

ビルドアップ型配線法による分子デバイス作製法の開発

Development of Fabrication of Molecular Device by Buildup type Molecular Wiring Method

東京大学 寺尾潤

本研究の成否の鍵を握るロタキサン構造を有する被覆型分子は、機能性共役分子に対する環状分子の高度な被覆を実現する分子設計が重要である。寺尾 G は、環状分子である完全メチル化シクロデキストリン (PM α CD) と共役分子が連結した分子が、親水性溶媒中、疎水効果により PM α CD 内部に共役分子を取り込むこと (自己包接) を見出した。この自己包接を利用すると、嵩高いストッパー部位を導入することなく、共役分子を三次元的に被覆することができた。次に、本手法を応用し、中央部に機能性部位と両端にカップリング反応点を有し、2 つの PM α CD が連結した共役分子の自己包接により種々の被覆型機能性超分子を合成した。共役分子同士の接合を可能とするアルキニルやアジド基 (クリック反応点) およびハロゲンやボロン酸 (クロスカップリング反応点) を導入する。有機物特有の物性を発現する機能性部位として、アゾベンゼン・ジアリールエテン・スピロピラン、テトラチアフルバレン・ピレン・ポルフィリン・シクロデキストリン誘導体、遷移金属錯体を導入し、様々な被覆型機能性超分子の合成を行った。次に、共役分子が電極界面に配向性と独立性を保ったまま、接続を可能とする配向制御プラグ分子の合成を行った。一般に、共役分子は高密度に集積すると強い π - π 相互作用により無秩序な凝集を生じ、その配向性・独立性を失う。そこで、共役部位を環状分子で三次元的に被覆すれば、凝集されず、高い配向性と独立性が確保できると共に、高密度集積も可能となるのではないかと考えた。その配向制御プラグ分子は共役分子の片側に金属電極との接合部 A、もう片方にカップリング反応点 R と 1 つの PM α CD が連結した分子の自己包接により合成した。接合部は電極界面の種類とフェルミ準位を考慮し、適切に選択する。電気化学測定により接合密度を、原子間力顕微鏡及び X 線光電子分光により接合状態を、赤外分光により分子配向を、走査型トンネル顕微鏡点接触法により電荷注入効率をそれぞれ評価した (金属電極には S, Se 等、酸化物電極には有機酸)。本測定を様々な電極、接合点、共役骨格を有する配向制御プラグ分子に対して系統的に行う。得られた結果を分子設計にフィードバックし、最適な分子構造を決定し、設計・合成を行った。その他の研究成果として、我々は、BJ 法により電極を可動させ、架橋分子に力学刺激を加え、クロミック特性を有するスピロピラン (SP) の 1 分子伝導特性評価を行った。その結果、整流性を示す I-V カーブから対称な I-V カーブへの変化を観測した。DFT 計算結果から、整流性は SP 体、対称な I-V 特性はメロシヤニン (MC) 由来と示され、力学による 1 分子の異性化に起因する電気伝導性のスイッチに成功した。また、分析化学の究極目標の一つであるアミノ酸の高速識別のため、シクロデキストリンを分子認識部位として有する 1 分子センサを作製し、pH 制御を伴うリアルタイム伝導度測定により 4 つのアミノ酸とそれらのエナンチオマーを、数マイクロ秒以内に区別することに成功した。本手法は 1 分子のタンパク質配列の超高速決定手法として期待される。

【参考文献】

- Shin-ya Takizawa, Takahiro Okuyama, Suguru Yamazaki, Kei-ichi Sato, Hiroshi Masai, Tomohiro Iwai, Shigeru Murata, Jun Terao, *J. Am. Chem. Soc.*, 145, 15049–15053 (2023).
- Takashi Kaneko, Go M. Russell, Yutaro Kawano, Hiroshi Masai, Jun Terao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 62, e202305374 (2023).
- Yuuki Oka, Hiroshi Masai, Jun Terao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 62, e202217002 (2023).