

---

フォトクロミック分子アレイの作製と光異性化の単一分子測定

---

16510090

平成16年度～平成17年度科学研究費補助金  
(基盤研究(C)) 研究成果報告書

平成18年5月

研究代表者 大月 穰  
日本大学工学部助教授

## <はしがき>

本研究「フォトクロミック分子アレイの作製と光異性化の単一分子測定」は、平成16年度から平成17年度までの2年間にわたって、独立行政法人日本学術振興会科学研究費補助金、基盤研究(C)の補助を受けておこなわれた研究である。

## 研究組織

研究代表者： 大月 穰 (日本大学理工学部助教授)

## 交付決定額 (配分額) (金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成16年度	2,800,000	0	2,800,000
平成17年度	1,100,000	0	1,100,000
総計	3,900,000	0	3,900,000

## 研究発表

### (1) 学会誌等

1. J. Otsuki, S. Kawaguchi, T. Yamakawa, M. Asakawa, K. Miyake  
"Arrays of Double-Decker Porphyrins on Highly-Oriented Pyrolytic Graphite"  
*Langmuir*, in press.
2. J. Otsuki, S. Shimizu, M. Fumino  
"Self-Assembled Two-Dimensional Ordered Arrays of Tripod Type Molecules with Long Alkyl Chains"  
*Langmuir*, in press.
3. J. Otsuki, E. Nagamine, T. Kondo, K. Iwasaki, M. Asakawa, K. Miyake  
"Surface Patterning with Two-Dimensional Porphyrin Supramolecular Arrays"  
*J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127* (29), 10400–10405.
4. J. Otsuki, T. Narita, K. Tsutsumida, M. Takatsuki, M. Kaneko  
"Modular Approach toward Supramolecular Functional Assemblies: Characterization of Donor–Spacer–Acceptor Ternary Complexes"  
*J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109* (27), 6128–6134.
5. J. Otsuki, K. Suwa, K. Narutaki, C. Sinha, I. Yoshikawa, K. Araki  
"Photochromism of 2-(Phenylazo)imidazoles"  
*J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109* (27), 8064–8069.
6. J. Otsuki, Y. Kato, T. Sasahara, K. Iwasaki, A. Yasuda  
"Modular Approach toward Supramolecular Functional Assemblies: Remote Control of Fluorescence"  
*Chem. Lett.*, **2005**, *34* (12), 1684–1685.

7. J. Otsuki, K. Narutaki  
"Photochromism of Phenylazopyridines and Its Application to the Fluorescence Modulation of Zinc-Porphyrins"  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2004**, 77 (8), 1537–1544.
8. J. Otsuki, K. Iwasaki, Y. Nakano, M. Itou, Y. Araki, O. Ito  
"Supramolecular Porphyrin Assemblies through Amidinium–Carboxylate Salt Bridges and Fast Intra-ensemble Excited Energy Transfer"  
*Chem. Eur. J.*, **2004**, 10 (14), 3461–3466.
9. J. Otsuki, K. Narutaki, J. M. Bakke  
"Light-Triggered Luminescence Modulation Using Labile Axial Coordination to Zinc-Porphyrin"  
*Chem. Lett.*, **2004**, 33 (3), 356–357.
10. J. Otsuki, A. Suka, K. Yamazaki, H. Abe, Y. Araki, O. Ito  
"Photocontrol of Electron Transfer from Zn-Porphyrin to an Axially Bound Stilbazole–Pyromellitic Diimide Conjugate"  
*Chem. Commun.*, **2004**, (11), 1290–1291.

