

ディビジョン番号	5
ディビジョン名	錯体化学・有機金属化学

大項目	1. 錯体化学
中項目	1-5. 機能性金属錯体
小項目	1-5-3. 表面錯体化学

概要（200字以内）

金属錯体は可視光吸収や酸化還元活性であることから、ボトムアップ法による表面システムを構築するために利用する分子ユニットとして最適である。表面に錯体分子を固定する場合には、(a) 表面へのアンカー基による分子の固定、

(b) 分子への機能性の付与、(c) 表面に結合した分子ユニット間を繋ぐ積層化やワイヤリング、などが重要である。表面に錯体を固定する場合の分子配向の制御が電気化学あるいは光電応答などに関する重要である。ナノ機能として単一電子トンネル輸送、分子スイッチやメモリなどの分子エレクトロニクス材料がこれまでに明らかになってきた。さらに、錯体の特徴を活かした表面レドックス触媒やアクチュエーターなどのナノマシンへの応用が考えられる。

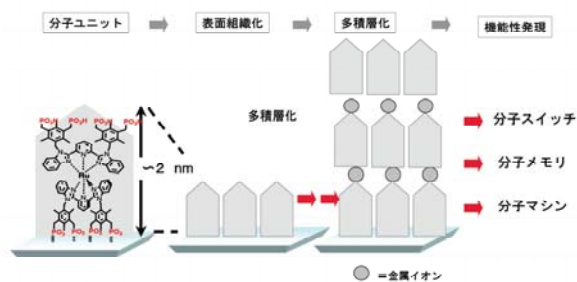


図1 表面錯体化学を用いた機能性発現の概念図

現状と最前線

生物は比較的簡単な分子ユニットを利用して、タンパク質やDNAを作り上げ、それをシステムとして組み上げることで、エネルギー・物質生産や情報処理など能動的な活動ができるシステムを造っている。このような生物に倣ったシステムを人工的な分子でつくることは化学の大きな夢である。エネルギー・物質生産や情報処理を行う場として生物が細胞膜を利用していることを考慮すると、表面・界面場を有効に利用した分子システムの構築が有効であると考えられる。金属錯体それ自身や表面配位子と金属イオンとの錯形成を利用したボトムアップ法による表面システムは、表面で精密に制御されたナノ構造の構築に関して重要と考えられる。我々は2つの研究課題を中心に研究を進めてきた。(1) 表面へのアンカー基による錯体分子の配向制御を考慮した固定： 固体表面に錯体分子を固定する際に多脚型アンカー基を利用することで、分子の配向を制御可能となる。複雑な機能動作を行う分子システムを構築しようとした場合には、単層を多層化して機能の複合化を行う必要がある。このような積層化を行う時に分子ユニットを自在に組み上げられる Layer-by-layer 法は厳密に制御された膜厚や横の長さが得られることが大きなメリットである。多層化を行う場合に、一層目に固定した分子

の配向が二層目以降の分子の並び方に大きく影響を及ぼす。このためにアンカー部位を多脚型として多点で固体基板に吸着させ配向を安定化させることが重要であることを見いだした。

(2) 表面固定した錯体分子への機能性の付与：アンカー基により表面固定されたレドックス活性な金属錯体は、電極表面との間の電子移動により光電変換素子、単一電子トンネル素子、分子の酸化還元を分子への情報の書き込みに利用した分子メモリなどとして利用できることを明らかになってきている。我々はこれまでに、表面に単層固定した錯体系でのプロトン共役電子移動を利用した分子スイッチ系や電位パルスにより情報の書き込みを行ない、光電流として情報を読み込むことができる分子メモリ系を先に述べた四脚型アンカー基をもつルテニウム表面錯体系で見いだしている。また、表面固定した錯体配位子の逐次積層化により多積層膜を構築できることをわかってきた。錯形成を利用していることから結合は強固であり、また金属イオンの種類を変えられることからコンビナトリアル化学の手法が適応でき、機能性を賦与しやすい。特に、電位勾配やエネルギー勾配などを表面に構築する場合には非常に有用である。我々はルテニウムとオスミウム錯体との酸化電位の差に利用した整流効果を見いだしている。また、表面分子1個の動的変化を外部信号により表面分子のマクロな量（流体輸送や機械的動きなど）に変化される系が報告された。これは、筋肉などの動きを真似る分子マシンとしての働きが表面分子のシンクロナイズした動きとして可能であることを示している。表面錯体を利用したボトムアップ法はナノ構造構築のためのキーコンセプトをあたえるだけでなく、将来の新規機能性ナノ材料としても期待される。

【文献】 1) M. Haga, in “*Nano Redox Sites – Nano-Space Control and Its Applications*”, edited by T. Hirao, Chap. 8, Springer, pp141-154 (2006). 2) J. Park, *et al.*, *Nature*, 417, 722 (2002). 3) J. Berna, *et al.*, *Nature Mater*, 4, 704 (2005).

将来予測と方向性

・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

1) 表面の決められた位置に分子あるいは分子集合体を固定化させる方法はトップダウン法で作製されてきた微細加工をボトムアップ法で行うために重要になる。

2) 単電子（あるいはホール）移動と光、磁性などとの複合化した機能を持つ表面錯体系を作製し、その機能を正確に評価する方法論の確立が望まれる。

2) 分子点と分子点を正確に繋ぐナノ分子ワイヤの作製法も実現したい課題である。

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

1) 光合成膜にならった光駆動の表面酸化触媒系の探索とそのエネルギー変換あるいは物質生産への応用はエネルギー・環境問題に寄与するために重要となる。

2) 表面での外部応答による分子運動を制御した表面ナノ機械は重要なターゲットである。

キーワード

表面ナノ金属錯体、ボトムアップ法、表面配向、積層膜、分子エレクトロニクス

(執筆者： 芳賀正明)