

有機色素分子 1 個の遅い互変異性をリアルタイムに記録：

分子メモリ開発に繋がる可能性

1. 発表者： 野地博行（東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻 教授）
池田朋宏（東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻 特任研究員）

2. 発表のポイント：

- ① 有機色素（フタロシアニン）内部で水素原子が位置を変える反応（互変異性化）を光学顕微鏡でリアルタイム観察することに成功した。
- ② 孤立したフタロシアニン 1 分子の互変異性化の頻度は数秒に 1 回で結晶中の頻度より 10 万倍低いことを明らかにした。
- ③ フタロシアニンは、「1 分子に 2 状態が存在し、それらを区別できる」条件を満たすため、分子 1 個が 1 ビットのメモリ機能を持つ「分子メモリ」になりえる。

3. 発表概要：

フタロシアニンはその特徴的な構造によって発色・蛍光特性を示すことから塗料や記録メディアとして汎用され、最近では発光材料としても注目されている人工合成分子である。フタロシアニンは直径が 1 ナノメートル（10 億分の 1 メートル）と小さく、四角い板状の形をしており、その一種である H_2Pc は、内部の水素の位置の移動による“互変異性化”という（図 1、注 1）反応を示す。これまで H_2Pc の互変異性化は、室温、結晶中では 1 秒間に 10 万回という高い頻度で起こることが実験で証明されていた。他方、孤立した H_2Pc のコンピューターシミュレーションでは、互変異性化が非常に遅いと予測されていたが、実験的に証明されたことはなかった。

東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻の池田朋宏特任研究員、野地博行教授は、自然科学研究機構岡崎統合バイオサイエンスセンターの飯野亮太教授（2014 年 5 月まで、東京大学大学院工学系研究科 准教授）と共に、今回、孤立した一つの H_2Pc 分子の互変異性化の速度を計測することに成功し、その速度が理論計算の予測と一致して数秒に 1 回と非常に遅いことを明らかにした。

確認された遅い互変異性化は、分子メモリや分子スイッチを実現する上で必要な条件「1 分子に 2 状態が存在し、それらを区別できる」を満たしている。今後、化学修飾で互変異性化をさらに遅くし、電圧や光などの外部刺激で任意のタイミングで互変異性化させる方法を開発することができれば、分子 1 個が 1 ビットのメモリとして働く「分子メモリ」を作れる可能性も高まる。 H_2Pc を基板上に密に並べることによって、将来的に 1 平方センチメートルあたり 13 テラバイトの記録能力を持つ高機能な材料も実現できる可能性が期待される。

なお、本研究の成果はその重要性が認められ、*Chemical Communications* 誌の表紙に採用された。

4. 発表内容：

①研究の背景・先行研究における問題点

フタロシアニン是有機色素分子であり、その特徴的な構造によってさまざまな物理化学的性質（色、導電性、蛍光発光性など）を示すため、塗料や記録メディアに汎用され、最近では有機半導を用いる発光材料の一部として注目されている。フタロシアニンは直径 1 nm（ナノメートル）、厚さ 0.35 nm の四角い板状の分子である（図 1）。特に、フタロシアニン類の中で中央部に二つの水素原子が配置されたフタロシアニン（H₂Pc）は、その水素の移動によって 2 つの状態を行き来する“互変異性化”（図 1、注 1）を示す。分子中央の水素原子のペアの配置が 90° 変化するこの互変異性化は、結晶中の H₂Pc では室温で 1 秒間に 10 万回という高い頻度で起こることが実験的に証明されていた。他方、孤立した一つの H₂Pc 分子のコンピュータシミュレーションでは、数秒もの間 1 つの状態に留まることが予測されていたが、実験的な証明はなされていなかった。分子レベルのメモリやスイッチの開発には、「1 分子に 2 状態が存在しそれらを区別できる」という条件を満たすことが必要であり、遅い互変異性化が証明できれば、H₂Pc は分子メモリの候補になりえる。

②研究手法と結果

東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻の池田朋宏 特任研究員、飯野亮太 准教授、野地博行 教授は、孤立した一つの H₂Pc 分子で起こる互変異性化のリアルタイム観察に成功した。具体的には、H₂Pc 分子を極めて疎に（10 平方マイクロメートル [1 千万 nm²] に 1 分子 [直径 1nm] 程度）ガラス基板に吸着させ「1 分子蛍光イメージング（注 2）」を行った（図 2）。一般的な 1 分子蛍光イメージングでは、一つの蛍光分子の発光を“輝点”として画像化するが、本実験では、「デフォーカス 1 分子蛍光イメージング（注 3）」という手法を採用した。この手法により、H₂Pc の蛍光発光を“ダブルローブ模様”（図 2）として取得した。このダブルローブ模様は H₂Pc の水素原子が並ぶ方向を反映する。観察の結果、空气中・室温という条件で記録した H₂Pc のダブルローブ模様は、互変異性化に対応する 90° の角度幅での変化をみせた（図 2）。さらにその変化の頻度は、平均 2.3 秒に 1 回と非常に遅いことが明らかとなった。この時間スケールは、先述した量子化学計算結果の値をとよく一致していた。本研究は、孤立した一つの H₂Pc 分子の互変異性化は非常に遅いことを実験的に証明し、一つの H₂Pc 分子がもつ 2 つの状態を区別して検出することに成功した。

