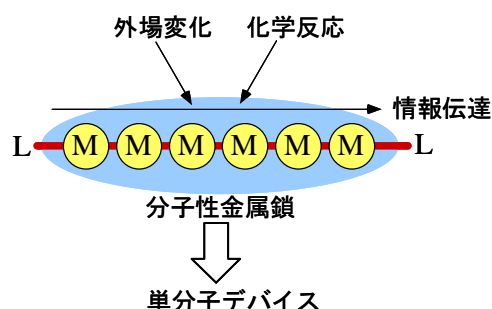


ディビジョン番号	5
ディビジョン名	錯体化学・有機金属化学

大項目	2. 有機金属化学
中項目	2-2. 有機金属クラスター
小項目	2-2-6. 分子性金属鎖の開発

概要（200字以内）

金属原子が金属-金属結合で一次元に連結した分子性金属鎖の開発は単分子デバイスを念頭に置いた重要な目標の一つである。金属鎖に沿った情報伝達と外場応答や化学反応との組み合わせにより多様な機能を付与することができ、また、金属鎖の伸張に伴いメゾスコピックな物理現象を反映した新しい単分子物性の発見にもつながる可能性がある。これまでに数個の金属からなる直鎖状分子がいくつかの研究グループで合成されているが、将来的にさらに伸長された分子の構築が期待される。



現状と最前線

金属原子が一次元に集積した錯体化合物は、伝導性等の電子物性との関わりから古くから多くの研究がなされ、主として単核金属錯体の分子設計と結晶内での配列制御（結晶工学）による固体材料としての開発が行われてきた。これに対し、近年ナノ科学の分野では、一つの分子を一つの電子素子や機能素子とするいわゆる単分子デバイスを開発しようという動きが活発化している。このような概念は物質社会の省エネルギー・高機能化を実現するために不可欠であり、そのような仕組みが高度に発展し組み合わせられたものが生体組織であると考えられる。単分子デバイスを念頭に置いた場合、金属原子が金属-金属結合で一次元に連結した分子、即ち、分子性金属鎖を開発することが重要であり、有機金属錯体化学を基盤とする研究者に課せられた重要な目標の一つである。一次元金属鎖を分子として構築することにより、分子科学による精度の高い設計が可能となるだけでなく、金属鎖の伸張に伴いメゾスコピックな物理現象を反映した新しい単分子物性の発見にもつながる可能性がある。また、金属鎖に沿った情報伝達と外場応答や化学反応との組み合わせにより多様な機能を付与することができ、将来的に様々な分野への広がりが期待できる。

このような背景から、錯体化学や有機金属化学の分野では、1990年代後半より分子性金属鎖の合成を目指す研究が着手され始めた。F. A. Cotton（米国）とS.-M. Peng（中国）の研究グループはそれぞれ独自に、オリゴピリジルアミド（ $[2\text{-py}(\text{N}-2\text{-py})_n]^{n+}$; $n = 1-4$ ）を架橋配位子として用い遷移金属2価イオン（ Cr^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 等）の直鎖状3, 5, 7核金属クラスターを系統的に

合成した。特に、三核及び五核クラスターでは、金属間距離に関する異性化や金属鎖 ($[M_n]^{2n+}$) の酸化還元に関する興味深い現象が見いだされている。また、 Ni^{2+} を用いた場合には最長の9核の直鎖状金属クラスターが得られている。

村橋、黒沢らは1999年に、すべてトランス配置をとるポリエン化合物($Ph(CH)_nPh$)にサンドイッチされた直鎖状パラジウム金属鎖の合成法を見いだした。この手法では、適当な長さの共役ポリエン2分子を鋳型として用い、1当量のPd(I)2核種とn-2当量のPd(0)種を混合するだけでn核の金属鎖を構築することが可能で、実際に、3~7核のパラジウム金属クラスターがこれまでに合成・単離されている。また最近では、鋳型化合物を工夫することにより屈曲したパラジウム鎖を構築することにも成功しており、その発展が大いに期待されている。

真島らはPNO型3座配位子pyphos(6-diphenylphosphino-2-pyridonate)に架橋された6族($M = Cr, Mo$)金属-金属四重結合2核ユニットと10族金属($M^* = Pt, Pd$)との反応により M^*-MM-M^* 型異種金属四核鎖を合成した。また、棚瀬らは3座ホスフィンdpmp(bis(diphenylphosphinomethyl)phenylphosphine)を用い直鎖状白金及び白金-パラジウム六核クラスター($M_2M^*_2M_2$, $M = Pt, M^* = Pt, Pd$)の合成に成功した。これら2つの系では、末端部の金属及びその配位環境の調節が可能であることから、金属鎖のさらなる拡張や基盤上への固定などの展開に期待が持たれる。以上で述べた研究以外にも、4核鎖以下の金属鎖分子に関しては多種多様な研究があり、EMAC(Extended Metal Atom Chain)の概念に基づく今後の飛躍が期待される。

文献: 1) J. F. Berry, "Extended Metal Atom Chains" in Multiple Bonds Between Metal Atoms, 3rd Ed. F. A. Cotton, C. A. Murillo, and R. A. Walton Eds., Springer, New York, 2005. 2) T. Tanase, Bull. Chem. Soc. Jpn., 75, 1407-1422 (2002).

将来予測と方向性

・5年後までに解決・実現が望まれる課題

過去約10年間で直鎖状金属鎖分子の合成に関する萌芽的研究が世界のいくつかのグループで展開されたが、いずれも金属の個数が10個以下のレベルに止まっており、メゾスコピックな単分子物性の実現には至っていない。いずれの系でも、金属鎖の長さは用いる配位子により決定されており、金属鎖伸張には配位子の伸張という有機化学的問題が付随している。このような問題を解決するためには、直鎖状金属ユニットを直接連結して金属鎖を伸長する合成手法の開発が望まれるところである。

・10年後までに解決・実現が望まれる課題

開発された分子性金属鎖を単分子トランジスター等に代表される単分子デバイスに応用するためには、基盤表面やナノギャップに単分子を配向させる技術やその単分子物性を走査トンネル顕微鏡(STM)等で評価するナノ技術の実現が望まれる。

キーワード

分子科学、金属クラスター、一次元金属鎖、金属-金属結合、単分子デバイス

(執筆者: 棚瀬 知明)