特集

電気化学的手法による 新機能物質デザイン

機能性有機材料をデザインする上で、電気化学的手法による電子移動過程の解明と制御は、最も有効かつ簡便なツールである。例えば、光電荷分離による高効率エネルギー変換系の構築、制御された多電子移動による人工光合成系の設計、集合分子の機能調節に役立つ電気化学反応の工夫など、電極反応により得られる情報が研究に不可欠の要素として駆使されている例は多い。最近の機能物質開拓において、従来にはない機能の創出を目指して電気化学がどのように活用され、分子設計に役立っているかを紹介して頂いた。

1 樹木型高分子テンプレートによる 集積金属錯体の電子機能

今岡 享稔, 山元 公寿

1 はじめに

複数から多数個の金属錯体を分子レベルで配向制御しながら特定の空間に配列させることによって生み出される電子機能は多岐に渡り、代表的な例としては、高速電子伝達、強磁性相互作用、光誘起相転移などが知られている。これら集積型金属錯体の機能は、光吸収、電子移動、スピンなど金属錯体が本来有する性質の特異的な増幅・相乗作用に基づいているため、金属の相対的な位置関係（距離・方向）、個数、配位空間の環境に大きく左右される。したがって、理論的予測に基づいて設計した集積錯体を実際に構築するためには、様々な金属種に適用できる精密構造制御が可能なモデルが必要不可欠であるが、配位性高分子を用いて構築できる無限構造 (Periodic Structure)^{1,2)} と比べて、有限構造 (Discrete Structure) の集積構造体を自在に精密構築する方法は数少ない。選択肢の一つとなるのが、架橋性配位子を用いた環状、カゴ状など閉じたトポロジーを有する自己組織型金属錯体である³⁾。この方法は金属個数の分布が全くない完全に単一な構造を造り出せること、特異的な内部空間を作り出せること、など多くの際だった特徴を持っているが、閉じた構造とするための構造、金属種・個数のバリエーションが限定されており、また金属錯体自身が構造の骨格となっているために、金属の酸化還元、光励起、触媒反応など動的過程を伴う系へは

適用が難しい。一方で、構造が単一な高分子である dendrimer (樹木状高分子) をモチーフとした金属集積構造の構築では、比較的自由度の高い設計が可能であり^{4,5)}、また、溶液中、固体膜中を問わず安定に存在するため、塗布法、スピンキャスト法など従来の製造工程をそのまま利用し、高度な機能を容易に取り出せるという利点も持ち合わせている。しかしながら、化学的組成は単一であるものの、比較的可塑性な構造であるために多数の異なるコンフォメーションが存在し⁶⁻⁹⁾、自己組織型錯体の系と比較して金属集積構造の単一性には劣る。両者の利点を持ち合わせた新しい集積型金属錯体として我々は、剛直な π 共役骨格を基本とした dendrimer による金属錯体の捕集について研究を展開してきた。興味深いことに、剛直 dendrimer ではその構造ゆらぎが極めて小さく、末端が内側へ巻き込む “Back-Folding” と呼ばれる現象も起こらないため¹⁰⁾、dendrimer 構造に本来備わっているはずである電子的な傾斜構造が明瞭に発現する。これによって、極めて構造単一性の高い集積構造を、単純な混合・錯形成によって創り出すことができるようになり、応用可能性も大きく広がってきている。本稿ではこれら剛直 dendrimer をテンプレートとして構築される金属集積構造体の構築と、これらの電気化学的側面からみた特徴を紹介し、応用の事例を挙げながら材料としての展望を述べる。

2 精密金属集積

金属錯体を捕集できる dendritic 分子は必然的に構造の全体もしくは一部分に配位能力のある窒素や酸素原子を有しており、代表例としてポリアミドアミン (PAMAM) 構造と呼ばれる分岐骨格からなるものがある^{11,12}。他にも、末端にのみ配位性のリガンド構造を有するもの¹³、フェロセンなどの有機金属構造を組み込んだ dendritic 分子も存在する¹⁴。しかし、これらは化学式の上での組成と構造が単一であるにもかかわらず、高分子であるために様々なコンフォメーションを取ることで、結果として単一構造体であることに基づく機能の増幅や新機能の発現は得られていない。しかし、この dendritic 分子の骨格を剛直なものに置き換えるとその構造的特徴、流体力学的性質や、それに発端する電気化学的性質が激変する。例として、Gorman らは柔軟な骨格からなる dendritic 分子と剛直な骨格からなる dendritic 分子それぞれに同一の redox 活性なコア (分子中心) を導入し、それぞれのサイクリックボルタムメトリーから酸化還元挙動を観測している^{15,16}。一般的には電子の流れやすい π 共役骨格の方が、コアの redox を減衰せずに外層へ伝えられると考えられるが、実際は逆に柔軟な非共役骨格の dendritic 分子の減衰効果が小さくなった。このことは、柔軟構造の dendritic 分子が生卵のように黄身 (コア) の位置が定まらないために、表面近くまで飛び出すことに相当すると考えられている。

