

材料化へ向けた, 分子スケール素子の集積化法の開発

Development of Integration Methods for Molecular-Scale Devices toward Molecular Material

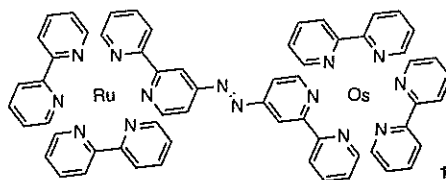
研究代表者 日本大学理工学部物質応用化学科 講師 大月 穰
 Assistant Prof., College of Science & Technology, Nihon Univ.
 Joe OTSUKI

A two-pronged effort was made to construct extended photoelectro-active supramolecular structures aiming at realizing molecular material. One is to apply our molecular switch based on azobipyridine to that based on azoterpipyridine. Some terpyridine ligands containing an azo group and ruthenium complexes therefrom were synthesized. Especially, 4'-azoterpipyridine was obtained, albeit in a low yield, as a potential wiring component. The other is to exploit axial coordination of zinc-porphyrin to make supermolecules. The utility of this interaction was demonstrated by intrasupramolecular electron transfer systems and a supramolecular photoswitch in which emission is switched on/off in response to electrons and protons.

1. 研究目的

近年, 半導体加工技術の進歩によって, 電子回路の微小化が急速に進んだ。しかし, 今後のさらなる微小化への要求に応えるには, 新しい視点からのアプローチが必要であると思われる。分子はその大きさが本質的に小さく, 分子スケールで演算ができれば飛躍的に集積度を増大させられるだけではなく, 分子特有の性質をいかしたデバイスを作ることができるだろう¹⁻³⁾。実際に分子スケールのデバイスがいくつも報告されている。我々もすでに, 外部入力によってスイッチングが可能な分子スイッチを合成し, その動作メカニズムを明らかにしてきた。しかしながら, これらの研究のほとんどは, 溶液中で行われており, 材料としての応用を考えると, これらの分子を集積化しなければならない。

本研究では, 我々の分子スイッチを出発点として, より大きな組織体を得る方法を探索, 開発することを目的とした。我々が以前報告した分子スイッチの一つ1の概念を図1に示す。これは, [金属中心-電子活性配位子-金属中心]というモチーフからなり, 両金属中心間でのコミュニケーション(エネルギー移動)を配位子によってスイッチングするものである。金属イオン-配位子間の結合体, すなわち金属錯体は, 光電子活性ユニットとし



て優れているのみでなく, 配位子に空間的に定まった配置をとらせる「構造ユニット」としても利用できる⁴⁾。電子活性配位子を適切に設計することによって, 金属錯体のより大きな組織体を得られるだろう。そのためにここでは, 幾何学的特性に優れたテルピリジン

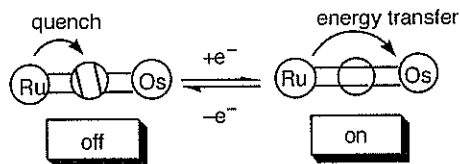


図1 分子スイッチの概念。中心の電子活性配位子の酸化還元状態によって, Ruの励起状態をクエンチするかしないかをコントロールし, RuからOsへのエネルギー移動をスイッチングできる。

系錯体の利用, あるいは亜鉛ポルフィリンの

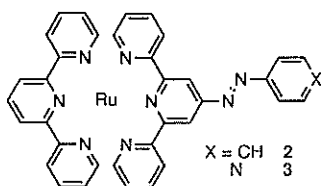
軸配位によって分子組織体を組み立てるとい
う二つの戦略でアプローチした。

2. 研究経過

(1) ルテニウムアゾテルピリジン錯体の合 成

テルピリジンはその幾何学的特性から直線
的な金属錯体を形成する。この特徴を生かせ
ば、図2に示すようなワイヤ型錯体ができる
はずであり、いくつかのテルピリジン配位子
および金属錯体の合成を行った。

まず、テルピリジン系錯体で、ピピリジン
系錯体のように、スイッチング機能が発現す
るかどうか確認するために、電子活性配位子
をもつ Ru 錯体 **2** および **3** の合成を行った。



両者とも、アゾ基を含むテルピリジン配位子
の方が、テルピリジンよりも正の電位で還元
されることがわかった。したがって、アゾテ
ルピリジン配位子を選択的に還元することが
できた。還元するためにより負電位を要する
2 は可逆性に問題があったが、**3** は還元・酸
化を繰り返すことができ、電子スペクトルは
レドックス反応に応じて可逆的に変化した。
したがって、**3** はテルピリジン系でのスイ
ッチング部位に利用可能であることが示唆され
た。

