自己組織化された高分子 金属錯体 —構造と機能—

彌田 智一

Tomokazu IYODA, 東京都立大学大学院

松下未知雄

Michio M. MATSUSHITA, 東京都立大学大学院

1. はじめに

分子を思い通りに組み立てて巨大な分子構造体を得る超分子化学は、高度に組織化された生体系を参考にしながら、水素結合と配位結合による自己組織化を中心に80年代後半から急速に発展してきた¹⁾。なかでも配位結合を利用した自己組織化は、従来の高分子錯体も包含して“新しい高分子”の分野に成長しつつある。本稿では、最近の自己組織化された高分子金属錯体に関する代表的な研究を紹介し、その構造と機能性について展望も交えてまとめた。

2. 創造性豊かな自己組織化構造

超分子化学のなかで配位結合を利用した自己組織化が注目された契機は、Lehn らによるピピリジル骨格を主鎖に含む高分子配位子と銅イオンによる2重らせん構造であろう²⁾(図1)。生体内のDNAに特徴的な構造が、単純な高分子配位子と金属イオンの混合だけで実現したことは、その後のヘリックス、リング、グリッド、箱形、ロッド、チューブなど多彩な自己組織体の構築に豊かな

創造性を与えてきた¹⁾。彼らは、ピピリジン単位を直線的に並べた剛直な多座配位子と金属イオンとの自己組織化により、rack型、ladder型、grid型の多核錯体を合成している³⁾。アダマンタン構造や正四面体構造を与える多座配位子を構成単位に用いた場合、ダイヤモンド構造が組織化される。前者の例がヘキサメチレンテトラアミンと Ag^+ で後者の例がテトラシアノフェニルメタンと Cu^+ の組み合わせである^{4), 5)}。藤田らは、90度方向に置換活性な配位子をもつPd錯体を架橋単位に用い、精緻に設計された多座ピリジン配位子との自己組織化により、各種の大環状構造、かご構造、カテナン構造を合成している⁶⁾。なかでも、この架橋単位6個と120度方向に置換した平面3座配位子4個から自己組織化された

図1 二重らせん構造

図2 アダマンタン構造

Polymeric Metal Complexes through Self-Assembly—Structures and Functions—

彌田智一 東京都立大学大学院工学研究科応用化学専攻(190-1397 八王子市南大沢1-1)教授, 工博(写真左)

1979年京都大学工学部石油化学科卒, 1984年同大学院工学研究科博士課程修了。同年同大助手, 1996年より現職。1992年米国アルゴンヌ国立研究所化学科研究員。専門は有機材料化学。〈趣味〉ハイキング, スポーツ

松下未知雄 同上・助手, 学術博士

1992年千葉大学理学部化学科卒, 1997年東京大学大学院総合文化研究科博士課程修了, 同年より現職。専門は有機物性化学。〈趣味〉写真, アマチュア無線

アダマントン構造(図2)は、自然の創る芸術作品の感がある⁷⁾。これらの組織化は、適度な配位力をもつPd²⁺とピリジンの組み合わせが重要で、溶液内での配位平衡が熱力学的な安定構造に導いていると考えられている。

3. 自己組織化の要素

現在まで実現した配位結合によるさまざまな自己組織体の体系的な整理は本稿の範囲を超えるので優れた成書・総説に譲るとして、その比較分類から抽出される自己組織化の要素を挙げてみる。

- A. 金属イオン: 配位構造, 配位結合力, 置換活性, ソフト・ハード性
- B. 配位子: 配位官能基, 剛直性(配座自由度), 多座配位子の方向性
- C. 組織化: 組織構造, 発散性(高分子化), 閉じた構造(環状化合物), 複数の配位結合様式(段階的また階層的組織化)
- D. 組織化過程: 混合比, 溶媒, 包接される共存分子

