



Discrete 金属錯体を基盤とした分子デバイス素子の開発

豊田良順 Ryojun TOYODA

金属錯体は中心金属種や配位子によって規定された配位構造を持つため、分子を自在に繋ぎ合わせることで、多様なナノ構造体を設計・構築し、それらに由来する機能を発現させることが可能となる。特に、明確な分子構造を持つ discrete な分子構造体は将来的な分子デバイス素子として期待される。本稿では、金属錯体を構成要素として用いた分子性機能材料の開発について最近の研究動向と今後の展望を紹介する。

はじめに

金属錯体は配位子の設計や中心金属イオンの選択により、多彩な構造と機能を生み出す。その配位構造は正八面体型や平面四角形型のように規定されているため、レゴ®ブロックを組み合わせるように配位子を用いてボトムアップ的に分子構造体を構築することが可能となる。例えば、複数の配位部位を持つ架橋配位子を金属イオンで無限に連結させることで配位高分子が構築される。構成要素の設計次第で1次元、2次元、3次元といった多様な材料を簡便な錯形成反応によって獲得できることから、この研究領域は近年目覚ましい発展を遂げてきた。

一方で、配位結合による高分子化をさせずに定まったサイズを持つ discrete な(離散的な)分子構造体の形成も注目されるトピックである。これらは主にナノスケールで厳密に規定された構造を持ち、量子的な性質や外部刺激応答性、ダイナミックな構造変化といった特異な機能を発現する。これらの特徴から、将来的には分子1つ1つを組み合わせることで作る極微小デバイスの素子としての活用が期待される。本稿では、こうした

discrete な構造を持つ金属錯体に焦点を当て、多核錯体に関する最近の研究例を簡潔に紹介する。

エネルギー貯蔵ケージ

Discrete 錯体として、特に研究が進展しているのは分子ケージやマクロサイクルといった閉じた分子システムである。藤田誠らが開発したパラジウム(II)錯体に基づくケージ状錯体¹⁾は自己組織化による分子構築の先駆けとなり、多数の研究が報告されてきた。最近ではアゾベンゼンなどの光スイッチを配位子として組み込んだ分子設計が発展してきている²⁾。

一例を紹介すると、L. K. S. von Krbek らは光スイッチ機能を持つジアゾシンを主骨格に含む配位子 **L** を用いて2核錯体ケージを合成した(図1)³⁾。このケージ内には2つの異なる配位部位が存在し、逐次的な金属導入や金属交換といった手法により、単一金属錯体(Fe_2L , Zn_2L など)に加え、異種金属2核錯体(ZnFeL , FeZnL など)を精密に形成できることが実証された。 Zn_2L 錯体ケージにおいては、外部からの光照射によってジアゾシン部位での光異性化を誘起することで配位

とよだ・りょうじゅん
東北大学大学院理学研究科化学専攻 助教
〔経歴〕2020年東京大学大学院理学系研究科化学専攻博士課程修了、博士(理学)。フローニンゲン大学博士研究員(日本学術振興会海外特別研究員)を経て、22年より現職。〔専門〕光化学、錯体化学、分子機械、分子性ナノ材料など。〔趣味〕サッカー観戦、旅行、グルメ、サンプリング・試供品集め。
E-mail: ryojun.toyoda.a8@tohoku.ac.jp

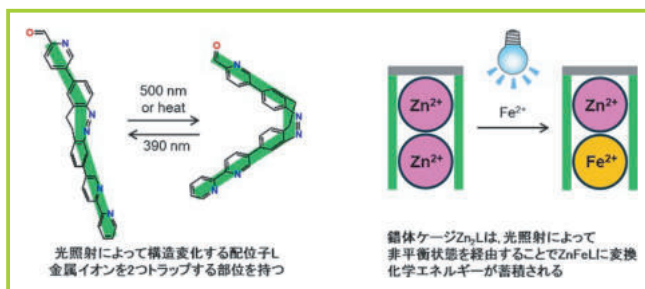


図1 光刺激によって化学エネルギーを蓄える2核錯体ケージ

部位を不安定化させ、 Zn^{2+} から Fe^{2+} への金属交換を促進することが示された。この光応答プロセスでは分子ラチェット機構を介して高エネルギー種の ZnFeL を不可逆的に変換することができている。結果として、光エネルギーを化学燃料として蓄えるエネルギー貯蔵素子として働くことが示された。このように、外部刺激によって非平衡状態を誘起することは、discrete 錯体の配位環境を動的に変化させられるため、デバイス素子としての機能を高度化させる戦略として有効である。

