

CASE 1

冥王星でおきた
ジャイアント・インパクト!?

地球から30億キロメートル以上も離れた、太陽系の最果てにある氷の天体—冥王星。長らく未解明だったその姿が初めて明らかになったのは、2015年のことである。探査機ニューホライズンズは9年の歳月を経て冥王星に到達、近接通過して、流動する窒素の氷河や氷の山脈、赤道域を取り巻くように広がる謎の褐色領域を発見した。冥王星は、研究者が驚くほど多様な物質で彩られた天体だったのだ。冥王星がこのような姿になったのはなぜだろうか。実はその一因が、地球の月を作ったとされるジャイアント・インパクトと同様の、巨大天体衝突であった。



冥王星は太陽系外縁部に存在する直径2,400キロメートル程度の天体であり、大型望遠鏡をもってしても、地球から見ればぼぼ点でしかない。地球と同じ太陽系のメンバーでありながら、その実態は謎に包まれていた。

NASAの探査機ニューホライズンズは、9年の歳月をかけて冥王星に到達し、2015年8月に接近観測を行った。研究者の多くは、冥王星ははるか昔に地質活動を終えた、クレーターだらけの天体だと思っていた。しかし、実際の冥王星を見ると、ハート形の窒素の氷河や氷の山など、多様な物質や地形に彩られていた(図)。このような多様な物質で彩られた冥王星の姿は全くの予想外であり、一般の人々も驚かせるニュースとなった。

探査機ニューホライズンズがとらえた冥王星(右下)と衛星カロン(左上)の姿(色は強調されている)。冥王星の右半分にはハート形の窒素の氷河がみえ、左下に褐色のクトゥルフ領域が見える。(画像提供 NASA)



そのような多様な地形の中で、ひときわ目を引くのが赤道域に存在するクジラのような模様の、褐色に彩られた領域—クトゥルフ領域である。クトゥルフ領域は幅およそ300 km、長さおよそ3,000 kmに広がる。どのような過程でこのクトゥルフ領域ができたのだろうか。

われわれは、クトゥルフ領域がどうできたのかという謎に関して、冥王星の月であるカロンの形成に注目した。カロンの直径は冥王星の約半分であり、これほど大きな衛星をもつ天体は、太陽系では冥王星と地球しかない。このカロンの起源として、地球—月と同様、巨大な天体が冥王星に衝突した際に、その一部が月となったジャイアント・インパクト説が提唱されていたが、仮説のひとつであり証拠にかけていた。

われわれは、冥王星に巨大天体が衝突し、衛星カロンを作った際に実際に何がおきることかを調べた。その結果、ジャイアント・インパクト時には、クトゥルフ領域と同程度の領域が50°C以上にさらされることがわかった。冥王星の表面温度はマイナス230°C程度であり、周囲からくらべればかなりの高温熱水プールが表面にできることを意味する。その熱水プールでは、冥王星にもともと存在する分子種が活発な化学反応を起こし、褐色の有機物を生成する。つまり、クトゥルフ領域は、かつてカロンを作ったジャイアント・インパクトの痕跡だったのだ。

太陽系初期において、内側太陽系では、20個以上の原始惑星がジャイアント・インパクトをくりかえして、現在の水星、金星、地球、火星ができたこととされる。今回の研究は、太陽系初期には地球形成領域から太陽系外縁部にわたって、ジャイアント・インパクトが頻発する大変動があり、これを経て太陽系は現在の姿になったことを示唆する。

本研究は、Y. Sekine *et al.*, *Nature Astronomy* 1, 0031 (2017) に掲載された。

(2017年1月31日プレスリリース)

CASE 2

光と熱で動きが切り替わるナノサイズのギア

—分子の形や動きを自在に操る—
これは化学者が目指す大きな夢のひとつであろう。
分子に思い通りの動きをさせることに挑戦する分子機械の分野において、金属イオンは分子機械の魅力的な構成パーツである。
炭素原子を主骨格とする有機化合物が金属と出会うことで、有機化合物だけではなしえなかった新たな分子の動き方を獲得しうる。しかしながら、現状では分子機械中の金属イオンの役割は限られており、そのポテンシャルを十分に活用しているとは言いがたかった。
われわれは、これまで使われてこなかった金属錯体固有の性質のひとつである、金属イオン上の幾何異性化反応を駆動力とし、二つのギア状回転子の機械的噛み合いをコントロールする分子ギアを開発し、新たな分子機械のつくり方と動かし方を提案した。