4. 自己組織体の機能性

元来、結晶は構成単位が密に充填され、内部の自由空間を嫌う。それでも構成単位の基本構造が大きな空間をつくる場合、(1)カテナン, ロタキサンなどのような相互に貫入した構造や(2)ゼオライトのようなマイクロポーラス構造を提供する。後者の場合、溶媒分子や適当な大きさの共存分子を取り込んで安定化する。骨格が強固な場合、これらのゲスト分子を吸脱着できるゼオライト機能を発現する。北川らは、ビピリジンと金属イオンの自己組織化によって大きな空隙やチャンネルをもつ2次元シート構造および相互に貫入した3次元構造体を合成し(図3)、その構造規制された空隙を利用したメタン、窒素、酸素、二酸化炭素、不活性ガスの吸脱着を行っている⁸⁾。これは、同様な構造体を用いたイオン交換機能⁹⁾と共に、不均一触媒の反応場への利用が期待される。

5. 磁性(スピン単位の自己組織化)

ナノ組織体の構造に大きく依存する物性のひとつに磁性が挙げられる。従来の無機物質の磁石に対して、ラジカルや常磁性金属錯体など分子に広がった軌道の電子スピンを整列させる分子磁性は、近年急速に発展してきた。巨視的なスピン整列が要求される強磁性は、十分な大きさの交換相互作用を採り入れてスピン単位を組織化させる必要がある。一方、組織体における近接スピン間の相互作用は大きく磁気特性に反映するので、分子磁性は組織体の電子的構造を評価するプローブとも考えられる。

Kahn らは、4座N2O2配位圏をもつオキサメート銅

図3 ゼオライト機能をもつチャンネル構造

図4 配位性金属錯体

錯体(図4)の外部に張り出したジケトンによる分子間O4配位圏を利用して各種常磁性金属イオンとの自己組織化を行い、その磁気特性を評価している。Mn²⁺との自己組織体は、2次元ハニカム構造をもち、対カチオンによる構造変化が磁気特性に大きく反映する¹⁰⁾。ピリジニウム塩を置換した安定ラジカル(ニトロニルニトロキシド)を包接した場合、22.5 Kの強磁性転移温度を示し、アルカリ金属イオンのような小さなカチオンの場合、磁場や温度によって反強磁性的スピン整列(反平行)から強磁性的整列(平行)に転移するメタ磁性を示す。大川らは、強磁性発現に有利な3次元ネットワーク構造を目指し、各種オキサレート金属錯体と金属イオンとの自己組織化を行い、フェロ磁性体およびフェリ磁性体を確認している¹¹⁾。最近では、ヘキサシアノ金属錯体とニッケルジアミン錯体の自己組織化によってネットワーク構造の次元制御を行い、磁気特性との相関を議論している¹²⁾。

結晶内で安定ラジカルを強磁性的に整列させる方法として、NOなどの中性ラジカル自身を配位子とし、遷移金属錯体との自己組織化が行われている。井上らは高スピン有機ラジカルとMn錯体の自己組織体が磁気相転移温度46 Kのフェリ磁性体であることを報告している¹³⁾。古賀、岩村らは、ジアゾ化合物の光分解によって

図5 光誘起スピン整列

生成するカルベンをスピン単位に分子内ポリラジカルの分子設計を行ってきたが、最近、ピリジル基を2個置換した架橋配位性ジアゾ化合物とMnあるいはCu錯体との自己組織化を行った¹⁴⁾(図5)。これは組み込まれた金属錯体由来の常磁性を示すが、低温下、光照射によって生成するカルベン種が隣接する金属錯体のスピンの相互作用する結果、フェリ磁性的なスピン整列が起こる。

6. 高分子金属錯体の磁性制御

スピン機能単位を配列させた分子磁性材料は構造や隣接スピン間の相互作用が磁気特性に敏感に反映するため、自己組織体の機能探索の中でも独自の発展を遂げている。ここでは、以下のような考え方で研究している橋本らの分子磁性材料の光制御の一部を紹介する¹⁵⁾。

