

## 生物に学び分子レベルで電子, 光子を操る

Manipulating Electrons and Photons at the Molecular Level, Taking Lessons from Biology

大 月 穰\*\*・荒 木 孝 二\*

Joe OTSUKI and Koji ARAKI

## 1. 生物に学ぶ

光合成は、植物や一部の細菌が太陽の光エネルギーを化学エネルギーに変換する過程であり、生産研究でも渡辺正らによって何度も取り上げられており<sup>1)</sup>、私たちも以前にその仕組みを概観した<sup>2)</sup>。分子レベルでの初期のプロセスは、まず、アンテナ色素分子が光子を吸収し、高エネルギー励起状態になる(分子の基本的な光物理過程については囲み参照)。そのエネルギーが反応中心のクロロフィルに移動し、クロロフィルの電子が一つ、いくつかの電子アクセプター分子に順次受け渡され、電子移動がおこる。これらの反応がおこる光合成反応中心は、光吸収、エネルギー移動、そして電子移動をつかさどる一連の機能性分子が高度に配列した分子組織体であり、そしてその組織体は、脂質分子二分子層からなる流動性のある二分子膜に固定化されている。

光を電子の流れに変換するという点において、基本的な原理は半導体による太陽電池やフォトダイオードと同じともいえるが、固体格子の周期構造に由来するバンド構造の中を多数の電子が集団としてふるまうのと異なり、一つ一つのエネルギーあるいは電子伝達体がそれぞれ独立した分子であり、単一の光子や単一の電子を処理しているという点が大きな特徴の一つである<sup>3)</sup>。

呼吸をつかさどるミトコンドリアに含まれる電子伝達系でも同様な電子移動がおこっている。電子は、糖などの化学エネルギーに由来する還元型 NADH などの分子から、電子伝達分子を一つずつ経由して、最終的に酸素に至る。

これらの電子伝達体では、電子移動と共役してプロトンが二分子膜を隔てて輸送される。こうして生成する膜を隔てたプロトン濃度勾配がエネルギー源としてその後の化学反応に利用される。このように、光子と電子以外にも基本的な粒子であるプロトンや、さらにはもっと複雑なイオン

や分子も情報あるいはエネルギーのキャリアとして利用され、光/電子プロセスと物質輸送や化学反応とが共役している点は分子に基づくデバイスの特徴として注目すべき点であると思われる。

自然が 40 億年近い生命の進化の過程をかけて造りだした生物のメカニズムは、畏れの対象であるとともに、それまで世の中に存在しなかった新しい分子を作ることができる化学者にとっては、インスピレーションの源でもある。現在では、合成化学の長年の蓄積によって、かなり複雑な天然物や人工分子の合成が可能になってきている。さらに、最近では分子自体の配列を制御しようという試みが急速に展開していて、超分子化学という分野として成長している<sup>4,5)</sup>。すなわち、金属イオンに対する配位相互作用や水素結合などの分子「間」相互作用を精密に設計することによって、より複雑な分子組織体を得る方法論が開発されつつある。したがって、生物が行っているように、分子によって電子や光子を操ろうという試みが——少なくとも単純な素過程のレベルでは——可能となってきた。同じような考え方は、1980 年代から F. L. Carter によって分子エレクトロニクスとして提唱されていたが<sup>6)</sup>、ナノメートルスケールでの分子組織体構築の手法が次々と開発されつつある今、その一層の進展が期待できるだろう。本稿ではこの分野における私たちの最近の研究について概説する<sup>7)</sup>。

## 2. 二分子膜における光/電子過程

光合成の初期過程において、電子は二分子膜の中を膜面に対して垂直方向に移動する。この方向性が、膜を隔てたプロトンの輸送や酸化種と還元種を分離するために重要である。このような方向性のあるプロセスを実現するためには、二分子膜中の望みの位置に機能性分子を配列する方法を確立する必要がある。

光吸収部位であるルテニウム錯体に電子アクセプターであるキノンが長さの異なるアルキル鎖によるスペーサーで連結した分子 **1**、および両端にルテニウム錯体があり中央

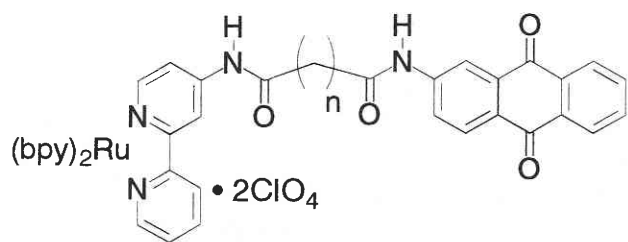
\* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