直列にスイッチを配したワイヤ型錯体に用
いる配位子として、アゾテルピリジン **4** を合
成した。4-ニトロテルピリジンを NaBH₄ で還
元すると、4-アミノテルピリジン、**4**、およ
びアゾキシテルピリジン **5** の混合物を与える。
4 と **5** の分離がきわめて困難で、いまのとこ

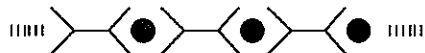
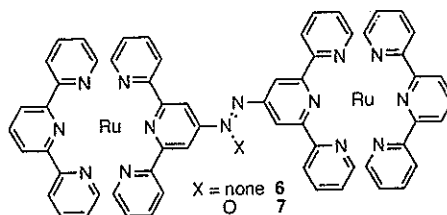
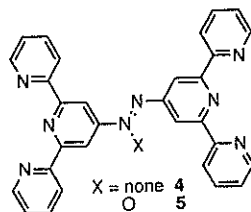


図2 直列に並んだテルピリジン錯体からで
きる分子ワイヤ。

ろ、**4** の単離収率は3%にすぎない。そこで、
4 と **5** の混合物のまま Ru 錯体を形成させ **6**
と **7** の混合物を得た。



(2) 亜鉛ポルフィリン-電子アクセプター 超分子内電子移動¹⁾

もう一つの分子組織化法として、亜鉛ポル
フィリンの軸配位を活用することを考えた。
亜鉛ポルフィリンは配位性のピリジンなどを
可逆的にその軸方向から受け入れ、構造の定
まった会合体を形成する。そこで、電子アク
セプターとピリジンを結合した分子を亜鉛ポ
ルフィリンと溶液中で混ぜると、ポルフィリ
ン-アクセプター組織体が自発的に形成され、
ポルフィリンからアクセプターへ光誘起電子
移動がおこる。この組織体は、両者を混ぜる
だけで形成することから、アクセプター部分
を変えるだけでさまざまな [光吸収部位-電
子アクセプター] 超分子を構築することがで
きる。したがって、一連の電子親和性をもつ
電子アクセプターを用いて電子移動速度を調
べることで、超分子系での分子間相互作用を
経由した電子移動について、これまでほとん
ど例がない系統的な検討が可能であると考え
た。そこで、電子アクセプターとしてさまざ
まな置換基をもつ誘導体が入手可能な芳香族
イミドを用い、電子親和性の異なる一連のピ
リジン-アクセプター結合分子を合成し、亜
鉛ポルフィリンと図3に示すような超分子を
形成させた。そして、亜鉛ポルフィリンの発
光の減少からアクセプターへの超分子内電子
移動速度を求めた。一連のアクセプターを用

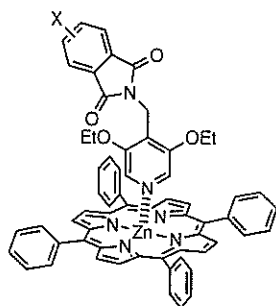


図3 亜鉛ポルフィリン-アクセプター超分子 (X = H, CH₃, NO₂, Cl, F, etc.)

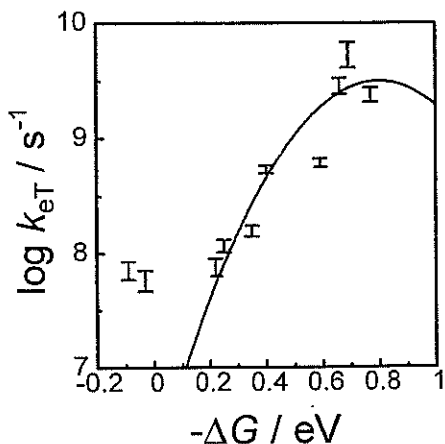


図4 電子移動速度のエネルギーギャップ依存性

いることで、電子移動の駆動力がほとんどないものから大きいものまで、電子移動速度とエネルギーギャップとの関係を系統的に調べることができた(図4)。その結果、電子移動の機構解析に欠かせない電子の相互作用の大きさなどのパラメーターの値が見積もられ、また、望みの電子移動効率を得るためにはどの程度の電子親和力をもつ電子アクセプターを利用すればよいか明らかになった。

(3) 亜鉛ポルフィリン-コントロールユニット超分子スイッチ

スイッチング素子もまた分子の自己組織化を利用して作ることができる。4-フェニルアゾピリジンは、電子移動のエネルギーギャップ則を検討した一連のイミド系電子アクセプターと同じく亜鉛ポルフィリンに配位し、図5中央のような亜鉛ポルフィリンとの構造の定まった超分子を形成し、ほぼ100%の効率で亜鉛ポルフィリンの発光を消光する。ここで、フェニルアゾピリジンを還元するとその消光能が失われ、ポルフィリンからの発光が観察される。再び酸化してフェニルアゾピリジンを元に戻すと、またポルフィリンの発光が消光される(図5の中央および左)。

