

研究課題別評価

1. 研究課題名：有機分子性固体における環境応答型電子機能の発現

2. 研究者氏名：松下 未知雄

3. 研究の狙い：

原子が集合して分子を形成すると、原子の種類や数、及びそのつながり方に応じ、様々な性質が現れてくる。これと同じ事は、分子の集合体についてもいえる。分子を基本単位として、集合化させることで、分子のレベルより一段と多様な性質が現れる可能性がある。電荷移動錯体をはじめとする分子間化合物や、分子の配座や分子配列が異なる結晶多形などは、よく知られた例である。一方、分子間に働く分子間相互作用は、分子中における原子間の化学結合に比べ、総じて1桁以上弱いため、このような集合体の構造は、外場（圧力や電場、磁場、光、熱など）により影響を受けて変化することがある。本研究では、これを逆手に取り、このような分子集合体の集合体構造への変調を通じて、操作性や、刺激に応答する動的な機能を発現させることを試みた。

4. 研究結果：

4-1 スピンプラストレーション系への外場の印加による磁性の変調

高い対象性を持った有機多座配位子と金属イオンから、対象性の高い幾何学的構造を持った金属錯体を構築し、その高い対象性が外場により崩れる際の金属イオンの磁気的な挙動を検出することを目的とした。基本となる数種類の有機分子（配位子）の合成を行い、金属錯体の調製を試みた結果、配位子の種類に依存して磁気的相互作用の符号が代わることを確認することが出来た。しかしながら、様々な対象性の錯体を得るための環状多座配位子の合成については、少量の生成を確認したものの、純度良く大量に合成することはできなかった。（文献2）

4-2 レドックス活性配位子を用いた金属錯体の光 - 磁性制御

電気化学的な酸化還元能を持つピリジニウム塩は、光を浴びると、周囲の分子から電子を奪い取って一電子還元され、ラジカル種となる。そこで、分子内に2つのピリジニウム塩と2つのピリジン骨格を持った2座配位子を合成し、金属錯体の調製を試みた。直鎖状の配位子とMn²⁺イオンからなる錯体において、X線結晶構造解析を行ったところ、金属イオン間が配位子でつながれた構造が確認されるとともに、SQUID 磁束計を用いて、光照射下において磁性が変化することが確認された。光照射により配位子上にラジカルが生成し、それが両側の金属イオンと相互作用することにより、磁気的相互作用が変化すると解釈できる。（文献1、3）

4-3 レドックス活性配位子とヒドロキノン類からなるプロトン - 電子 - スピン連動系

上記の配位子は、ピリジン部分が水素結合のアクセプターとなることにより、水素結合のドナー性と電子的なドナー性を併せ持ったヒドロキノン類との間に、水素結合と電荷移動相互作用が共存した1:1の分子化合物を形成する事を見出した。この結晶に光照射を行ったところ、光により生じた電子移動が引き金となり、プロトン移動が連動して生じ、その結果、高スピンの磁性種が生成する」という興味深い系となることを見出した。

4-4 金 - チオールの相互作用を利用した有機安定有機ラジカル SAM の形成

安定ラジカル分子に硫黄原子を導入し、この硫黄原子が金属の金に共有結合することを利用して、金の表面に磁性を有する単分子膜を形成する事を検討した。実際に、金の表面に、ラジカル分子からなる単分子膜が形成されることを、様々な手法で明らかにすることが出来た。この際、金の導電性の原因となっている伝導電子と、ラジカル分子の電子スピンとの間にどのような相互作用が働いているかは興味深いところであるが、この系ではスピン量が少ないためか、その間の相互作用に起因するような顕著な物性は現れなかった。(文献4)

4-5 シクロファン型ツインドナーのイオンラジカル塩における電流誘起構造変化

代表的な有機伝導性物質の構成分子であるテトラチアフルバレンを2分子、4本のアルキル鎖でつないだ構造をもつシクロファン型ツインドナー分子のイオンラジカル塩は、160Kを境に、高温では抵抗が高く、低温では抵抗が低くなる構造相転移を起こす。この両者の構造をX線結晶構造解析により明らかにしたところ、高温では分子が対称性の高い構造を持ち、結晶内で等方的な相互作用を示すのに対し、低温では、分子構造の対称性が低下し、それによってある方向に分子間が接近することにより抵抗が下がることが明らかになった。この結晶の高温側に高電圧を印加したところ、ある電圧から電流値が急激に上昇し、電流を減少してもその状態が維持される、ヒステリシスを示すことが見出された。電流を流しつづけた状態でX線結晶構造解析を行ったところ、電流が流れていない状態では、積み重なったTTFユニットはほぼ中性分子とイオンラジカルが交互に積層した状態になっているのに対し、大電流が流れている状態では、電子がこの2種類のユニット間を流れることにより構造が平均化されていることが明らかになった。このような電流の印加による構造変化を結晶構造解析により明らかにしたのはこの研究が初めてである。