\*\* 日本大学理工学部物質応用化学科

にキノンが連結した分子 **2** を用いて、分子内電子移動を指標として二分子膜内でのこれらの分子のコンフォメーションを調べた<sup>8)</sup>。電子移動の効率は、分子内のルテニウム錯体とキノンとの間の距離が近いほど大きいという前提のもとに調べてみると、錯体部分の一つだけの **1** では、アルキル基が柔らかいため折りたたまれたコンフォメーションをとってしまうことが明らかになった。ところが、ルテニウム錯体部位を二カ所もつ **2** は二分子膜中で伸びたコンフォメーションをとり、膜を貫通し、したがってキノンは膜の中央に固定化されることが示唆された (図 1)。親水性部位を両端にもつ **2** のような構造は、二分子膜中で機能性部位に一定の配置をとらせるのに適しているといえるだろう。

ルテニウム錯体とアントラセンを結合した分子 **3** では、光を吸収する部位であるルテニウム錯体部分は親水性であり、エネルギーアクセプターとなるアントラセンは疎水性である<sup>9)</sup>。したがってこの分子を二分子膜に導入すると、ルテニウム錯体部分が膜表面に、アントラセン部分は膜内部に入るという具合に方向性をもって取り込まれると考えた (図 2)。実際に、過渡吸収測定から、膜表面のルテニウム錯体を励起するとエネルギー移動による三重項アントラセンを経て、膜中心部のイミドまでの方向性のある光誘起電子過程がおこることが確かめられた。

これらの例は、二分子膜中の分子の配列を制御する場合には、分子構造において疎水性と親水性を考慮することが欠かせないことを示すとともに、共有結合による連結分子を二分子膜系に適用する戦略の有用性を支持している。



**1** bpy=2,2'-bipyridine; n = 4,6,8,10

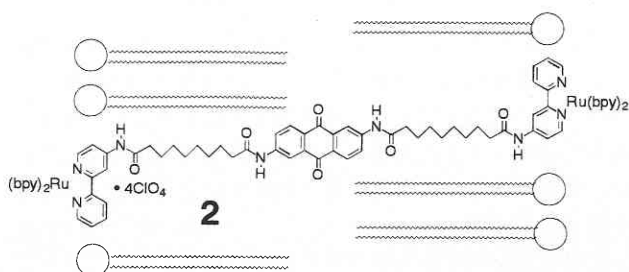


図 1 二分子膜中の分子配列の制御。両端親水性の分子は、伸びた状態で二分子膜中に固定化される。

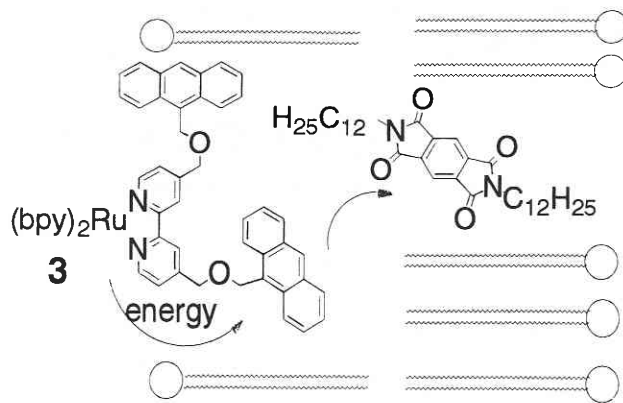
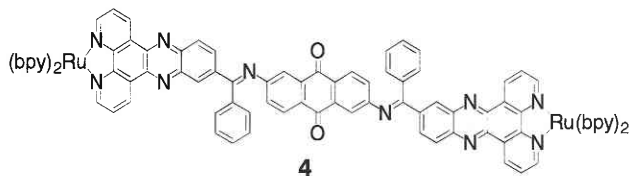