このスイッチは発光部位と消光部位が可逆的な分子間相互作用によって組み立てられているために、両者をくっつけたり離したりすることによってもスイッチングが可能である。この超分子が存在する溶液にプロトンを加えると、4-フェニルアゾピリジンのピリジン窒素

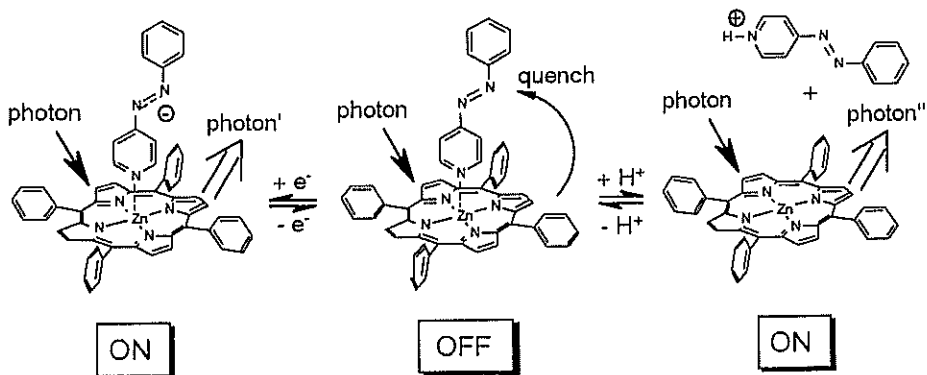


図5 超分子光スイッチ。

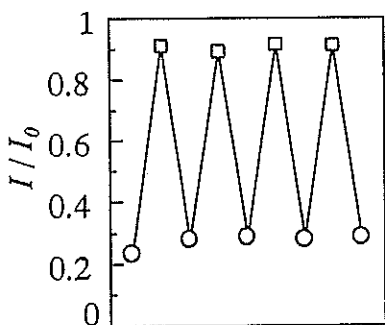


図6 プロトン応答性光スイッチ. 酸 (□), 塩基 (○) を加えたときの発光強度.

がプロトン化され, Zn ポルフィリンに対する配位能を失う. すると, 消光部位が発光部位から離れるために, 大きな発光が観察される. 塩基によってこのプロトンを系外に除くと, 再び消光される (図5中央および右). 図6に示すように, この操作は何回も繰り返すことができ, 可逆的な動作が立証されている.

3. 研究成果

本研究によって, より大きく発展した金属錯体を構築するための基礎ができた. すなわち, 第一に, 幾何学的に優れたテルピリジン系錯体でスイッチができることが示唆され, 低収率ながらアゾテルピリジン4が合成できた. 第二に, ポルフィリンの自己組織化によって得られる超分子系において, 超分子内電子移動のエネルギーギャップ依存性を系統的に明らかにし, また, 超分子の特徴を生かした分子光スイッチを作成した.

4. 今後の課題と発展

今後は, アゾテルピリジン類の高収率合成法を確立し, その金属錯体を作る. 特に, アゾテルピリジンが直線的に並んだスイッチ付き分子ワイヤを実現する. 一方, 軸配位を利用したポルフィリン系では, 光スイッチを発展させたエネルギー移動のスイッチの実現が可能と考えられる. また, 軸配位に加えてそれ以外の分子間相互作用も活用し, 三分子組織体, さらに固体表面上にこれらの分子組織体を固定化することで, 電極などの基板上に

複雑な分子組織体を配列する方法を開発していきたいと考え検討を進めている——分子スケール素子の材料化へ向けて.

5. 発表論文リスト

1. J. Otsuki, "Chemistry for Molecular Devices," *Recent Res. Devel. in Pure & Applied Chem.*, 1998, 2, 427-439.
2. 大月稜, "分子フォトエレクトロニクスをめざす化学," *表面*, 1998, 36, 345-356.
3. 大月稜, 荒木孝二, "生物に学び分子レベルで電子, 光子を操る (Manipulating Electrons and Photons at the Molecular Level, Taking Lessons from Biology)," *生産研究*, 1999, 51, 551-555.
4. 妹尾学, 荒木孝二, 大月稜, *超分子化学*, 東京化学同人, 東京, 1998.
5. J. Otsuki, K. Harada, K. Toyama, Y. Hirose, K. Araki, M. Seno, K. Takatera, T. Watanabe, "Energy Gap Dependence of Electron Transfer Rates in Porphyrin—Imide Supramolecular Assemblies," *Chem. Commun.*, 1998, 1515-1516.
6. J. Otsuki, K. Harada, K. Araki, "Supramolecular Electro- and Photo-switch," *Chem. Lett.*, 1999, 269-270.