化合物の酸化還元反応は、生体内におけるエネルギー伝達等で重要な役割を果たしているばかりでなく、今日人類が享受しているエレクトロニクス分野でも大きな活躍を見せています。今後IT技術の更なる発展に伴い、有機酸化還元系はその多様性や修飾の容易さから、無機材料に代わる中心的な素材として、益々その地位を高めていくことでしょう。私は、これらの化合物が詳細に検討されている構造有機化学分野で、研究歴の初期から有機酸化還元系分子の研究に携わってきました。今回は、これまでの研究の流れを概説すると共に、今後どのような展開を目指しているのかを紹介する機会にしたいと思います。

有機超伝導体が発見されてから20年以上が経ち、『自由に動くことのできる電子が存在すること、その電子の通り道となる結晶構造を持つこと』という2つの条件を満たせば、有機物でも電導性を示すことは、今や常識になりました。電子供与体、受容体に関する膨大な研究の積み重ねによるものです。「有機電導体」研究の盛んだった80年代中頃、私自身もヘテロ環が縮合した様々な電子受容性化合物を合成して検討を行っておりました。その中で、ヘテロ原子間に働く引力的相互作用を利用すると、結晶構造の予測や制御ができることを見出すことができました。当時はまだ、「Crystal Engineering」という言葉さえ無かったと思いますが、このような結果をもとに、結晶構造を数多く比較して議論するようなアプローチを行うようになりました。そこで、電導体についての研究は、競争の激しかった超伝導体を目指す分野ではなく、研究例の少なかった「単一成分電導体」分野に絞って展開することとし、中性ラジカル型両性分子を用いた研究へ展開しました。そして、研究の主体を、結晶中での分子間相互作用が直接結果に反映する「固相反応」やクラスレート型錯体を用いた「分子認識」分野にシフトさせました。というのは、溶液中で詳細な検討がされている光誘起電子移動反応が、結晶中でも起こり得るのかどうか[3]、或いは、ポリニトロ化合物の分子錯体形成が異性体分離に有効なのは何故か等[4]、構造有機化学的に興味深い研究テーマがいくつも残されていたからです。更に検討を進める中で、エチレンのジカチオンは平面なのか直交した分子構造なのか、或いは、サーモクロミックエチレンの色が変わる時に、どのような分子構造変化を起こすのか等

[6]、基本的ながら実験的に十分な証明されていない事項が多くあることにも気がつきました。この時、特異な構造を持つ鍵となる化学種を単離してそのX線構造解析を行うことで、いくつかの問題解決の糸口となる実験結果を得ることができましたが、それは、以前の電導体に関する実験を通じて、安定なイオン種を与える分子設計指針、更には電荷移動状態の単離や取り扱い方法に関して様々な知見を得ていたおかげだと思っています。

このような展開を通じて私の研究の中心は、固有の物性値を持つ誘導体を数多く準備して比較検討することが必要な電導体の分野から、一つの分子でも外部刺激によって物性値が可逆的に変化する系、すなわち酸化還元型の応答系の分野へ移り現在に至っております。この分野ではもちろん、電導体分子の設計指針と共通して『安定な荷電状態』を生成することが重要ですが、双安定性を獲得するために『電子移動に際して、大きな構造変化や結合組替えを生じること』といった、電導体分野とは正反対の性質の分子が活躍することができます。その中でも、ヘキサフェニルエタン型骨格を利用した一連の検討からは、非常に大きな色調変化を示すエレクトロクロミズム系ばかりでなく、ヒステリシスを伴う色の变化を示す三色型クロミズム系、酸素分子の可逆な取り込みと放出を伴ってクロミズム応答を示す過酸化物、電位は $E_{1/2}^{vis}$ とCDスペクトルの二つの出力を与えるキラルレドックス系 pH と電位の両方を入力とする二重モードクロミズムなど、様々な応答機能を示すプロトタイプの構築を行うことができました [7]。このような応答性分子を分子素子へと発展させるためにはまだまだ大きなギャップがありますが、今後一分子が1 digit を担うような単一分子メモリ、すなわち、分子個々が独立して働く真の意味での分子素子を目指した研究へ発展させたいと考えています。

有機酸化還元系の機能



References

[1] **J. Org. Chem.**, 57, 6749-6755 (1992); **J. Org. Chem.**, 66, 216-224 (2001). [2] **J. Am. Chem. Soc.**, 114, 3034-3043 (1992). [3] **J. Am. Chem. Soc.**, 116, 2793-2803 (1994). [4] **J. Org. Chem.**, 57, 6744-6748 (1992); **J. Org. Chem.**, 64, 7107-7113 (1999). [5] **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 31, 455-458 (1992). [6] **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 36, 2495-2497 (1997). [7] **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 36, 1329-1331 (1997); **Chem. Commun.**, 1998, 2193-2194; **Angew. Chem. Int. Ed.**, 39, 1804-1806 (2000); **Angew. Chem. Int. Ed.**, 40, 3251-3254 (2001); **JCS Perkin Trans. 2**, 2002, 1937-1942; **Chem. Commun.**, 2001, 1574-1575. [8] In "Chemistry of Nanomolecular Systems: Toward the Realization of Nanomolecular Devices. Chapter 1 Dynamic Redox Systems: Toward the Realization of Unimolecular Memory", Springer (2003).