図 2 二分子膜中での方向性のある光誘起電子過程



### 3. 分子の組織化と光/電子過程

原子間結合距離は 0.1 nm 程度であるから、数原子からなる短いスパーサーでドナーとアクセプターを結合すれば、近距離間で非常に早い電子/エネルギー移動を実現するのは比較的容易である。逆に、原子間結合距離に比較して長距離間で電子/エネルギー移動を実現するためには、これらの過程に対して、距離に対する減衰の小さい効率のよいスパーサーを見つけ出す必要がある。共役系の発達した分子は、比較的動きやすい  $\pi$  電子のために、電子的な影響を長距離まで伝えやすいと考えられる。共役系のもう一つの利点は、構造が堅いため、その両端に結合したドナーやアクセプターを、空間的に固定できることである。

このような共役系の特徴を利用する意図で、全体的に共役系の広がった **4** を設計、合成した<sup>10)</sup>。両端のルテニウム金属錯体部分が光受容部位であるとともに電子あるいはエネルギーのドナーとして、中央のアントラキノンがアクセプターとして用いられている。構造式に示したように完全に伸びたコンフォメーションをとっているとすると、ルテニウム間の距離は 3 nm を越える。ルテニウムの発光はアントラキノンによって大きく減少しており、機構は今のところははっきりしていないものの、ルテニウムからアントラキノンへ効率よく電子移動またはエネルギー移動がおこることが示唆されている。アントラキノン以外にも、中央部分にさまざまな機能性グループを導入したルテニウム錯体を合成し、その光/電子特性を検討した<sup>11)</sup>。

このような、共有結合によって機能性ユニットを結合する方法は、ユニット数が少ない場合には有効であるものの、今後、より複雑なドナー・アクセプターの配列体を構築していこうとする際には、その合成にかかる労力の点で実際

的な限界がある。そこで注目されるのが分子の自己組織化を利用する方法である。各パーツを別々に作っておけば、混ぜるだけで分子自ら自分の相手を捜しだし、組織構造あるいは超分子を形成する。ただし、パーツ分子の構造自体に組織構造形成のためのプログラムが組み込まれていることが必要になる。また、光合成でも呼吸系の電子伝達系でも、エネルギー/電子移動は分子間相互作用を經由して進行しており、構造のはっきり定まった超分子系での検討は、これらの過程のより明快な描像を得るためにも役立つだろう。

亜鉛ポルフィリンは配位性のピリジンなどを可逆的にその軸方向から受け入れ、構造の定まった会合体を形成する。そこで、電子アクセプターとピリジンを結合した分子を亜鉛ポルフィリンと溶液中で混ぜると、ポルフィリン-アクセプター組織体が自発的に形成され、ポルフィリンからアクセプターへ光誘起電子移動が起こる<sup>12)</sup>。この組織体は、両者を混ぜるだけで形成することから、アクセプター部分を変えるだけでさまざまな[光吸収部位-電子アクセプター]超分子を構築することができる。したがって、一連の電子親和性をもつ電子アクセプターを用いて電子移動速度を調べることで、超分子系での分子間相互作用を經由した電子移動について、これまでほとんど例がない系統的な検討が可能であると考えた。そこで、電子アクセプターとしてさまざまな置換基をもつ誘導体が入手可能な芳香族イミドを用い、電子親和性の異なる一連のピリジン-アクセプター結合分子 **5** を合成した<sup>13)</sup>。亜鉛ポルフィリンと **5** を混合すると図3に示すような超分子を形成する。そして、亜鉛ポルフィリンの発光の減少からアクセプターへの超分子内電子移動速度を求めた。一連のアクセプターを用いることで、電子移動の駆動力がほとんどないものから大きいものまで、電子移動速度と電子移動の駆動力との関係を系統的に調べることができた。その結果、電子移動の機構解析に欠かせない電子的相互作用の大きさなどのパラメーターの値が見積もられ、また、望みの電子移動効率を得るためにはどの程度の電子親和力をもつ電子アクセプターを利用すればよいか明らかになった。

#### 4. 分子スイッチ

電子移動やエネルギー移動を分子レベルで実現できれば、分子レベルでの配線ができたことになる。一步進んで演算を実現しようとするとき、これらの過程のスイッチングができなければならない。

基本的なスイッチは光スイッチで、外部刺激に応じて可逆的に発光がオン/オフされる。アゾピリジンを配位子としてもつルテニウム錯体 **6** は、通常の状態ではアゾピリジンがルテニウム錯体の励起電子をトラップして速やかに熱的失活させるため発光しない<sup>14)</sup>。アゾピリジンを

