

機能性高分子ワイヤの合成を基軸とする高分子デバイスの作製

東京大学大学院総合文化研究科 教授 寺尾 潤

共役分子は、軽量・安価・フレキシブルな材料であり、特異な導電性、光学特性を有していることから、エレクトロニクス材料として注目を集めている。しかしながら、ランダムに配向した共役部位間のエネルギー移動や電荷移動により、無機材料に比べ導電特性や光学特性が低い。また、共役部位は光や熱、酸素に対する耐久性が低く、特に有機エレクトロニクス分野における分子素子として実用化するには数多くの問題点が存在する。これらを解決する方法の一つとして、合成化学的に共役部位を絶縁物で被覆する研究が活発に行なわれている。その手法として、大別すると共役部位に嵩高い置換基を導入する方法と、環状分子により共役部位を三次元的に被覆する方法がある。本研究では、側鎖修飾法の高い構造規則性と、環状分子被覆法の高い三次元的被覆効果に注目し、両手法の長所を組み合わせた手法として、環状分子と共役部位が結合した連結ロタキサン型被覆法を考案し、単分子性に由来する新機能を発現する共役分子の合成に成功した。

1. 連結型ロタキサン構造を基軸とする単分子性共役分子の新規合成法の開発

分子エレクトロニクス分野における理想的な配線素子として、一義的な物性を発現する単分子性共役分子の創製を目指し、高い電荷輸送特性を兼ね備えた被覆型共役分子の合成を行った。まず、有機溶媒に可溶なメチル化シクロデキストリンを環状分子として用い、これが共役分子に連結した化合物の自己包接、続く伸張固定化反応により、ロタキサン構造を有する被覆型共役分子を合成した。得られた被覆分子を重合し、被覆型分子ワイヤの合成に成功した。この分子ワイヤは、共役鎖間の相互作用が抑制されるため、電荷輸送特性が極めて高く、固体においても高い蛍光性を示した。また、環状分子が主鎖に連結しているため、共役鎖の剛直性が向上し、液晶性を示した。さらに、AFM 測定では、束状となることなく、単一の分子ワイヤとして観測され、単分子性を示した。

2. 高い電荷移動特性を有するジグザグ状被覆型共役高分子の合成

π 共役高分子の電荷輸送特性を高めるため、あえて共役鎖を規則正しく局在化させ、軌道レベルを同程度とし、律速段階である共役鎖内でのホッピング伝導の効率を向上できると考え、共役鎖にメタ接合部位を導入し、ジグザグ状被覆型共役高分子を合成した。分子内電荷移動度測定では、ジグザグ状は対応する直線状高分子と比べてより高い値を示し、さらに共役部位を伸張することで、単一の高分子鎖として最も高い値を示した。

3. 単分子性被覆型分子ワイヤの合成と新規機能の開拓

単分子性を発現する被覆型分子ワイヤを単なる無機物の模倣である配線素子として利用するだけでなく、有機物特有の機能性を付与した新たな分子素子への展開を目指し、被覆型共役分子と種々の機能性分子との共重合により、様々な機能を発現する被覆型分子ワイヤの合成に成功すると共に、金属錯体を含む種々の被覆型メタロワイヤの合成にも成功した。例えば、白金-アセチリド部位を共役鎖内に含有する分子ワイヤでは、高密度被覆により三重項励起状態の失活を抑制することで、常温・固体状態において燐光を発現する高分子の合成に成功した。また、ルテニウム錯体を導入した分子ワイヤは一酸化炭素を高感度にセンシングすると共に、配位結合に基づき自己修復機能を発現した。さらに、共役鎖中にビピリジル基を導入した分子ワイヤを設計・合成し、異なる金属種の配位により蛍光発光色が変化する金属イオンセンサの開発に成功した。さらに、両端にピリジル基を有する被覆型白金アセチリド錯体と Ru ポルフィリンの配位により 2 つの金属錯体を含有

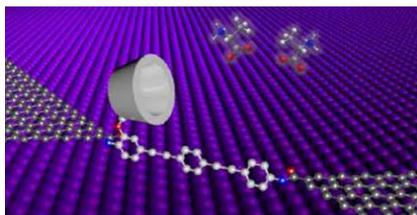
する分子ワイヤを合成した。この分子ワイヤは、興味深いことに、COが低濃度領域では無発光、中濃度領域では濃度に比例した発光を示し、さらに高濃度領域では、濃度に対して一定の発光強度を示すという生体応答に類似した非平衡型の二段階応答変調を示した。この様に、単分子性を発現する機能性分子ワイヤの合成に成功したが、実際の応用を考えると、多段階を経て合成したこれらの高分子をバルク材料として利用することはコスト的に厳しい。そこで現在は本研究で合成した様々な連結ロタキサンユニットを①1分子 ②数分子 ③ごく少量用いる研究展開を試みた。即ち、「1分子」利用では単分子センサ応用、「数分子」としては分子回路における配線素子としての利用、「ごく少量」では高分子の架橋剤として用いた研究を行っている。

4. ごく少量の分子ワイヤを用いる新規機能性材料の開拓

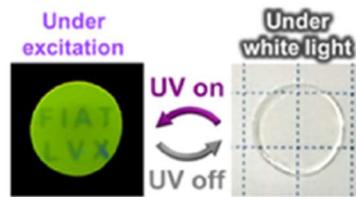
①1分子: 単一分子デバイスについては、ブレークジャンクション法により電極を可動させ、分子接合したスピロピラン分子の牽引・圧縮を分子レベルで行い、構造異性化を伴う伝導性スイッチに成功している。さらに、シクロデキストリンを分子認識部位として有する1分子センサを単層グラフェン電極に分子接合し、リアルタイム伝導度測定により4つのアミノ酸とそれらのエナンチオマーを、数 μ 秒以内に区別することに成功した。

② 数分子: ナノ空間内での合成による分子デバイスの作製を目指し、ナノ電極表面にヘテロ原子を介して反応点を導入し、被覆型配線分子と種々の機能性分子との逐次的なカップリング反応による分子配線を行い、nmスケールの光スイッチデバイスの作製に成功した。本法は、電極表面から被覆分子を逐次的に組み上げる手法であるため、従来法のようにナノ電極と同じ長さの配線分子を合成する必要はなく、また、一挙に大量の分子配線が可能である。さらに、各共役鎖が被覆されているため、共役鎖の直線性・安定性が向上すると共に凝集が抑制され、鎖内の電荷移動のみが起こり、高い導電性が得られる事を実証した。

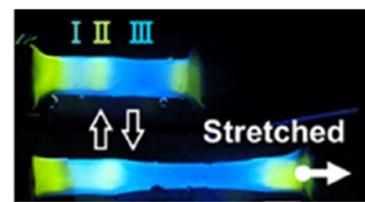
③ ごく少量: 被覆型白金アセチリドが、光に安定でありながらも、酸の添加時には光分解することを発見した。この錯体を架橋剤として高分子ネットワーク中へ導入し、得られる材料は光安定性を示す一方、酸の添加時のみ光加工性を示すゲル材料の開発に成功した。この材料は蛍光を文字列として印字する透かし技術や、材料の破壊度の可視化の実現にも成功した。



1分子キラル認識センサ素子



透かし技術



材料破壊度の可視化

【実用化が期待される分野】

- ・導電性高分子分野 ・半導体高分子分野 ・分子エレクトロニクス分野 ・光加工性材料分野
- ・発光性高分子材料分野 ・光分解性接着分野 ・生分解性高分子分野 ・有機電子材料分野