剛直な骨格をベースとした dendritic 分子配位子として我々は Schiff 塩基 (C=N) を各分岐構造にもつ樹状フェニルアゾメチン (DPA) を合成した¹⁷。この dendritic 分子の一例として、Fig. 1a に示す構造 (DPAG4) では 1 分子に 30 個の配位性部位を有する。塩化スズ (II) のような中程度のルイ

ス酸性を有する金属塩は、この Schiff 塩基と 1:1 の当量比で錯形成するが、驚くことに、dendritic 分子に対しては 30 個の塩化スズが内側から順番に層を埋めていく形で金属が集積される¹⁸。これは、UV-vis スペクトルの等吸収点シフトや TEM による観察によって確認されており、コアにポルフィリン等の機能分子を持たせた場合にも同様の錯形成挙動を示す¹⁹⁻²²。段階的に金属が集積されることによって、dendritic 分子の配位サイト数に対して金属の当量数を減らした状態においても金属が内層に優先的に配位し、外層へのリークを抑えられる、すなわち、組成が等しく配位構造の異なる異性体が殆ど存在しないことを示している (Fig. 1b)。滴定実験の解析によれば、隣り合った 2 層においても塩化スズの各層識別能は約 100:1 (内層への錯形成が外層に比べて 100 倍強い) である。この事実に基づくと、特定の個数を充填した状態においては、dendritic 分子の分子間における金属交換反応による、個数の不均化は大幅に抑えられ、ほぼ単分散の個数分布となる (Fig. 1c)。

この性質は、dendritic 分子上に配置された Schiff 塩基の塩基性度に差があることを反映している。トリフルオロ酢酸を用いて dendritic 分子 (dendritic 分子を構成する構造のうち、コアを取り除いた樹状分岐骨格 1 枚だけで構成されている) の塩基性度を見積もったところ、コアに近い部分ほど高くなっていることが明らかとなった²³。

3 金属イオンの電気化学センシング

金属錯体集積のような動的過程をナノスケールにおいて追跡するツールとして、電気化学測定は極めて有用である。分子の特定の部位に redox 応答するユニットを導入すれば、プローブとしてその周辺の環境を探ることができる。その一例として亜鉛ポルフィリンの酸化還元をプローブとした集積

Fig. 1 (a) 剛直 dendritic 分子 (DPAG4) への金属錯体精密集積スキーム。 (b) 分子内における外層への金属漏れ出しや (c) 分子間での金属受け渡しによる集積個数の分散化は極めて少ない。

Fig. 2 (A) 亜鉛テトラフェニルポルフィリン誘導体の構造。 (B) DPAG1 置換ポルフィリンおよび同 FeCl_3 錯体の CV。 (C) 置換基のハメット定数と会えんポルフィリンの酸化還元電位。

Fig. 3 亜鉛ポルフィリンコア dendリマーに FeCl_3 を滴下した際の酸化還元電位シフト当量数依存性 (V vs. Fc/Fc^+).

挙動の観測について説明する²⁴⁾.