外部刺激に応答する分子を単に組み込んだ従来の材料の刺激応答機能は1分子あたりの応答量と応答分子数の積で表される線形的なものであるが、スピン間相互作用を強く反映した“磁気相転移”現象をターゲットにした場合、微弱な外部刺激により増幅効果も含めた大きな応答量が期待される。対象としたプルシアンブルーは鉄イオンの比色分析で生成するシアニ化物イオンを架橋配位子とする混合原子価高分子金属錯体で(図6)、古くから無機色素やエレクトロクロミック材料として利用されているが、近年分子磁性材料として注目を集めている。これはヘキサシアノ金属錯体と金属イオンの自己組織体であるが、物性探索には極めて都合が良い。つまり、ほとんどの遷移金属イオンを面心立方構造に配置でき、一部の配位子置換も可能であり、また電荷相殺のための格子間イオンの選択も可能と、実に多彩な設計自由度を

図6 プルシアンブルー誘導体
●, ○は金属イオン

図7 ポルフィリンMn錯体を主鎖に含む一次元電荷移動型高分子錯体

もつ。構造が O_h 対称性をもつため最近接金属間の超交換相互作用も容易に理解できる利点をもつ。

佐藤らは、磁気相転移温度270 KのCr-Cr系誘導体薄膜を合成し、その磁気特性を電気化学的に制御した¹⁶⁾。さらに、Fe-Co系誘導体では、隣接するFe-Co間の光誘起電子移動とそれに伴うCoのスピンクロスオーバーによって反磁性状態(実際には格子欠陥や原子価制御の不完全性のため常磁性)と強磁性状態を光照射で可逆的に相転移させることに成功した¹⁷⁾。これは、混合原子価状態を局所的な電子遷移によって変化させ、材料全体の磁気特性を制御した最初の例である。大越らは、ヘキサシアノ金属錯体と2種類の金属イオンを自己組織化した3元系プルシアンブルー誘導体を用いて、隣接金属間の相互作用が強磁性な単位と反強磁性な単位を連続的に組成変化できるフェロ-フェリ混合磁性体を創製した¹⁸⁾。混合組成によって飽和磁化、残留磁化など磁気特性を自由に制御できる。これらの副格子磁化が相殺される反強磁性な組成では、弱磁場で磁化の極性が反転する補償温度が存在し、特に光照射によって磁化変化するFe-Cr単位を組み込んで、光による磁極反転を実現した¹⁹⁾。長井らは、電子受容体TCNEで架橋されたポルフィリンMn錯体(図7)の電荷移動型高分子を用いて磁気ヒステリシスの光制御を行った。この場合、保持力の変化は4桁以上におよび、硬磁性-軟磁性を可逆的にスイッチするものである²⁰⁾。この詳細なメカニズムは省略するが、高分子鎖内と鎖間の相反する磁氣的相互作用の微妙なバランスが重要であり、ポルフィリン錯体の修飾による電荷移動度によって光磁気特性の制御を行った。これら外場応答型の磁性機能(ダイナミックマグネティズム)が一貫して最近接単位の磁氣的相互作用によって理解できることは、自己組織体機能を設計する

上で重要な指針である。

組織体機能の設計は、機能発現を金属錯体に求めて架橋配位子で組織化する場合と機能性配位子を金属イオンで配位架橋する場合がある。いずれにしても機能単位間の相互作用は媒介する架橋部分に大きく依存し、酸化還元挙動、磁氣的相互作用、混合原子価状態、電子移動速度などによる架橋部分の配位子や金属イオンの相互作用伝達を定量的に評価することが望まれる。