## (2) 口頭発表

- 発表予定 セルフコンピューティング分子論理ゲート  
第1回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 2006年5月29, 30日, エポカルつくば, つくば  
海東淳子, 大月穰
- 発表予定 長鎖アルキル基をもつポルフィリンを用いたセリウムダブルデッカー錯体アレイのSTM観察  
第1回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 2006年5月29, 30日, エポカルつくば, つくば  
山川俊尚, 川口智, 松田紘佳, 大月穰, 浅川真澄, 三宅晃司
1. Low Voltage Operation of Organic CMOS Inverter Circuit with Double-Gate Structure  
2006 MRS Spring Meeting, April 17–April 21, San Francisco, CA, USA, M10.59.  
H. Kazuki, T. Sekitani, Y. Shimada, J. Otsuki, M. Takamiya, T. Sakurai, T. Someya
  2. ダブルゲート構造を用いた有機 CMOS インバータ回路の低電圧駆動  
2006年(平成18年)春季第53回応用物理学関係連合講演会, 2006年3月22日–26日, 武蔵工業大学, 東京  
比津和樹, 関谷毅, 島田よう子, 大月穰, 高宮真, 桜井貴康, 染谷隆夫
  3. 新規イリジウムヒドロキシフェニルピリジン錯体の合成, 物性および結晶構造解析  
第86回日本化学会春季年会, 2006年3月27日–30日, 日本大学, 船橋, 1F1-51.  
山際壮一, 大月穰, 吉川功, 荒木孝二
  4. ジアリルエテンのチオクト酸エステル誘導体の合成と金ナノ粒子との積層膜  
第86回日本化学会春季年会, 2006年3月27日–30日, 日本大学, 船橋, 2PB-057.  
桑田孝幸, 大月穰
  5. イリジウム錯体誘導体の高配向性薄膜のAFMおよびSTM観察  
第86回日本化学会春季年会, 2006年3月27日–30日, 日本大学, 船橋, 3F6-14.  
野田祐樹, 矢野智弘, 大月穰
  6. テルピリジンジスルフィドを用いた金微粒子の作製

- 第 86 回日本化学会春季年会, 2006 年 3 月 27 日-30 日, 日本大学, 船橋, 1PC-054.  
高橋恭平, 大月穰
7. 長鎖アルキル基をもつポルフィリンを用いたセリウムダブルデッカー錯体アレイの STM 観察  
第 86 回日本化学会春季年会, 2006 年 3 月 27 日-30 日, 日本大学, 船橋, 3F6-13.  
川口智, 大月穰, 浅川真澄, 三宅晃司
8. ポルフィリン錯体に軸配位したフォトクロミック分子アレイの STM 観察  
第 86 回日本化学会春季年会, 2006 年 3 月 27 日-30 日, 日本大学, 船橋, 3F6-12.  
田口俊晴, 大月穰, 浅川真澄, 池田太一, 三宅晃司
9. 新規液晶性クラウンエーテル誘導体の自己組織化による超分子ファイバー形成  
第 86 回日本化学会春季年会, 2006 年 3 月 27 日-30 日, 日本大学, 船橋, 1F5-24.  
岡部祐輔, 大月穰
10. Low Voltage Operation of Organic CMOS Inverter Circuit with Double-Gate Structure  
2006 MRS Spring Meeting, April 17-April 21, San Francisco, CA, USA.  
H. Kazuki, T. Sekitani, Y. Shimada, J. Otsuki, M. Takamiya, T. Sakurai, T. Someya
11. 単一分子デバイスへの応用を目的としたイリジウム錯体の合成と STM 観察  
第 85 回日本化学会春季年会, 2005 年 3 月 26 日-29 日, 神奈川大学. 1D3-43.  
矢野智広, 大月穰, 坂口浩司
12. フェニルアゾイミダゾール誘導体のフォトクロミズム  
第 85 回日本化学会春季年会, 2005 年 3 月 26 日-29 日, 神奈川大学. 2H7-48.  
諏訪和也, 鳴滝紘一, SINHA Chittaranjan, 大月穰
13. ロジウムポルフィリンに軸配位したジアリルエテン誘導体アレイの STM 観察  
第 85 回日本化学会春季年会, 2005 年 3 月 26 日-29 日, 神奈川大学. 1D3-42.  
田口俊晴, 大月穰, 浅川真澄, 池田太一, 三宅晃司, BRANDA Neil
14. 単一分子スイッチとしてのアゾベンゼン誘導体の合成と STM 測定  
第 85 回日本化学会春季年会, 2005 年 3 月 26 日-29 日, 神奈川大学. 1D3-41.  
文野瑞穂, 三宅晃司, 池田太一, 浅川真澄, 大月穰,
15. 酸化還元に応答する Ru/Os 四核錯体の特性  
第 85 回日本化学会春季年会, 2005 年 3 月 26 日-29 日, 神奈川大学. 3C7-11.  
今井新, 大月穰, 赤坂哲郎, 吉川功, 荒木孝二, 末延知義, 福住俊一
16. 6,6'-アゾビスピリジンルテニウム錯体の合成と特性  
第 85 回日本化学会春季年会, 2005 年 3 月 26 日-29 日, 神奈川大学. 3C7-10.  
栗原いずみ, 大月穰
17. 電子移動システムへのモジュールからのアプローチ: ドナー/スパーサー/アクセプター三分子錯体  
第 85 回日本化学会春季年会, 2005 年 3 月 26 日-29 日, 神奈川大学. 3G7-46.  
成田智子, 大月穰
18. アゾポルフィリンの合成  
第 85 回日本化学会春季年会, 2005 年 3 月 26 日-29 日, 神奈川大学. 2PC-096.  
高柳寛子, 大月穰
19. Supramolecular Chemistry on Surface with Porphyrin Building Blocks  
International Symposium: Advances in Supramolecular Chemistry  
July 27-30, 2005, ISIS, ULP, Strasbourg France, Poster 27.

