

# モリブデンクラウンクラスターと機能性有機分子による 超分子マテリアル

## Supramolecular Materials with a Molybdenum Crown Cluster and Functional Organic Molecules

研究代表者 東京大学大学院工学系研究科 助手 津田 明彦

Department of Chemistry and Biotechnology, School of Engineering,  
The University of Tokyo, Assistant Professor, Akihiko Tsuda

本研究課題は、純粋な無機化合物である環状モリブデンクラウンクラスター (MC) と機能性有機分子とを複合化させることによる新規な無機・有機ハイブリッドマテリアルの開発を目的とする。環状構造を有する MC は鮮やかな青色を呈する無機色素分子であり、1995 年における発見以降、包接型錯体の形成などさまざまな発展が期待されてきたが、その研究はほとんど進んでいない。本研究課題では、MC を機能性分子と複合化させることにより、一般に機能修飾が困難である無機クラスターを機能化し、新規な超分子マテリアルの開発を行う。本研究は、自然界に存在する鉱物の新たな活用法を提示するものであり、無機化合物のマテリアルとしての新たな魅力を示し、次世代の物質創造への新しい一歩を刻むものになるであろう。

Molybdenum blue, formed by partial reduction of  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  in an acidic aqueous solution, had been an enigmatic inorganic material due to its vivid blue color. It is a mixture of different polyoxomolybdate (POM) clusters consisting of mixed-valent  $\text{Mo}^{\text{V}}$  and  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  nuclei. Although the initial exploration was made more than 200 years ago, the first success in structural analysis of POM clusters was reported only recently in 1995, where Müller and coworkers isolated a crown-shaped POM cluster (MC) and obtained its crystal structure. Despite their interesting potentials in materials sciences, no examples have yet been reported for utilization of such inorganic nano-objects for the fabrication of discrete inorganic/organic nanocomposite materials. In this study we will investigate basic properties of MC, and further perform fictionalization of MC with organic molecules via inclusion complexations.

### 1. 研究目的

高温状態にある火山の噴火口で見

られる濃青色の鉱物はモリブデンの  
酸化物で、モリブデンプルーとよば

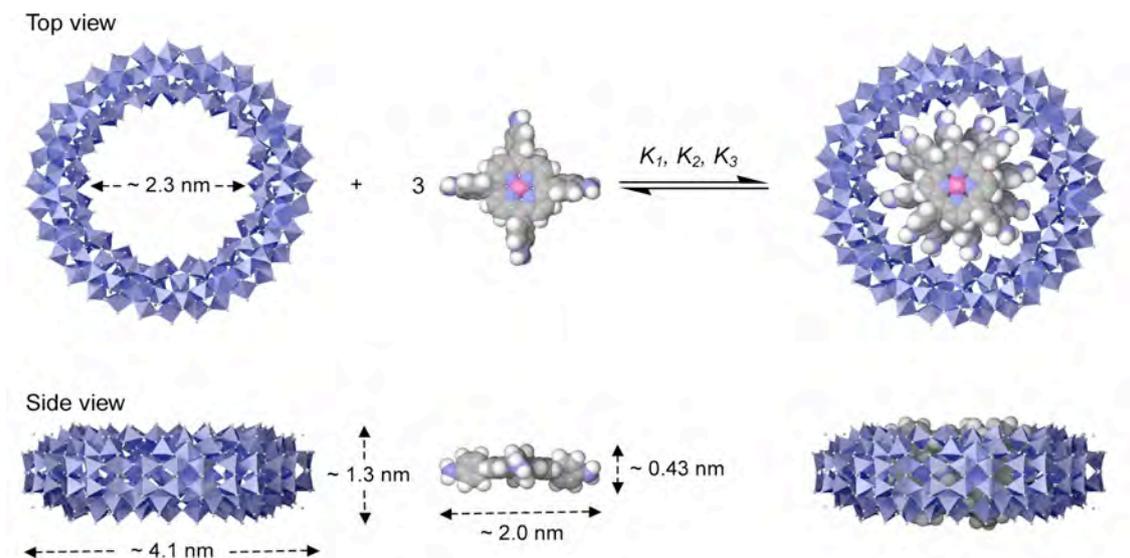


図1. 環状モリブデンクラウンクラスター (MC) のポルフィリンとの複合化.