7. 組織化のダイナミクスと展望

溶液内の自己組織化は、熱力学的安定構造に収斂するが、その過程は配位平衡、配座平衡、溶媒和、イオン対形成などさまざまなダイナミクスが含まれている。組織体の生長に伴う溶解度変化も大きな要因である。これほど多くの過程と因子を含む自己組織化の最終構造は、唯一無二とは限らない。つまり、構成単位にのみ組織化のすべての設計図が書き込まれているのではなく、エネルギー的に近いいくつかの組織構造を与える場合も十分ありうる。これは、簡単な分子の再結晶でも経験する“結晶の多形”に相当する。例えば、配座自由度のある配位子と Co^{2+} の自己組織化では、溶媒によってまったく異なる配位高分子を与える²¹⁾。この違いは、結晶化過程すなわち溶液内の自己組織化においても実現するはずで、適度に置換活性な Pd-ピリジルの配位平衡によるカテナン生成として確認されている²²⁾。さらに、もっと積極的に複数の直線状ピピリジルオリゴマーの混合物に金属イオンを加えた場合、数種類のグリッド構造体間の平衡が報告されている²³⁾ (図 8)。これら組織化平衡や構造の多形生成は、生長期にある組織化過程におけるわずかな環境変化や刺激が最終的な組織構造を決定づけると考えれば、系に作用させた刺激がおびただしい分子の組織構造として増幅されたことになり、新たな機能性として展開できるであろう。これに関連して、生体内では欠陥のほとんどない精緻な組織化が行われているが、自己修復機能も存在する。生長する組織体が構成単位を順次組み込む過程は、組織化平衡とテンプレート効果としてある意味では自己修復といえるかもしれない。それでは、その

図 8 グリッド構造の組織体平衡

図 9 ペロブスカイト型層状化合物

ミスフィットは“突然変異”として新たな組織体を与えるのであろうか？

完全な組織構造を目指す一方で、ターゲットにしている組織体機能がどれほど構造欠陥を許すのかを理解することも重要である。半導体へのドーピングが電導キャリアを注入するように、適度な欠陥が電子物性的には局所的な混合原子価状態を実現するかもしれない。対象とする物性にもよるが、多くの強磁性体を与えてきたブルシアンブルー誘導体でも 20~30% の高い確率でヘキサシアノ金属錯体単位の欠陥が存在するといわれている。

自己組織化は分子機能材料の強力な手段となるが、単分子膜や液晶など従来の集合体形成を併用すれば、さらに多様な組織体を提供するであろう。また、架橋ハロゲン化金属イオンの 2 次元シートが長鎖アルキルアンモニウムイオンを対イオンとしてペロブスカイト型層状化合物を形成する (図 9) が、配位高分子部分の電気的、磁氣的、光学的機能に層間の柔構造がハイブリッドされた興味深い材料である²⁴⁾。層間の相互作用を組み込めば、さらに大きな展開が期待される。

生体が、構成単位、それらの結合配列、2 次、3 次と高次構造から階層的に組織化されているように、単一モードの自己組織化からマルチモードの階層的組織化への展開が始まっている。北川らの配位高分子²⁵⁾ では 2 次元シート構造とシート間結合が同時に達成されており、シー

ト内とシート間相互作用を利用した機能分担が期待される。また、DNA・RNA やタンパクの相互作用のような巨大組織体と小分子や巨大組織体どうしの自己組織化は、サブミクロンサイズの組織体を提供するため、今後大いに発展するであろう。

8. おわりに

配位結合による自己組織化は、水素結合系と並んで超分子化学の根幹をなすものである。原子を組み合わせて分子をつくるように、多くの分子や金属イオンを構成単位として自己組織化させる以上、構成単位の無秩序な集合体では達成できない真の組織体機能の発現が求められる。これは、個々の構成単位の機能の単なる足し合わせではなく、構成単位が有機的に集積されてはじめて発現する機能であり、また構成単位が結晶や界面など特異な反応場において効率よく分担機能を発現してシステム化されることに相当する。この本来の目標は、創造性豊かな構造論的研究とチャレンジングな物性研究が互いに刺激を与えながら具体化されると考える。