一般に亜鉛ポルフィリンは酸化側 (>0 V vs. Fc/Fc^+) に 2 段の準可逆なレドックス波を示す. それぞれ, 中性状態からカチオンラジカル (ZnP/ZnP^+), カチオンラジカルからジカチオン ($\text{ZnP}^+/\text{ZnP}^{2+}$) への酸化に対応しており, 同様の挙動が亜鉛ポルフィリンをコアとする dendリマーにおいても観測される. 酸化還元電位はポルフィリン環 meso 位にあるフェニル基の p-位置置換基による電子的影響を受けて, ハメット則に従ってシフトする. 第一世代の dendリマーについて測定した結果より, DPA 骨格が金属に配位していないフリーベース状態において弱い電子供与基として働くことで低電位側へシフトすることが明らかとなった (Fig. 2). この dendリマー配位子と金属塩 (FeCl_3) を錯形成させると, 配位子上の電子が金属へ供与されることによって, DPA 骨格は強い電子吸引基へと変化する. これに伴ってポルフィリンの酸化還元電位は高電位側へとシフトすることが確認された. 4 当量の金属を添加した時点で電位シフトが収束することから, 錯形成の状態を反映していることが示されているが, これをプローブとすることによってさらに高世代の dendリマーにおいても金属集積挙動が観測できる.

第 2 世代～第 4 世代いずれの系でも, 最初の 4 当量で電位シフトが一旦収束する挙動が観測されている (Fig. 3). すなわち, コアであるポルフィリンに対しての電子的影響が大きい第 1 層目から錯形成が優先的に進行し, 完全に充填されてから次の層へと錯形成中心が移動していく Fig. 1a のスキーマ

Fig. 4 末端フェロセン修飾 dendリマーに FeCl_3 を滴下した際の酸化還元電位シフト当量数依存性.

ムを支持している. 高世代の dendリマーではさらに多くの金属を集積することによってもう一段シフトする挙動が観測されているが, これはレドックス中心であるポルフィリンの周辺に金属が多数集積されることによって局所的な環境 (イオン強度, カウンターイオンの近付きやすさなど) が変化する Through Space の効果であると考えられる.

同様の電気化学プロービングの例として, フェロセンを末端に修飾した dendリマー²⁵⁾ があり, ポルフィリンの例では分子の中心から錯形成現象を観測していたのに対して, フェロセンの例では分子の外側から観測することに相当する. この場合も金属塩 (FeCl_3) を添加すると酸化還元電位が高電位シフトする挙動が確認されたが, 6 当量までは殆ど挙動に変化はなく, 7 当量目から急激にシフトする様子が観測された (Fig. 4).

dendrリマーの構造をベースとして, イオン種を電気化学的に検出するという試みは Astruc らによって検討されている. dendリマーや金ナノ粒子表面に修飾した単分子膜 (SAM) の表面修飾^{14,26)} によって, レドックス活性なフェロセンなどの分子をナノ構造体表面に均一に濃縮することができ, これによって高い感度, 明瞭な応答性が実現されている. dendリマーの効果を示した良い一例であるが, 筆者らの精密金属集積 dendリマーでは単に金属イオンの濃度ではなく, 個数 (当量数) を正確に識別できる積算型の検出 (Incremental Sensing) であるという点で従来の化学センサーとは大きく異なる.

4 クラスター合成

金属を段階的に充填し, 加算していくことによって単一の有機-金属ハイブリッド構造体が構築できる利点を活かす応用例として, dendリマーをテンプレートとした金属クラスター合成がある. dendリマーは分子量が単一な高分子であること, 配位サイト数と添加する金属の当量数を厳密に設定出来ることなどから, 金属ナノ粒子合成において極めて有用であることが示されているが²⁷⁻²⁹⁾, 厳密には集積する金属の個数にばらつきが存在する. 前に述べたように, 精密集積型の dendリマー錯体では原理上この個数分布は格段に小さくなる.

dendrリマーに集積された金属イオンは, その後還元操作を施せば 0 価の金属原子が集めた微粒子になる. 分子量の決まった球状の dendリマーをテンプレートとすることで,

Fig. 5 (a) 白金担持クラスターの合成スキーム. (b) シリカゲルに担持したDPAG4-60PtCl₄の焼成によって得られた白金微粒子.

粒子のサイズが高度にコントロールできるという点に加えて、生成した微粒子自体をデンドリマーの骨格内にとどめておくことで、その後の凝集、結晶成長といった問題を防ぐことができる事も利点である。フェニルアゾメチンをテンプレートとすることで、より精密な金属集積と微粒子合成が可能である。この骨格は、単に金属を精密に並べるという点だけでなく、強固な π 共役骨格によって耐熱性が非常に高いことも大きな特徴であり、実際に熱分解が始まる温度は500℃を超える。従って、従来のデンドリマーでは不可能であった熱分解法による微粒子合成が初めて可能となった。塩化白金(IV)はフェニルアゾメチンデンドリマーに精密集積する金属化合物の一つであるが、加熱により300℃程度で白金金属と塩素に分解する。フェニルアゾメチンデンドリマーはこの温度をはるかに超える分解温度を有しているので、加熱によりテンプレートの構造を保ったまま微粒子化が進行する。一般的な有機骨格ではこれより先に分解してしまうので、テンプレートには利用できない。この方法により得た白金の微粒子は粒径およびその分布が極めて小さく、またデンドリマーがその後分解してできた炭素に担持される形になっていることが明らかとなった (Fig. 5)³⁰⁾。

