

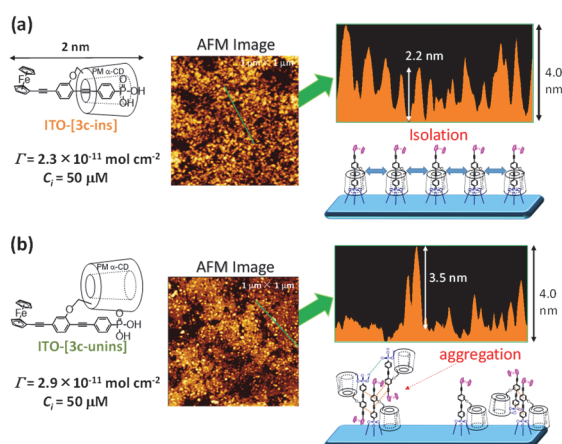


## 酸化物界面に接合可能な被覆型共役分子

東京大学 寺尾 潤

近年、高度に機能化された有機 $\pi$ 共役化合物を無機基板表面に修飾した有機-無機ハイブリッドデバイスが達成されています。しかし、通常は共役部位間の $\pi$ - $\pi$ 相互作用による凝集を回避するために、希薄条件やマトリックスを用いた低密度な修飾が行われており、物性向上のための高密度な分子接合は困難であります。そこで $\pi$ - $\pi$ 相互作用を抑制するために、環状分子である完全メチル化 $\alpha$ -シクロデキストリンに共役分子を貫通させ、ロタキサン構造を構築し、先端部位にフェロセンを有する被覆型接合分子の合成と物性について紹介します。ロタキサン構造は、電子伝達系の共役骨格を熱や他分子といった擾乱から保護する目的で導入しており、自然界から着想を得た設計となっています。加えて、導電部位を三次元的に覆うことで擾乱を防ぐという手法は、金属配線を非導電材料でカバーするコンセプトと類似した設計です。この被覆型接合分子末端には ITO 基板に直立して接合可能な亜リン酸部位を導入しました。包接の効果を観察するため、包接分子と非包接分子のメタノール溶液に浸漬した ITO 基板を原子間力顕微鏡 (AFM) で観察し、垂直方向の高さ測定を行いました (図. 1a)。その結果、非包接体 (図. 1b) は凝集体が確認されたのに対し、包接体は分子間 $\pi$ - $\pi$ 相互作用が抑制され、凝集することなく基板に直立して接合しました。このフェロセン部位を有する被覆型接合分子では、AFM 画像において分子の高さ (約 2 nm) に相当する構造体が観測されました。また被覆型接合分子の浸漬溶液濃度を变化させた際、濃度の増加に従って基板上的接合密度が増大し、被覆効果により単分子性を維持したまま、高密度に界面を共役分子により修飾できることが明らかとなりました。さらに包接体の濃度

が 5000  $\mu\text{M}$  の浸漬の場合、ITO 基板の表面形状が確認出来ないほど高密度に接合可能であることも判明しました。一方、対応する非包接体についても同様の実験を行ったところ、包接体とは異なり、分子が接合していないと考えられる表面が観察され、また、分子の凝集体に相当すると考えられるような高さの構造体も見られました。このような凝集体の形成は、被覆されていない共役鎖間で強い $\pi$ - $\pi$ 相互作用が働くことに起因すると考えられ、単分子性の確保には被覆が重要であるということを示唆する結果が得られました。次に、基板上における分子接合密度を算出するために被覆型接合分子を接合させた ITO 基板に対してサイクリックボルタンメトリー測定を行いました。得られたボルタモグラムからフェロセンに由来する可逆な酸化還元波が確認され、ITO 基板への接合が電気化学的にも確認されました。電位を 50 周掃引してもこのボルタモグラムにほとんど変化はなく、安定なレドックス応答性を有することが明らかとなりました。また、浸漬濃度を变化させた際の分子接合密度の変化についても調査した結果、浸漬濃度の増大に従って接合密度の値が収束していく結果が得られました。



Scheme 1 AFM 2D images of (a) ITO-[insulated molecule] and (b) ITO-[uninsulated molecule], and cross-sectional analysis of images at the intersecting line.