5. 自己評価：

当初は「スピントポロジーに基づく環境応答型機能の開発」という課題名で研究提案を行ったが、この内容は研究結果(1)に記した通り、その前提となる環状多角形配位子の大量合成が実現できなかったため、先に進むことが出来なかった。この研究は、分子の設計に始まり、数段階の有機合成反応と精製を繰り返した後、金属との錯体形成を行い、構造同定を行って、

望みどおりの構造が得られた場合に、初めて物性の評価に入ることが出来る。その上、期待通りの物性が発現するかどうかは、測定するまで分からないため、系の最適化に非常に時間がかかる研究である。特に、合成と錯体調製に膨大な人手がかかる点が、個人研究として遂行する上での問題であった。目指すコンセプトそのものが否定された訳ではないが、3年間という研究期間に対して、研究提案時に見通しの甘さがあったことも明らかである。そのような経緯もあり、東京都立大学から東京大学へと研究室を移った時点からは、若干漠然としたきらいはあるものの、間口を広げて分子集合体の示す刺激応答性機能全般を対象とすることとした。また、新規に分子を合成することにこだわらず、所属する研究グループ内で以前に合成されていた種々の有機機能性分子を、このコンセプトに沿って新しい切り口で見直すこともあわせて行った。研究結果(5)のシクロファン型ツインドナー分子の研究がその例である。私自身はもともと有機合成を専門としており、物性の評価に関しては素人であったため、自分で合成した分子では無いものを単に測定するだけという点には忸怩たるものを覚えていたものの、最後の半年間には必要に迫られて様々な計測系を自分自身で立ち上げ、物性の評価に力を注いだ結果、多くのことを学び取ることが出来、物性の面からも、その手法についても、十分に特徴ある研究になったと考えている。一方、この3年間に多くの研究の芽が生まれたが、手を広げたあまり、研究の半ばで止まっているものがほとんどである。これら一つ一つを育て、目に見える形でまとめて行くことが残された課題である。

6. 研究総括の見解：

新規な「状態と変革」現象の発現が期待される物質を見出だすには、鉱脈探索に似た直感性、実行力と忍耐力（そして幸運）を必要とする。本領域研究者の大部分では、既に先人によって発見された鉱脈から、よりよい物質を選び出しそれを精製する方法が採られている。これに対して、本研究者は有機合成化学研究者としての経験に基づいて、外部環境の変化に应答する機能性をもった、まったく新しい有機分子とその集合体を合成し、機能性材料の新しい鉱脈を見出だす研究計画を提案した。この提案の実行可能性に関しては審査段階で議論もあったが、最大限の個人研究の自由度が許される「さきがけ」研究には、自分自身の経験、判断と試行錯誤的実行力に賭ける意欲的な若手研究者を支援することにも意義があるという意見がまとめられ、本領域研究者として採択された。その後、三年間の研究経過は、逐次、領域会議などで報告されてきたが、新規分子の合成と評価を積み上げていく過程には予想以上の困難が伴い、加えて都立大から東大への移動もあって、試行錯誤状態で得られたいくつかの興味ある結果を、じゅうぶん詰めるには到らないまま三年間の研究期間を終えた。しかし、発想そのものに基本的問題があったのではなく、新しい物質創製研究の宿命である予想外の難路に直面していると解すべきであろう。本領域研究者として得た他分野交流の経験を活かして初志貫徹の努力を期待したい。

7. 主な論文等：

- 1) Michio M. Matsushita, Naoto Ozaki, Tadashi Sugawara, Fumio Nakamura, and Masahiko Hara, Formation of Self-Assembled Monolayer of Phenylthiol Carrying Nitronyl Nitroxide on Gold Surface, Chem. Lett., 2002, 596-597.
- 2) Jie Zhang, Michio M. Matsushita, Xiang X. Kong, Jiro Abe, Tomokazu Iyoda, Photoresponsive Coordination Assembly with a Versatile Logs-Stacking Channel Structure Based on Redox-Active Ligand and Cupric Ion, J. Am. Chem. Soc. 123, 12105-12106 (2001).
- 3) Michio M. Matsushita, Tomohiro Yasuda, Ryuji Kawano, Tadashi Kawai, and Tomokazu Iyoda, Intramolecular Magnetic Interaction of Phenylene-Linked Bis-?-Diketone Metal Complexes, Chem. Lett., 2000, 812-813.
- 4) Michio M. Matsushita, Masanari Morikawa, Tadashi Kawai, and Tomokazu Iyoda, Metal Coordination Complexes Composed of Photo-Electrochemically Active Ligands, Mol. Cryst. Liq. Cryst, 343, 87-96 (2000)