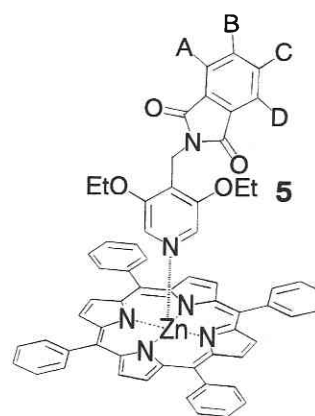
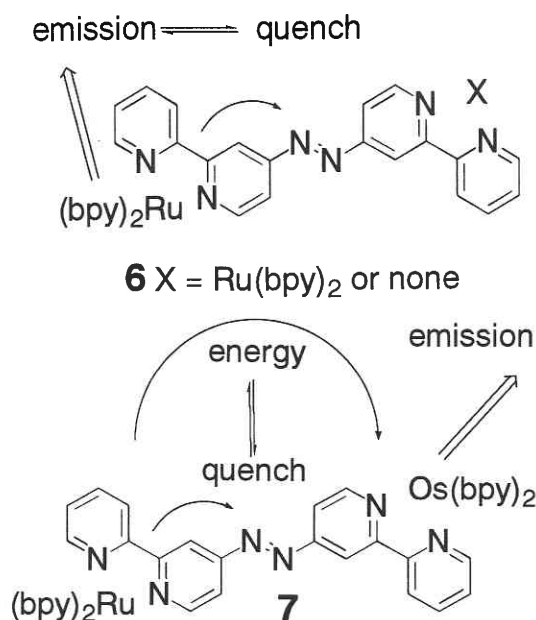


図3 自己組織化によって形成する亜鉛ポルフィリン-イミド超分子



還元しておく、つまり電子をあらかじめ与えておけば、もはや励起電子のトラップとなることはできず、消光作用が消失し、本来のルテニウム錯体由来の発光が観察されるようになる。この反応は可逆的で、再び酸化して余分の電子を除くと発光は再び観察されなくなる。

ルテニウム錯体の発光を制御したということは、その励起状態を制御したということになるので、励起状態に由来する電子移動やエネルギー移動も、同じ戦略で制御できることを示唆している。ルテニウム錯体から適当なスペーサーで結合されたオスミウム錯体へエネルギー移動が起こることはよく知られている。そこで、上記のアゾピリジンを架橋配位子とするルテニウム/オスミウムのヘテロ二核錯体 **7** を合成してその特性を調べた<sup>15)</sup>。やはり、通常の状態ではこの錯体は発光を示さず、**6** の場合と同様に、アゾピリジンがルテニウム錯体の励起電子のトラップとして働き、熱的失活を促進することがわかる。ここで、アゾピリジンを還元すると、**6** の場合と異なり、ルテニウムは

相変わらず発光を示さないままで、オスミウムの発光のみが大きくなった。レーザーパルスを用いた時間分解測定などの結果もあわせて、アゾピリジンが還元された状態ではルテニウム錯体部分からオスミウム錯体部分へエネルギー移動が起こり、その結果オスミウムの発光が観察されることが明らかとなった。つまりこの分子はルテニウム端から入った光がオスミウム端から出てくる分子フォトンクスイヤとみなすことができ、その光の伝達を外部からの電子の入力によってスイッチングできる分子フォトンクスイヤ素子として働いている。この分子フォトンクスイヤ素子の概念を図4に示す。

スイッチング素子もまた分子の自己組織化を利用して作ることができる。4-フェニルアゾピリジンは、電子移動のエネルギーギャップ則を検討した一連のイミド系電子アクセプター<sup>5</sup>と同じく亜鉛ポルフィリンに配位し、図5中央のような亜鉛ポルフィリンとの構造の定まった超分子を形成し、ほぼ100%の効率で亜鉛ポルフィリンの発光を消光する<sup>16)</sup>。ここで、フェニルアゾピリジンを還元するとその消光能が失われ、ポルフィリンからの発光が観察される。再び酸化してフェニルアゾピリジンを元に戻すと、またポルフィリンの発光が消光される(図5の中央および左)。

このスイッチは発光部位と消光部位が可逆的な分子間相互作用によって組み立てられているために、両者をくっつけたり離したりすることによってもスイッチングが可能である。この超分子が存在する溶液にプロトンを加えると、

