

表面超分子化学の確立と単一分子デバイスへの応用

大月 穰

1. 表面超分子化学

共有結合を超えた化学である超分子化学が大きく発展し、プログラムされた分子間相互作用による自己組織化によって、さまざまな分子組織体を作製できるようになってきた。単独の分子では得られない機能を分子組織体に導入することで、最小の機能単位である分子を構成要素とする分子デバイスの実現の可能性も見えてきた [1]。これまでの超分子化学は、溶液中あるいは結晶中での組織構造が主たる研究対象であるが、外部素子との接続などの問題を解決し、分子デバイスを実現に近づけるには、固体表面上に分子組織体を構築することが重要な一歩となる。しかし、表面における超分子化学は未開拓な分野である。本研究では、表面における分子の自己組織化を対象とした2次元の表面超分子化学 [2] を開拓、確立し、表面分子組織体の単一分子デバイスへの応用を検討する。

2. 表面分子組織体の作製とその分子レベル構造解析

本年度の主な成果は、(1) ダブルデッカーポルフィリン誘導体が基板上に規則的な配列を形成することを明らかにし、分子の回転を直接観察できる可能性を示したこと [9]、(2) 非平面性の錯体でも、長鎖アルキル基を導入することにより基板上に規則的な配列を形成することを見だし、その構造を明らかにしたこと [7]、(3) 三脚状の分子が基板上に規則的に配列することを見出したこと [10]、(4) 水素結合性クラウンエーテル誘導体が基板上で様々な形態をとることを明らかにしたこと [8]、(5) 基板上に配列した亜鉛ポルフィリンへの可逆的な軸配位相互作用を STM で観察できることを示し、さらに、アゾベンゼン誘導体の軸配位子のシス体とトランス体を STM によって区別可能であることを明らかにしたことなどである。このうち一部を紹介する。

ダブルデッカーポルフィリン： アルキル鎖 (C22) を4本もつポルフィリンを一方の環として含むセリウムダブルデッカーポルフィリン誘導体をいくつか合成した。これらの分子は固液界面において、基板上に整然と配列することが STM 観察によって明らかとなった。特に我々が注目したのは、ダブルデッカーポルフィリン類は、金属イオンを中心として2枚の環が回転できることから、分子の回転を直接可視化できる可能性である。特に、化合物 **1** は、基板に配列したときに上側になるポルフィリン環を細長い形にしてあり、基板上での分子の向きがわかるように設計してある。**1** とフリーベースポルフィリンの混合溶液の固液界面の STM 像を図1に示す。明るく見えるのが **1**、暗く見えるのがフリーベースポルフィリンである。ここで面白いのは、「{」で示した場所のように **1** が連続して並んでいるところでは分子像が楕円形に見え、「→」で示した分子のように両脇をフリーベースポルフィリンによって挟まれている **1** の分子像は丸く見えることである。このような像の違いは、ダブルデッカーが連続して並んでいるところでは、十分なスペースがなく回転できないが、フリーベースに挟まれた分子は回転できると考えようまく説明できる。よりはっきりと分子の回転の可視化ができるような新しい分子を設計、合成している。

八面体錯体： ポルフィリンのような平面分子と違って、八面体錯体を表面に固定化、配列化する方法は確立されていない。我々は、アルキル鎖をイリジウムトリスフェニルピリジンに導入することによってこの錯体を基板表面に規則的に配列させ、その構造を明らかにすることに成功した。用いた分子は錯体 **2** であり、長鎖アルキル基をフェイシャル位に3本もつ。このアルキル鎖が基板に吸着することにより安定な2次元配列規則構造を形成する。この分子は固液界面でも固気界面でも同様の配

列を形成する。溶媒滴下法によって固気界面に形成するナノメートルスケールの規則構造「ナノスリップ」は、温度でアニールすることにより、規則性がマイクロメートル領域まで広がった「マイクロスリップ」に成長することが明らかになった。

可逆的な金属ポルフィリンへの軸配位： 基板に平行に配列した金属ポルフィリンへの軸配位を利用すれば、基板に垂直に配位子を立てることができるだろう。この方法は、基板表面に分子レベルで構造が規定された3次元組織体を作製する有力な手法となると考えられる。ところで、亜鉛ポルフィリンの軸配位は可逆、置換活性であり、このような軸配位子がSTMでどのように観察されるかは、これまで知られていなかった。われわれは、置換活性な場合でも、固液界面において、軸配位子の有無がSTMによって容易に区別できることを見いだした。さらに、アゾベンゼン誘導体の軸配位子を用いて、そのシス体とトランス体の区別が可能であることを明らかにした。