分子機械は、光や熱といった外部刺激により、目的に合った一定の制御された動きを可能とする分子群であり、2016年のノーベル化学賞の受賞対象にもなった研究分野である。80種類を超える金属元素が形成する金属錯体は、それぞれ固有の構造や物性をもつため、有機分子とは全く異なる機能をもつ分子機械の構築が可能になると期待される。しかしながら、これまでの金属錯体を用いた分子機械の構築においては、金属イオンそれ自身を分子機械の動作における外部刺激として用いるか、金属イオン上に結合する分子やイオンの数を変化させることで機能を発現させる手法が主であり、金属イオン上に結合する構成要素の位置を変化させる手法は一般的ではなかった。本研究では、有機分子と金属イオンが結合した金属錯体を用いて、ナノメートルサイズのギア分子を構築し、「金属イオン上での幾何異性化反応」という金属錯体固有の性質を分子機械の運動制御に適用した。

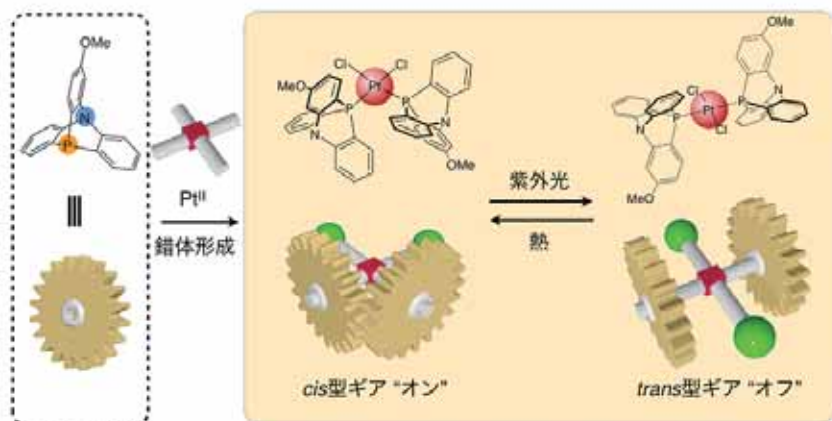
ギア分子の設計においてトリプチセンとよばれるプロペラ型の有機分子に着目し、トリプチセンの連結部位の炭素原子を金属イオンに結合可能なリン原子と窒素原子に置き換えた、アザホスファトリプチセンとよばれる有機回転子を設計・合成した。有機回転子と塩化白金酸塩を2:1の割合で反応させ、中心の白金イオンに有機回転子と塩化物イオンがそれぞれ二つずつ結合した白金錯体を合成し、その立体構造や溶液中の運動の詳細を、各種の核磁気共鳴分光測定、質量分析、X線単結晶構造解析などにより明らかにした。

ギア分子の構造をX線単結晶構造解析した結果、合成した直後の分子は二つの回転子が隣り合った *cis* 体であり、二つの回転子が機械的に噛み合っている「オン」の状態であるとみなすことができた。いっぽう、この *cis* 体に紫外光を照射すると、白金イオン中心の幾何異性化が起こり、二つの回転子が噛み合っていない「オフ」の状態である *trans* 体へと変化した。トルエン/ジクロロエタン溶媒中で *cis* 体からこの切り替え操作を行なったところ、紫外光の照射により *cis* → *trans* の光異性化が、続く 100°C での加熱で *trans* → *cis* への熱異性化が効率よく、またくりかえし行えることを見出した。

分子機械の分野は21世紀に入り著しい発展を遂げてきた。さらなる発展のためには、分子運動の方向や長距離伝達を制御することや、エネルギーや物質の移動とどのように連動させるかが重要な課題となる。本研究で開発した手法は、金属錯体の特性を活かした分子機械の新しい構造モチーフと制御方法を提案するものであり、モーターやブレーキといった、これまでに開発されてきた分子機械と組み合わせることで、より高次の構造・機能を有する分子機械の開発が期待される。

本研究成果は、当研究室の安田祥宏氏（現在、三菱ガス化学株式会社）と株式会社リガクの佐藤寛泰博士との共同研究で得られたものであり、H. Ube, Y. Yasuda, H. Sato, M. Shionoya, *Nature Communications* 8, 14296 (2017) に掲載された。

(2017年2月8日プレスリリース)



光・熱に応答する金属錯体型分子ギア。アザホスファトリプチセン配位子と塩化白金酸塩の錯体形成により、二つの回転子が白金イオンに結合した分子ギアが構築される。二つの回転子が機械的に噛み合った「オン」の状態から、紫外光の照射により「オフ」の状態である *trans* 型に変化し、熱異性化により再度「オン」の状態である *cis* 型ギアに戻る。