

## 「分子の落とし穴」を作り、電極基板の上に サッカーボール分子 C<sub>60</sub> を整列させた！！

国立大学法人東海国立大学機構 名古屋大学大学院理学研究科の田中 健太郎 教授、河野 慎一郎 講師らの研究グループは、同大学大学院工学研究科の尾上 順 教授、中谷 真人 准教授、同大学トランスフォーマティブ生命分子研究所の柳井 毅 教授、齋藤 雅明 助教との共同研究により、サッカーボール分子 C<sub>60</sub><sup>注1)</sup> を電極基板の上に思い通りに整列させることに成功しました。

化学反応などにより C<sub>60</sub> 分子一つ一つに情報を持たせることができれば、C<sub>60</sub> 分子を素子とした全く新しい単分子メモリーや分子デバイスを創り出すことができます。

本研究では、大環状分子という、新たに合成した有機分子でできた「分子の落とし穴」を電極基板上に規則正しく並べ、C<sub>60</sub> 分子が1つずつはまり込むようにしたことで、C<sub>60</sub>分子をナノメートルスケールで精密に整列させることに成功し、C<sub>60</sub>分子を用いた分子デバイスなどの開発における課題を解決しました。 本研究成果は、単分子メモリーや分子デバイス、太陽電池、センサー、ナノ触媒などの多様な応用研究に繋がるものと期待されます。

本研究成果は、2022 年 3 月 22 日付アメリカ化学会「Journal of the American Chemical Society」オンライン版に掲載されました。

本研究は、文部科学省科研費 基盤研究 A「液晶性ナノ空間を用いた新反応場の創出」、新学術領域研究（研究領域提案型）公募研究「大環状化合物の特異的ナノ空間を利用する物質輸送と分離膜構築に関する研究」等の支援のもとで行われたものです。

## 【ポイント】

- ・C<sub>60</sub>分子を単分子メモリーや分子デバイスとして用いるために必要な課題を解決した。
- ・電極基板の上に、大環状分子有機分子薄膜で「分子の落とし穴」を並べた。
- ・それぞれの「分子の落とし穴」にC<sub>60</sub>分子をはめ込むことができた。それにより、電極基板の上にC<sub>60</sub>分子を整列させることができた。

## 【研究背景と内容】

化学反応などにより、サッカーボール分子 C<sub>60</sub> 一つ一つに情報を持たせることができれば、C<sub>60</sub> 分子を素子とした、全く新しい単分子メモリー<sup>注2)</sup> や分子デバイス<sup>注3)</sup> を創り出すことができます。そのためには、それぞれの C<sub>60</sub> 分子にどのような情報を持たせたかが分かるように、電極基板の上で番地を付けられるように C<sub>60</sub> 分子を整列させる必要があります、いくつかの解決すべき課題があります。1つ目は、電極基板の上で C<sub>60</sub> 分子をナノメートルのスケールで思い通りに整列させること、2つ目は、高い温度下や空気中でも、C<sub>60</sub> 分子が動き回らずに整列した構造を保つこと、3つ目は、電極基板と C<sub>60</sub> 分子の間で電子のやりとりができることです。本研究では、大環状分子という新たに合成した有機分子でできた「分子の落とし穴」を、電極基板上に規則正しく並べ、C<sub>60</sub> 分子が一つずつはまり込むようにしたことで、上記の課題を解決しました。

ナノテクノロジーは、分子など、ナノメートルスケールの小さな素子を自在に並べて超機能材料を作り出す技術です。規則正しく並ぶように分子を設計して作ると、自己集合<sup>注4)</sup> により分子が自然に集まり、目的の組織構造に分子集合体が組み上がります。本研究グループが独自に開発した大環状分子<sup>注5)</sup> を、電極基板上で自己集合させることで、分子シート<sup>注6)</sup> を形成し、規則正しく並んだ「分子の落とし穴」が形成すること、また、あらかじめ大環状分子の分子設計に組み込んでおいた分子間相互作用 (CH- $\pi$ 相互作用<sup>注7)</sup>) により、その落とし穴一つ一つに C<sub>60</sub> 分子を補足することに成功しました。C<sub>60</sub> 分子が大環状分子の配列の上できれいに 4 ナノメートルずつの間隔で整列している様子は、走査型トンネル顕微鏡<sup>注8)</sup> を用いて観察することができました (図 1)。規則正しく分子を整列させることは、分子に番地を付けられることになり、個々の C<sub>60</sub> 分子を分子素子として用いた分子デバイスを作る上で重要な要素となります。一方、C<sub>60</sub> 分子は、大環状分子と化学結合により結びついていないので、溶媒や熱により C<sub>60</sub> 分子が溶け出したり、動き回る可能性があります。よって個々の分子に情報を持たせるためには、このような C<sub>60</sub> 分子の拡散を防ぐ必要があります。本研究で開発した大環状分子による落とし穴は、極めて安定に C<sub>60</sub> 分子を補足しているため、200 °C に加熱しても整列構造が維持されました。さらに、超高真空下でも、空気中でも安定に扱うことができます。また、走査型トンネル顕微鏡での観察が可能なことは、下地の電極基板と C<sub>60</sub> 分子の間で電子のやりとりをすることができることを表しており、一分子ごとの選択的な反応へ結びつけることができます。以上より、本研究で見いだした知見をもとに、分子メモリーやセンサー、界面におけるナノ触媒などへの応用展開が期待できます。