分子光導線

PC やスマートフォンの内部にある回路では導線によって電流を導くが、極微小な分子デバイスにおいてエネルギーを特定部位へ効率的に送り込むには1次元分子鎖が求められる。また、ナノスケールにおいては電子よりも光（励起状態）のほうが低損失での伝達に有利であると考えられる。

石谷治らによる先駆的な研究では Re(I) を中心金属として採用することで光配位子交換反応により、discrete 多核錯体を20核まで精密に獲得している⁴⁾。これらの錯体では、効率の良い光エネルギー移動が確認されており、分子光導波路として期待できる。

筆者らの最近の研究では、構成錯体の配列や配向および分子鎖長が規定された剛直な分子鎖群を合成することに成功した。理論的解析に適したこれらの discrete

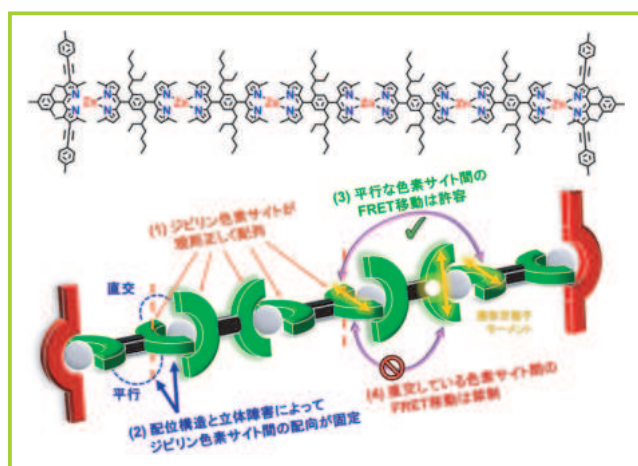


図2 光エネルギーを伝達する1次元分子鎖

多核錯体を用いることで、これまで未知となっていた光輸送ダイナミクスの解析が可能となった（図2）⁵⁾。

マルチフォーム多核錯体

岩崎孝紀、野崎京子らは2024年にメタクリル酸亜鉛を構成要素として、多様な構造体を構築できることを報告した⁶⁾。1次元無限構造を持つメタクリル酸亜鉛に対して、異なる条件で化学的刺激を加えることで discrete な4核錯体クラスターや12核環状構造を形成することを見いだした。このような構造多様性は中心金属である亜鉛イオンが取り得る多様な配位構造に起因しており、その構造を制御して構築する技術が今後の金属錯体を用いたナノデバイス作製に向けて重要となると期待される。

おわりに

本稿では、discrete 金属錯体の設計性や構造多様性、自己組織化といった優れた特徴を活用した分子構造体開発の報告例について述べてきた。これらはナノスケールのデバイス素子としての応用が期待される機能や構造を有している。今後の研究においては、単なる機能性ナノ材料の開発にとどまらず、これらの分子素子パーツを適切に配置し、組み合わせることで、より高度な分子デバイスや分子ロボットへと発展させることが研究者に求められる。その実現には技術革新が不可欠であり、特に光操作技術やDNAナノテクノロジーといった異分野領域と錯体化学との融合研究が新たな研究領域を切り開くと考えている。

- 1) M. Fujita, D. Oguro, M. Miyazawa, M. Oka, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Nature* **1995**, 378, 469.
- 2) E. Benchimol, J. Tessarolo, G. H. Clever, *Nat. Chem.* **2024**, 16, 13.
- 3) M. J. Notheis, G. Schnakenburg, L. K. S. von Krbek, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2025**, e202508952.
- 4) Y. Yamamoto, S. Sawa, Y. Funada, T. Morimoto, M. Falkenstrom, H. Miyasaka, S. Shishido, T. Ozeki, K. Koike, O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14659.
- 5) R. Toyoda, N. Fukui, H. Taniguchi, H. Uratani, J. Komeda, Y. Chiba, H. Takaya, H. Nishihara, R. Sakamoto, *Nat. Commun.* **2025**, 16, 1367.
- 6) T. Iwasaki, G. Suehisa, H. Tadaoka, K. Shiga, K. Nozaki, *Chem. Eur. J.* **2025**, 16, 1367.

© 2025 The Chemical Society of Japan