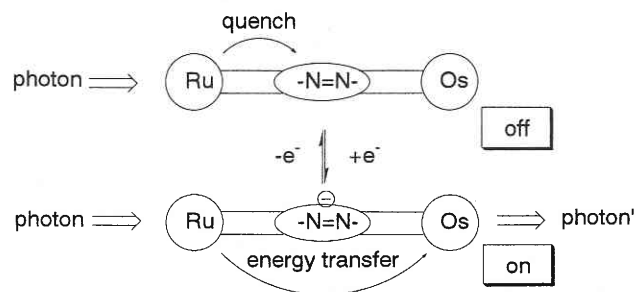


図4 分子フォトンクスイヤ素子. 中央部分の酸化還元によってフォトンの伝達をスイッチオン/オフする。

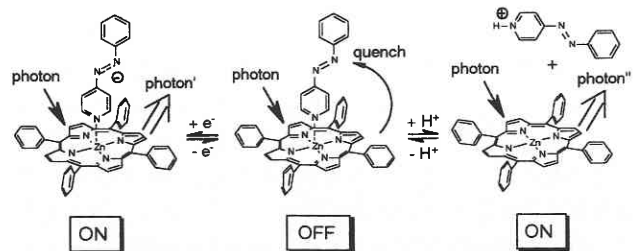


図5 自己組織化によって形成する亜鉛ポルフィリン-フェニルアゾピリジン超分子光スイッチ. 電子(中央と左のサイクル)またはプロトン(中央と右のサイクル)に反応し、ポルフィリンの発光がスイッチオン/オフされる。

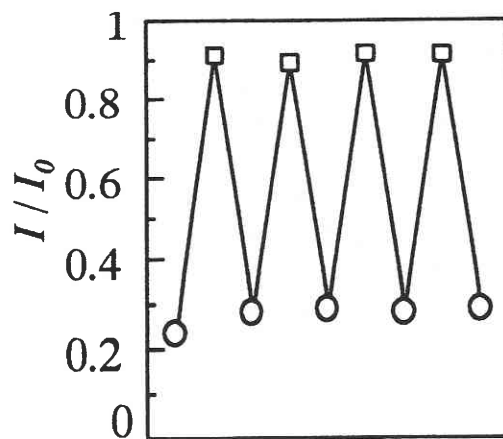


図6 亜鉛ポルフィリン-フェニルアゾピリジン超分子スイッチ(図5)のプロトン応答性の繰り返し特性. プロトンを加えると発光が増大し(□), プロトンを除くと発光が減少する(○)。

フェニルアゾピリジンのピリジン窒素がプロトン化され、Znポルフィリンに対する配位能を失う。すると、消光部位が発光部位から離れるために、大きな発光が観察される。塩基によってこのプロトンを系外に除くと、再び消光される(図5中央および右)。図6に示すように、この操作は何回も繰り返すことができ、可逆的な動作が立証されている。

## 5. 分子デバイスへ向けて

生物に見られる分子システム、特に光合成などのエネルギー/電子伝達系に啓発されて分子レベルで電子や光子を操る私たちの試みについて述べてきた。まず、二分子膜のような柔らかい場で分子をいかに配列し、その中で方向性のある光/電子過程を実現するかについて述べた。そして、光/電子活性なグループを空間的に配置する方法として、堅い大きな分子を合成した例と、可逆的な分子間相互作用による分子の自己組織化を利用して組み立てた例を示した。さらに、生体から離れて自由に発想できる合成化学の強みを生かして、新しい方法によって実現した光/電子プロセスのスイッチングについて述べた。

ここで、分子によって光子や電子を操作する系のユニークな特徴をまとめておこう。まず、分子一つ一つが独立したユニットであって、本質的に、単一光子、単一電子を取り扱うことになることが挙げられる。そして、光、電子以外にもプロトン、イオン、そして分子も情報のキャリアとして用いることができる(簡単な例として、図5のプロトン応答性)ことが重要な点だろう。これによって、光/電子プロセスを化学反応や、分子構造のわずかな違いを見分ける分子認識といった、分子系に特徴的なプロセスとの共役などが可能となる。例えば、分子認識情報を光情報に変換すれば、分子検出のための光センサーとしての応用が可

能となる<sup>17)</sup>。また、デバイスとして使うためには電極などの表面にこれらの機能性分子を固定化することも重要な課題であるが、生物が二分子膜によって囲まれた細胞を単位として機能しているように、溶液系あるいはソフトな組織体において機能させる方が、むしろ分子系の特徴が発揮できる場合があるかもしれない。