文 献

- 1) J. M. Lehn, J. L. Atwood, J. E. D. Davies Ed.: *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Pergamon, UK (1995)
- 2) J. M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrer, D. Moras: *Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **84**, 2565 (1987)
- 3) G. S. Hanan, D. Volkmer, U. S. Schubert, J. M. Lehn, G. Baum, D. Fenske: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 1842 (1997)
- 4) L. Carlucci, G. Ciani, D. W. V. Gudenberg, D. M. Proserpio, A. Sironi: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 631 (1997)
- 5) B. F. Hoskins, R. Robson: *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1546 (1990)
- 6) M. Fujita, K. Ogura: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 1471 (1996)
- 7) M. Fujita, D. Oguro, M. Miyazawa, H. Oka, K. Yamaguchi, K. Ogura: *Nature*, **378**, 469 (1995)
- 8) M. Kondo, T. Yoshitomi, H. Matsuzaka, S. Kitagawa: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 1725 (1997)
- 9) O. M. Yaghi, H. Li: *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 295 (1996)
- 10) O. Cador, D. Price, J. Larionova, C. Mathoniere, O. Kahn, J. V. Yakhmi: *J. Mater. Chem.*, **7**, 1263 (1997)
- 11) H. Tamaki, Z. J. Zong, N. Matsumoto, S. Kida, M. Koi-kawa, N. Achiwa, Y. Hashimoto, H. Okawa: *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 6974 (1992)
- 12) M. Ohba, N. Fukita, H. Okawa: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1733 (1997)
- 13) K. Inoue, T. Hayamizu, H. Iwamura: *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 1803 (1996)
- 14) Y. Sano, M. Tanaka, N. Koga, K. Matsuda, H. Iwamura, P. Rabu, M. Drillon: *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 8246 (1997)
- 15) 橋本和仁, 佐藤 治, 化学と工業, **49**, 1662 (1996)
- 16) O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto: *Science*, **271**, 49 (1996)
- 17) O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto: *Science*, **272**, 704 (1996)
- 18) S. Ohkoshi, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto: *Phys. Rev. B*, **56**, 11642 (1997)
- 19) S. Ohkoshi, S. Yorozu, O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto: *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 1040 (1997)
- 20) N. Nagai, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto: *Solid State Commun.*, **102**, 809 (1997)
- 21) T. L. Hennigar, D. C. MacQuarrie, P. Losier, R. D. Rogers, M. J. Zaworotko: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 972 (1997)
- 22) M. Fujita, F. Ibukuro, H. Hagihara, K. Ogura: *Nature*, **367**, 720 (1994)
- 23) P. N. W. Baxter, J. M. Lehn, B. O. Kneisel, D. Fenske: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 1978 (1997)
- 24) H. Arend, W. Huber, F. H. Mischgofsky, G. K. R. Leeuwen: *J. Cryst. Growth*, **43**, 213 (1978)
- 25) T. Nakamoto, M. Hanaya, M. Katada, K. Endo, S. Kitagawa, H. Sano: *Inorg. Chem.*, **36**, 4347 (1997)

●(財)バイオインダストリー協会化学素材研究開発振興財団記念基金「グラント」研究奨励金候補者募集

1. 対象者: 化学またはバイオの素材に関する基礎・応用研究および利用技術開発に携わる有望な研究者
2. 資格: 交付の時点で、協会の会員(個人会員、また

は賛助会員会社・推持会員会社の役員・従業員)であること。年齢 50 歳未満であること。

3. 採用件数: 毎年 10 件以内
4. 奨励金: 1 件につき、奨励金 50 万円
5. 申込み方法: 規定用紙により、応募される研究の題目およびその概要、研究者の略歴、研究論文リスト等を提出

6. 締切: 1998 年 7 月 17 日(金)必着

〒[104-0032] 中央区八丁堀 2-26-9 グランデビルディング 8 階 (財)バイオインダストリー協会 ☎03-5541-2731 Fax 03-5541-2737 三木・長島

(339 頁につづく)