5 金属内包ストレージ

ナノメートルスケールの分子フラスコとしてだけでなく、金属イオンを自在に出し入れできるストレージ (貯蔵庫) としてもデンドリマーは利用できる。塩化鉄(III)も精密集積可能な金属種の一つであるので、個数を決めて内部に取り込むことは容易である。また、この金属種では、金属自身の酸化還元応答がサイクリックボルタンメトリーで観測される。酸化還元ピークのセパレーションより、鉄がデンドリマーに取り込まれた状態では、そうでない状態に比べて電極表面との電子移動が遅いことが確認された。また、デンドリマーに取り込まれている状態では、酸化還元波の電流値が低下することから、拡散係数の減少も見られている。これは、高分子であるデンドリマーに低分子の金属が取り込まれていることに対応する。塩化鉄(III)集積デンドリマーを電気化学的に還元すると塩化鉄(II)となった時点で錯形成定数が大きく低下するが、同時にデンドリマーから鉄が放出されていく挙動が観測された (Fig. 6)³¹⁾。興味深いことに、集積、放出の挙動は酸化還元を繰り返すことによって何度も可逆的に進行する。鉄貯蔵蛋白として知られるフェリチンは全く同じ原理

Fig. 6 (a) DPAG4による可逆的な鉄の包摂と放出に基づく人工フェリチンモデル (b) 包摂 (酸化) と放出 (還元) における UV-vis スペクトルの変化. (c) 鉄の繰り返し酸化還元を行った際の吸光度 (400 nm) 時間変化.

で鉄の取り込みと放出を繰り返すことで生体内における鉄元素のやりとりをしているが、この蛋白の持つ機能を人工の高分子を用いて再現できた。フェリチンは直径10 nmを超える巨大分子で、数千個の鉄原子を取り込むことができるのに対して、デンドリマーはそれより小さい約4 nmの構造体である³²⁾。取り込む事のできる金属数は最大30個であるが、個数を明確に定義して集積できるという点で、生体物質が持たない機能をも獲得した。

6 展望

デンドリマー配位子のような単分散の金属テンプレートとして剛直な骨格を導入することによって、構造の持続性 (Shape Persistence) を付与することができ、段階的な金属集積挙動など従来分子にはない機能の発現に至った。これらの結果が示唆することは、無限周期構造体、有限構造体に限らず、機能高分子設計に際してトポロジー (分子結合の様式など化学式上での幾何構造) での精密化だけではなく、ジオメトリー (原子間の距離・座標を含めた実空間での幾何構造) の精密化が極めて重要であるという点である。この考え方は既に、多数の研究が行われている自己組織化分子の化学においても実証済みである。デンドリマーは有限ナノ精密構造体を創り出す強力なツールであることは間違いないが、これまでに報告されている多くの系では柔軟な骨格をベースにした分子が用いられており、統計的に生み出される分散された性

質をある程度まで収束させているに過ぎない。デンドリマーが本質的に有するはずである単一化された物性は、分子全体の構造が一つに決まった時点で初めて発現するといえる。このような考え方に基づけば、剛直なデンドリマーには未だ見いだされていないユニークな性質が数多く残されていることは想像に難しくない。本稿で取り上げた応用例以外に期待される機能は、例えば

- (1) 原子個数を個数レベルで厳密に可変制御した金属クラスターの液層、固相合成
- (2) 触媒反応において、特定の基質と生成物を含む反応経路だけが選択的に加速される正のデンドリマー効果
- (3) 光や電流からなる複雑な情報を演算し、出力する分子演算素子

などである。

分子の高次構造発現に基づいた機能分子化学は近年精力的に研究が進められている未開拓の領域であり、ジオメトリも含めた、広い意味での分子構造が新機能の発見に向けた鍵となることは間違いない。