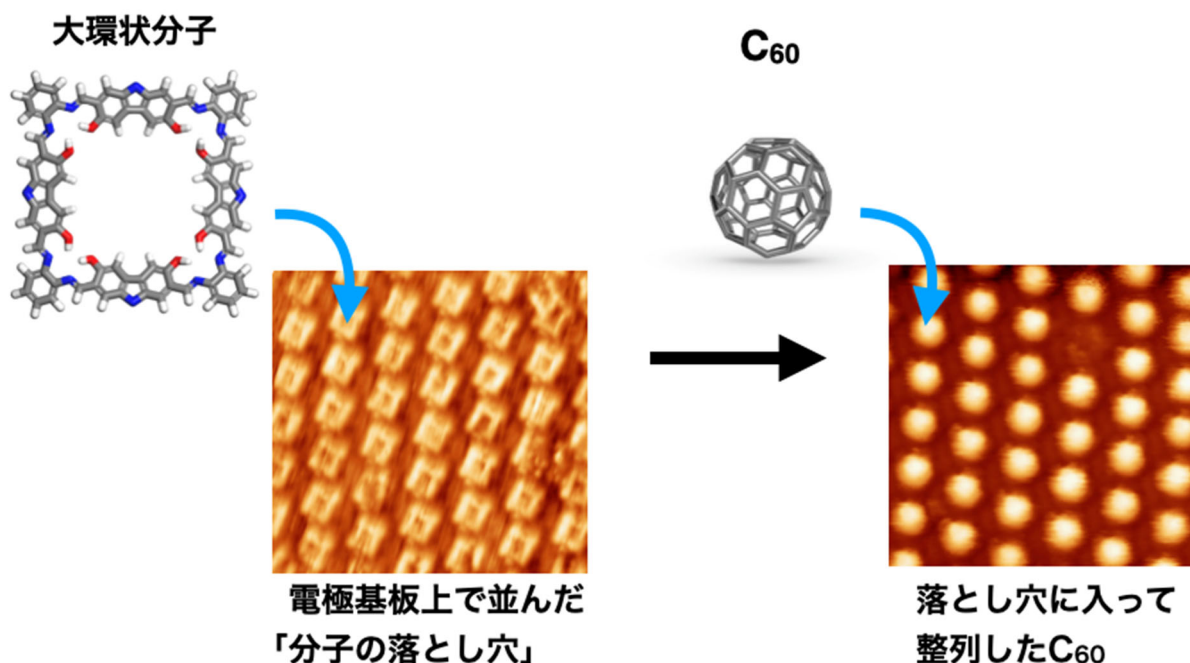


図. 自己集合による「分子の落とし穴」の作製と C<sub>60</sub> 分子の整列化

### 【成果の意義】

本研究では、C<sub>60</sub> 分子を、単分子メモリーや分子デバイスとして用いるために必要な課題を解決しました。

本研究は、分子の集団を扱う化学ではなく、個々の分子を扱う新しい化学の素地となると考えられます。

### 【用語説明】

注 1) C<sub>60</sub> :

炭素のみで構成された球状骨格の構造をもつ多面体分子であるフラーレンの一種。分子構造の面白さだけでなく、超伝導性や優れた電子受容性などに優れた特性を持ち、幅広い材料分野への応用が期待されている。

注 2) 単分子メモリー :

化学反応や電子の注入、スピンの方向制御などで、一分子ごとに情報をもたせてメモリー材料とする技術。超高密度なメモリーの開発につながる。

注 3) 分子デバイス :

半導体など電子素子の役割を与えた分子を集積化することで作るデバイス。

注 4) 自己集合 :

分子が水素結合や静電相互作用などの分子間に働く相互作用によって、平衡過程において、最も安定な秩序構造をもつ分子組織構造を構築すること。

注 5) 大環状分子 :

ナノ ( $10^{-9}$ ) メートルの直径の環状の構造をもつ分子。官能基やサイズなど分子構造をデザインして合成することで、ゲスト分子を選択的に取り込むことができる。

注 6) 分子シート :

分子 1 層が並んでできた超薄膜。

注 7) CH- $\pi$ 相互作用 :

分子と分子の間を引き付けあう力の一つ。ここでは大環状分子の穴の内側にある CH 基と  $C_{60}$  分子の  $\pi$  電子が引き付けあって、大環状分子の穴に  $C_{60}$  分子が捕まるように分子設計した。

注 8) 走査型トンネル顕微鏡 :

金属探針と分子の間に流れるトンネル電流を検出する顕微鏡。原子分解能で観察することができるため、一分子を直接観ることも可能。また、一分子を選んで電気化学反応をするための微小電極として利用することもできる。

### 【論文情報】

雑誌名 : Journal of the American Chemical Society

論文タイトル : Thermally-Stable Array of Discrete  $C_{60}$ s on Two-Dimensional Crystalline Adlayer of Macrocycles both in Vacuo and under Ambient Pressure

(真空下と大気下の両方の条件において、大環状化合物の二次元結晶性膜の上に形成した、熱的安定な孤立した  $C_{60}$  の配列化)

著者 : Shin-ichiro Kawano (名大講師), Masato Nakaya (名大准教授), Masaaki Saitow (名大助教), Atsuki Ishiguro (名大元院生), Takeshi Yanai (名大教授), Jun Onoe (名大教授), and Kentaro Tanaka (名大教授)

DOI: 10.1021/jacs.1c13610

URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.1c13610>