れている。1995年、Achim Müllerらは数例の巨大なモリブデンブルーのX線結晶構造解析に初めて成功した。彼らは様々な条件下においてモリブデンブルーを調製し、巨大な環状および球状のポリオキソモリブデン酸クラスターが生成することを明らかにした。しかしながら、溶液中での構造の不明瞭さや、有機化合物のような合理的合成法や同定法がないことなどから、それらの基礎的な物性調査や、機能開発などの応用研究はほとんど行われていない。

このような背景から、本研究では、巨大な環状構造を持つモリブデンクラウンクラスター(MC)を用いた新規な無機・有機ハイブリッドマテリアルの開発・発展に取り組んだ。一般に無機化合物は、合理的な合成が困難であるため、有機化合物と複合化させることによって新規な機能を発現させることができる。最近、我々は、MCがサイズのフィットするポル

フィリンを水素結合によって包接できることを明らかにした(図1)。MCがその空孔にポルフィリンを包接しているハイブリッド構造を、超高真空STMにより直接観察することに成功した。この発見は、極めて新規性が高く、全く独創的な研究成果である。本課題では、これまでほとんど明らかになっていないMCの基本的な化学的性質や物理化学的性質を明らかにし、さらに機能性分子との複合化による新規ハイブリッドマテリアルの開発を行った。マテリアルの機能(光触媒、化学触媒、磁性材料、顔料、生理活性、非線形光学機能など)として、MCは代表的な無機多孔性物質であるゼオライトやメソポーラスシリカなどに見ることができないユニークな機能を示すことが期待される。MCは、次世代の触媒および機能材料の発展において、大きな役割を果たす化合物として注目されるであろう。

## 2. 研究経過

本課題では、(1) MC の基礎的な電子的性質の調査と応用、(2) MC/Porphyrin ナノコンポジットの不斉認識試薬としての応用、(3) MC と  $\pi$  共役分子ワイヤーによる無機・有機ロタキサンの開発、を軸に研究を進めてきた。これまでに、以下のような非常に興味深い研究成果が得られた。

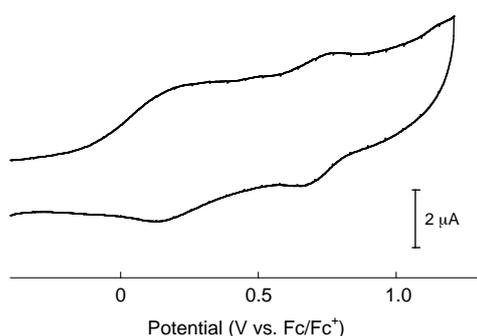


図 2. MC のサイクリックボルタモグラム

### 2-1. MCのレドックス活性を利用したCT錯体の構築

MCの詳細な電気化学的性質を調査したところ、MCはレドックス活性な化合物であり、電子ドナー性を示すことが明らかになった(図2)。そこで、MCに電子アクセプター性の化合物(テトラシアノキノジメタン)や金属イオン[Cu(II), Ag(I), Au(III)など]を添加したところ、MCはそれらと電荷移動(CT)錯体を形成することが明らかになった。このような性質をMC/Porphyrinナノコンポジットに応用し、ホストゲスト間でのCT錯体

の形成が可能になれば、ポルフィリンが関わる様々な電子移動反応に応用できるようになると考えられる。

### 2-2. MCを用いたキラルセンシング

MC/Porphyrinナノコンポジットにおいて、ポルフィリンは最大三枚まで収容されてH-会合状態となる。このようなナノコンポジットにアミノ酸メチルエステル塩酸塩を添加するとポルフィリン部位からCDスペクトルが得られることが明らかになった(図3)。それらの塩は、包接されているポルフィリンを解離させることなくMCと静電的に相互作用することができることがわかった。したがって、このポルフィリンから誘起されたCDスペクトルは、立体反発によるポルフィリンアレーのねじれによるものと考えられる。