③今後の予定

1 分子がもつ 2 つの状態を区別して検出できることは、分子メモリや分子スイッチを構築する上での必要条件である。H₂Pc は 1nm の小さな分子であることに加え、その互変異性化は構造変化や体積変化を伴わないため、平面上に高密度に配置しても機能できる。今後、化学的修飾で異性化をさらに遅くし、加えて外部刺激でスイッチする手法を開発できれば、分子 1 個が 1 ビットのメモリ機能を持つ高度な集積化材料を作製できる可能性が高まる。

なお、本研究の成果はその重要性が認められ、Chemical Communications 誌の表紙に採用された。

5. 発表雑誌：

雑誌名：「Chemical Communications」（2014 年 5 月 20 日付）

論文タイトル：Real-Time Fluorescence Visualization of Slow Tautomerization of Single Free-Base Phthalocyanines under Ambient Conditions

著者：Tomohiro Ikeda, Ryota Iino, and Hiroyuki Noji.

DOI 番号：10.1039/C4CC02574A

アブストラクト URL : <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/cc/c4cc02574a#!divAbstract>

6. 問い合わせ先:

東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻 特任研究員 池田朋宏

7. 用語解説

注1: 互変異性化

化学反応の一種で、一つの分子内の原子群の一部が転位することで元とは異なる形の分子（異性体）を与える反応。特に水素原子の転位によるものをプロトン互変異性化という。

注2: 1分子蛍光イメージング

レーザーを励起光として1分子からの微弱蛍光を高感度カメラで画像化する光学顕微鏡法。

注3: デフォーカス1分子蛍光イメージング (defocused wide-field fluorescence imaging)

1分子蛍光イメージングで、顕微鏡の対物レンズの焦点面を対象物から1ミクロン程度ずらすことで達成される。1分子のぼけた像を得ることができる。ぼけた像の形状に「蛍光分子の向き」や「蛍光の偏光の向き」の情報が反映される。

8. 添付資料:

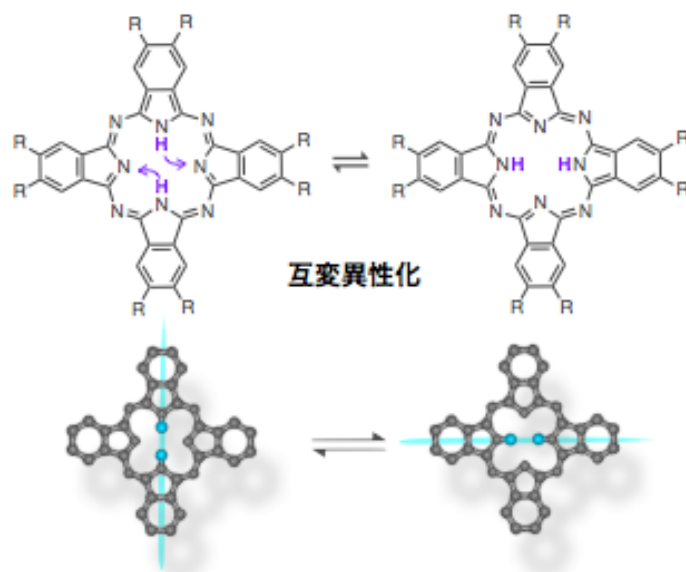


図1. フタロシアニンの化学構造とその互変異性化

(上段) 化学構造式による表現 (下段) 異方性の変化のイメージ

この互変異性化前後で分子自身は回転していない

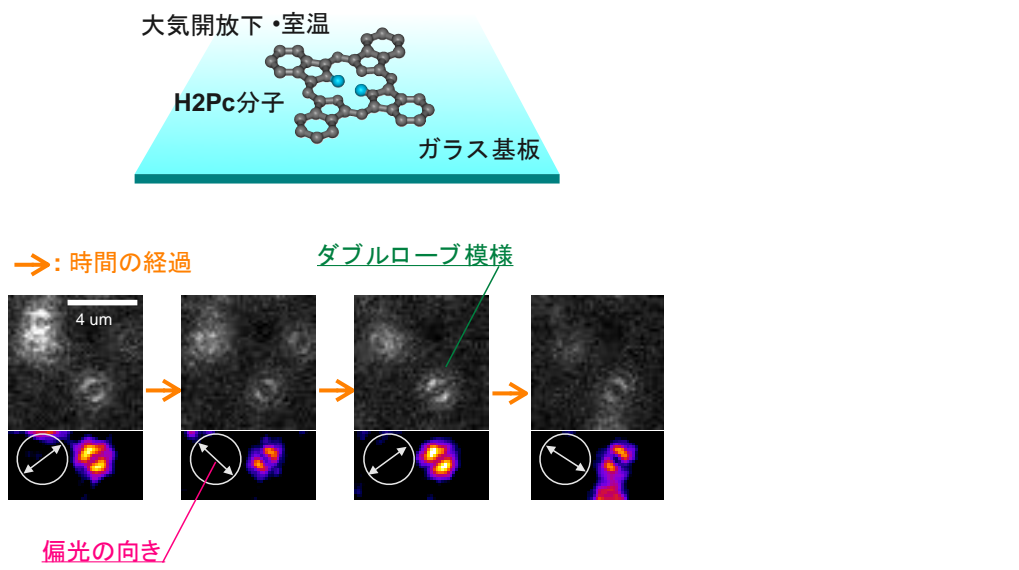


図2. フタロシアニンのデフォーカス1分子蛍光イメージング
 (上段) ガラス基板上の孤立分子のイメージ (下段) 光学顕微鏡観察の結果