- Joe Otsuki
20. ポリイミドをゲート絶縁膜に用いたフッ素化 NTCDI の電界効果トランジスタ  
2005 年秋季第 66 回応用物理学会学術講演会, 2005 年 9 月 7 日—11 日, 徳島大学,  
11a-R-1.  
比津和樹, 王喜章, 伊庭信吾, 加藤祐作, 関谷毅, 島田よう子, 大月穰, 染谷隆夫
21. Photochromic Switching of Excited States and Related Processes of Zn-Porphyrin  
The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM2005),  
December 15–20, 2005, Honolulu, Hawaii, USA, 1337.  
Kazuya Suwa, Joe Otsuki
22. Redox Responsive Ru/Os Tetranuclear Complex that Works as a Molecular Antenna with  
Switching Function  
The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM2005),  
December 15–20, 2005, Honolulu, Hawaii, USA, 357.  
Arata Imai, Joe Otsuki, Tetsuo Akasaka, Isao Yoshikawa, Koji Araki
23. STM Observation of Monolayer Arrays of Photochromic Molecules on Graphite  
The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM2005),  
December 15–20, 2005, Honolulu, Hawaii, USA, 1345.  
Toshiharu Taguchi, Joe Otsuki, Masumi Asakawa, Taichi Ikeda, Koji Miyake, Neil Branda.
24. Self-Assembling Behavior of a Novel Liquid Crystalline Crown Ether Derivative  
The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM2005),  
December 15–20, 2005, Honolulu, Hawaii, USA, 471.  
Yusuke Okabe, Joe Otsuki
25. ナノスケール自己配列孔を有する SiO<sub>2</sub> 下地上の TbFe<sub>3</sub>Co 薄膜の抗磁力  
第 28 回日本応用磁気学会学術講演会, 2004 年 9 月 21–24 日, 沖縄コンベンション  
センター, 24pF-10.  
伊藤彰義, 塚本新, 青柳雄大, 森崎賢二, 佐藤太亮, 伊藤祐二, 岡部祐輔, 大月穰,  
チーウオンアン

### (3) 出版物

- 発表予定 J. Otsuki  
"Molecular Nanoarchitectures on Graphite"  
in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, 2nd Ed*, Ed. H. S. Nalwa, American  
Scientific Publishers, CA, USA.
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.

## 研究成果

フォトクロミズム分子には、分子ワイヤ中の伝導スイッチや単一分子メモリとして、分子エレクトロニクスの中での役割が期待できる。本研究では、フォトクロミズム分子の高密度アレイの作製技術を確立し、フォトクロミズムによる分子内伝導度変化を単一分子レベルで明らかにし、超高密度メモリのプロトタイプを作製することを目的とした。2年間で以下のことを達成し、フォトクロミズム分子の高密度アレイを得た。単一分子レベルで光応答性を得ることが次の課題となる。

1. フォトクロミズム. 新規フォトクロミズム分子としてフェニルアゾイミダゾールの特性を明らかにした。

2. アレイ作製. 基板状に高密度で規則的な分子、特に軸配位を利用してフォトクロミック分子を配列させることが期待できるポルフィリン化合物のアレイを作製し、その配列構造を分子レベルで明らかにした。

(1) ダブルデッカーポルフィリンのアレイによって、分子の回転についての知見を得た。

(2) 水素結合性ポルフィリンによって、2次元のパターニングができることを明らかにした。

(3) 三脚タイプの分子のアレイを作製した。フォトクロミック化合物の台座となることが期待される。

3. ポルフィリンの組織化. フォトクロミック化合物を導入するための軸配位を中心とした分子組織体を構築し、その機能を明らかにした。

(1) 3分子からなる軸配位性分子集合体を構築し、その電子移動特性を明らかにした。

(2) 分子組織体中での蛍光のリモートコントロールを実現した。

(3) 軸配位子の着脱やフォトクロミック反応による構造変化を利用した蛍光の変調を実現した。

(4) ポルフィリン組織体中で、従来の機構から考えられる速度を超えた高速エネルギー移動を見いだした。

より具体的な内容については、次項以降の発表論文を参照のこと。前掲の研究発表 (1) 学会誌等のリストの中から、1 および 3 から 10 を掲載した。