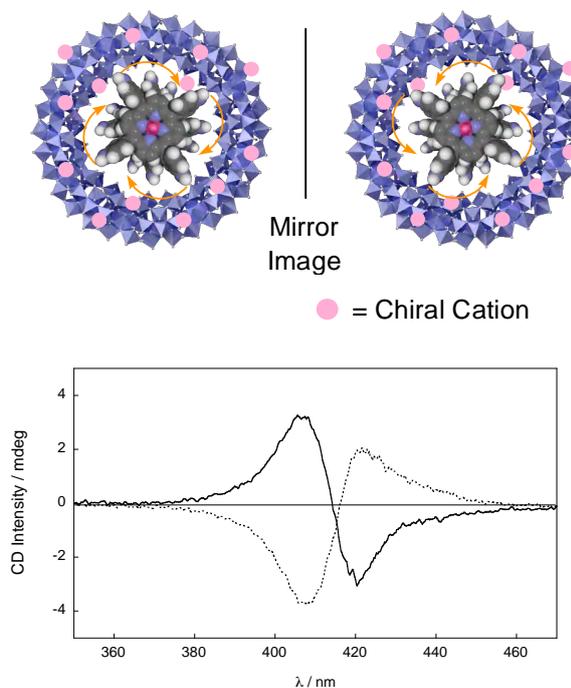


図 3. MC/Porphyrin/Chiral Ammonium 塩による CD スペクトル

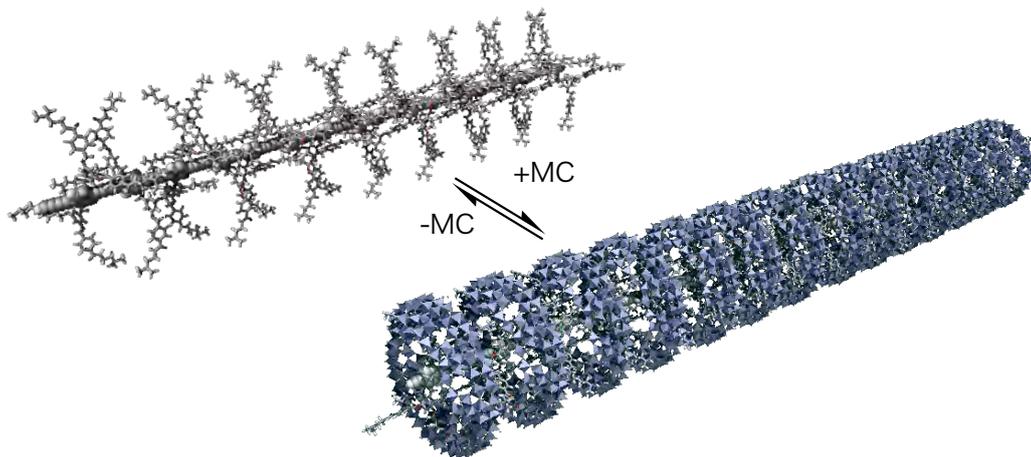


図 4. MC と分子ワイヤーによる無機/有機ポリロタキサン

### 2-3. MC と分子ワイヤーによる無機/有機ポリロタキサン

MC がサイズのフィットするポルフィリンなどの分子と包接型複合体を形成する結果をふまえて、次に MC をサイズのフィットする $\pi$ 共役分子ワイヤーと混合したところ、図4のような無機・有機ロタキサンが形成することを発見した。透過型電子顕微鏡(TEM)、原子間力顕微鏡(AFM)などによる直接観察によってそれらの構造が明らかになった。このようなレドックスアクティブな無機ホスト分子が複数個連なって形成される超分子ロタキサンは、MC 間に強い電子的な相互作用を期待することができるため、今後の分子エレクトロニクス分野において、単分子レベルの導電性ワイヤーとしての応用を期待することができる。

### 3. 研究成果

本研究課題において、モリブデンク

ラウンクラスター(MC)は、酸-塩基の相互作用だけでなく、電荷移動相互作用や静電的相互作用によって様々な有機分子と複合体を形成できることが明らかになった。

### 3. 今後の課題と発展

MC は非常にユニークな光学的性質を持ち、同時にレドックス活性な化合物である。これまでに MC が様々な有機分子と複合化することを見いだしてきたが、それらのユニークな性質を利用した複合体の科学は未開拓となっている。今後それらの機能に着目して研究を進めることによって単分子デバイスなどの構築が可能になると予想できる。

### 4. 発表論文

J. Aimi, A. Tsuda, A. Muranaka, N. Kobayashi, A. Osuka, T. Aida, 投稿中