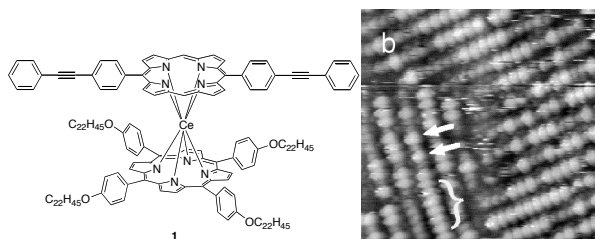


図1 セリウムダブルデッカーポルフィリン1とフリーベースポルフィリンとの混合配列 ($50 \times 50 \text{ nm}^2$).

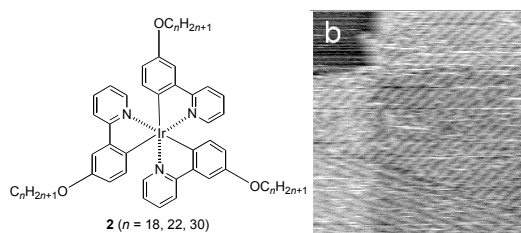


図2 アルキル化イリジウム錯体とマイクロスリップ ($100 \times 100 \text{ nm}^2$).

研究業績

1. J. Otsuki "Redox and Light Responsive Molecular Switches for Energy and Electron Transfer Processes" in *Bottom-Up Nanofabrication: Supramolecules, Self-Assemblies, and Organized Films*, Ed. K. Ariga, H. S. Nalwa, American Scientific Publishers, CA, USA, in press.
2. J. Otsuki "Molecular Nanoarchitectures on Graphite" in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, 2nd Edition, Ed. H. S. Nalwa, American Scientific Publishers, CA, USA, in press.
3. J. Otsuki, K. Suwa, K. K. Sarker, C. Sinha "Photoisomerization and Thermal Isomerization of Arylazoimidazoles" *J. Phys. Chem. A*, in press.
4. J. Otsuki, I. Kurihara, A. Imai, Y. Hamada, N. Omokawa 6,6'-Azobis(2,2'-bipyridine) and Its Dinuclear Ruthenium Complex: A Comparative Study with Positional Isomers" *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, in press.
5. K. K. Sarker, B. G. Chand, K. Suwa, J. Cheng, T.-H. Lu, J. Otsuki, C. Sinha "Structural Studies and Photochromism of Mercury(II)-Iodo Complexes of Arylazoimidazoles" *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*(3), 670–680.
6. X. Chen, Y. Okamoto, T. Yano, J. Otsuki "Direct Enantiomeric Separations of Tris(2-phenylpyridine) Iridium (III) Complexes on Polysaccharide Derivative-based Chiral Stationary Phases" *J. Sep. Sci.*, in press.
7. J. Otsuki, T. Tokimoto, Y. Noda, T. Yano, T. Hasegawa, X. Chen, Y. Okamoto "Ordered Arrays of Organometallic Iridium Complexes with Long Alkyl Chains on Graphite" *Chem. Eur. J.*, in press.
8. J. Otsuki, Y. Okabe, S. Eitaki, Y. Sei, K. Yamaguchi "Supramolecular Fibers and Microbelts from a Phthalhydrazide Derivative of Crown Ether with Alkyl Chains" *Chem. Lett.*, **2006**, *35*(11), 1256–1257.
9. J. Otsuki, S. Kawaguchi, T. Yamakawa, M. Asakawa, K. Miyake "Arrays of Double-Decker Porphyrins on Highly-Oriented Pyrolytic Graphite" *Langmuir*, **2006**, *22*(13), 5708–5715.
10. J. Otsuki, S. Shimizu, M. Fumino "Self-Assembled Two-Dimensional Ordered Arrays of Tripod Type Molecules with Long Alkyl Chains" *Langmuir*, **2006**, *22*(14), 6056–6059.
11. A. Itoh, H. Sato, Y. Adachi, J. Otsuki, A. Tsukamoto "FeCuPt Grains Fabricated on SiO₂ Substrates Having Self-Organized Nano-Pores" *J. Magn. Soc. Jpn.*, **2006**, *30*(6-2), 620–623.