文 献

- 1) B. J. Holliday and C. A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 2022 (2001).
- 2) S. Kitagawa, R. Kitaura, and S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2334 (2004).
- 3) M. Fujita, M. Tominaga, A. Hori, and B. Therrien, *Acc. Chem. Res.*, **38**, 369 (2005).
- 4) G. R. Newkome, E. He, and C. N. Moorefield, *Chem. Rev.*, **99**, 1689 (1999).
- 5) S. M. Grayson and J. M. J. Fréchet, *Chem. Rev.*, **101**, 3819 (2001).
- 6) W. Ortiz, A. E. Roitberg, and J. L. Krause, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 8218 (2004).
- 7) M. Han, P. Chen, and X. Yang, *Polymer*, **46**, 3481 (2005).
- 8) S. T. Lin, P. K. Maiti, and W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 8663 (2005).
- 9) N. W. Suck and M. H. Lamm, *Macromolecules*, **9**, 4247 (2006).
- 10) M. Ballauff and C. N. Likos, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2998 (2004).
- 11) M. F. Ottaviani, F. Montalti, N. J. Turro, and D. A. Tomalia, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 158 (1997).
- 12) A. Kulczynska, T. Frost, and L. D. Margerum, *Macromolecules*, **39**, 7372 (2006).
- 13) R. J. M. Klein-Gebbink, A. W. Bosman, M. C. Feiters, E. W. Meijer, and R. J. M. Nolte, *Chem. Eur. J.*, **5**, 65 (1999).
- 14) C. Ornelas, J. Ruiz Aranzaes, E. Cloutet, S. Alves, and D. Astruc, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 872 (2007).
- 15) T. L. Chasse, R. Sachdeva, Q. Li, Z. Li, R. J. Petrie, and C. B. Gorman, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 8250 (2003).
- 16) C. B. Gorman and J. C. Smith, *Acc. Chem. Res.*, **34**, 60 (2001).
- 17) M. Higuchi, S. Shiki, K. Ariga, and K. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 4414 (2001).
- 18) K. Yamamoto, M. Higuchi, S. Shiki, M. Tsuruta, and H. Chiba, *Nature*, **415**, 509 (2002).
- 19) O. Enoki, H. Katoh, and K. Yamamoto, *Org. Lett.*, **8**, 569 (2006).
- 20) O. Enoki, T. Imaoka, and K. Yamamoto, *Org. Lett.*, **5**, 2547 (2003).
- 21) N. Satoh, J. S. Cho, M. Higuchi, and K. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 8104 (2003).
- 22) T. Imaoka, H. Horiguchi, and K. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 340 (2003).
- 23) K. Yamamoto, M. Higuchi, A. Kimoto, T. Imaoka, and K. Masachika, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78**, 349 (2005).
- 24) T. Imaoka, R. Tanaka, S. Arimoto, M. Sakai, M. Fujii, and K. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 13896 (2005).
- 25) M. Suzuki, R. Nakajima, M. Tsuruta, M. Higuchi, Y. Einaga, and K. Yamamoto, *Macromolecules*, **39**, 64 (2006).
- 26) M. C. Daniel, J. Ruiz, S. Nlate, J. C. Blasie, and D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 2617 (2003).
- 27) Y. Nakanishi and T. Imae, *J. Colloid Interface Sci.*, **285**, 158 (2005).
- 28) K. Esumi, R. Isono, and T. Yoshimura, *Langmuir*, **20**, 237 (2004).
- 29) R. M. Crooks, M. Zhao, L. Sun, V. Chechik, and L. K. Yeung, *Acc. Chem. Res.*, **34**, 181 (2001).
- 30) O. Enoki, T. Imaoka, and K. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **79**, 621 (2006).
- 31) R. Nakajima, M. Tsuruta, M. Higuchi, and K. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1630 (2004).
- 32) X. Liu and E. C. Theil, *Acc. Chem. Res.*, **38**, 167 (2005).

●著者プロフィール

氏名：今岡 享稔 Takane IMAOKA
 所属：慶應義塾大学理工学部（〒223-8522 横浜市港北区日吉3-14-1）
 役職：助教
 趣味：スキー、ドライブ

氏名：山元 公寿 Kimihisa YAMAMOTO
 所属：慶應義塾大学理工学部（〒223-8522 横浜市港北区日吉3-14-1）
 役職：教授