ここで述べてきた研究は、基本的には、生物が実現しているような分子レベルでの精密で高度なプロセスを、人間の手によってどこまでできるようになるかという好奇心に基づくチャレンジである<sup>18)</sup>。しかし、分子の無限の多様性や、生物において実際に実現されている高度な機能を考えたとき、実用的な人工分子デバイスを想像するのもそれほど的外れではないと思われる。これからも、生物の仕組みの分子レベルでの理解をさらに進めることによって、分子に基づくデバイスの可能性とヒントを得ることができるであろう。将来の人工分子デバイスは、半導体に基づくデバイスに置き換わるとは考えにくい、互いに相補的な役割を果たすようになる可能性があることは想像に難くない。

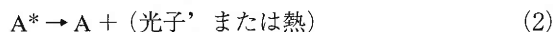
(1999年4月9日受理)

#### 分子の光/電子過程

本稿では、光によって引き起こされる分子あるいは分子組織体における電子/光過程を取り扱っている。基底状態の分子(A)が光を吸収するとエネルギーの高い励起状態(A\*)になる。



A\*はそのエネルギーを分子運動に散逸して熱的に失活するか、発光によって光のエネルギーとして放出して、基底状態に戻る。



もう一つ別の分子(B)が共存し、AとBの間に十分な電子的相互作用がある場合には電子移動やエネルギー移動がおこる可能性がある。もし、A\*よりもBの方が電子を引きつけやすい(酸化還元電位がより正)ならば、A\*は電子ドナーとして、Bは電子アクセプターとして働き、電子移動がおこる。



あるいは、Aの励起エネルギー(A\*とAとのエネルギー差)がBの励起エネルギーよりも大きければ、AからBへエネルギー移動がおこる場合がある。



この場合は、Aは元の基底状態に戻り、Bが励起状態になる。A\*からの電子移動(3)やエネルギー移動(4)は発光および熱的失活過程(2)と競合するので、相対的な速度の関係が重要になる。また、発光が減少する場合には(3)や(4)の過程がおこっていることが示唆される。

#### 参 考 文 献

- 1) 最近では：田中修平，仲村亮正，渡辺正，*生産研究*，**1998**，50,143；渡辺正，*生産研究*，**1997**，49,473。
- 2) 大月穰，荒木孝二，*生産研究*，**1992**，44,469。
- 3) 山崎巖，*化学*，**1997**，52, No.5, p.64。
- 4) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, 1995。
- 5) 妹尾学，荒木孝二，大月穰，*超分子化学*，東京化学同人，1998；大月穰，荒木孝二，*生産研究*，**1997**，49,125。
- 6) *Molecular Electronic Devices*, ed. F. L. Carter, Marcel Dekker, New York, 1982; *Molecular Electronic Devices II*, ed. F. L. Carter, Marcel Dekker, New York, 1987; *Molecular Electronic Devices*, ed. F. L. Carter, R. E. Siatkowski, H. Wohltjen, North-Holland, Amsterdam, 1988。
- 7) 本稿以外の例も含む総説として：大月穰，*表面*，**1998**，36,345。
- 8) J. Otsuki, H. Ogawa, N. Okuda, K. Araki, M. Seno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1997**, 70,2077。
- 9) J. Otsuki, N. Okuda, T. Amamiya, K. Araki, M. Seno, *Chem. Commun.*, **1997**, 311。
- 10) L. Mishra, C.-S. Choi, K. Araki, *Chem. Lett.*, **1997**, 447。
- 11) C.-S. Choi, L. Mishra, T. Akasaka, K. Araki, to be published。
- 12) C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, G. S. Beddard, S. Evans, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 1765。
- 13) J. Otsuki, K. Harada, K. Toyama, Y. Hirose, K. Araki, M. Seno, K. Takatera, T. Watanabe, *Chem. Commun.*, **1998**, 1515。
- 14) J. Otsuki, K. Sato, M. Tsujino, N. Okuda, K. Araki, M. Seno, *Chem. Lett.*, **1996**, 847。
- 15) J. Otsuki, M. Tsujino, T. Iizaki, K. Araki, M. Seno, K. Takatera, T. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119,7895。
- 16) J. Otsuki, K. Harada, K. Araki, *Chem. Lett.*, **1999**, 269。
- 17) 務台俊樹，荒木孝二，*生産研究*，**1998**，50,125とその引用文献。
- 18) J. Otsuki, *Recent Res. Devel. in Pure & Applied Chem.*, **1998**, 2,427。