

## 選択的なゲスト取り込みに応じた2次元分子ネットワークの構造変化

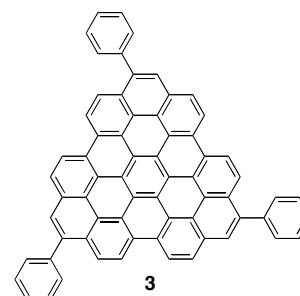
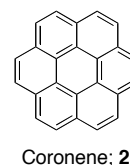
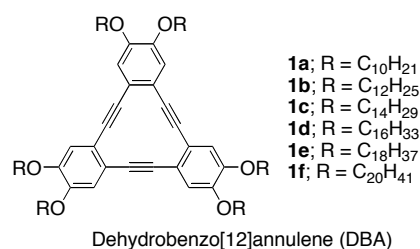
(阪大院基礎工<sup>1</sup>, K. U. Leuven<sup>2</sup>) ○田原 一邦<sup>1</sup>, 古川 修平<sup>2</sup>, Shengbin Lei<sup>2</sup>, De Schryver Frans C.<sup>2</sup>, 戸部 義人<sup>1</sup>, De Feyter Steven<sup>2</sup>

Structural Transformation of a Two-Dimensional Molecular Network in Response to Selective Guest Inclusion (Graduate School of Engineering Science, Osaka University,<sup>1</sup> K. U. Leuven<sup>2</sup>)  
Tahara Kazukuni,<sup>1</sup> Furukawa Shuhei,<sup>2</sup> Shengbin Lei,<sup>2</sup> De Schryver Frans C.,<sup>2</sup> Tobe Yoshito,<sup>1</sup> De Feyter Steven<sup>2</sup>

固体表面において分子の自己集合により形成される2次元分子ネットワークが興味を集めている。なかでも、2次元ナノ空間をとまなう分子ネットワークは“2次元多孔性ネットワーク”と呼ばれ、ホストとして機能性分子を吸着することができ、ゲストの空間配置を制御できる潜在性から、近年盛んに研究がなされている。このような2次元多孔性ネットワークは単分子デバイスの配列制御を可能とする鑄型となることから、ナノテクノロジーへの応用が将来的に期待されている。

これまで、2次元多孔性ネットワークが示す有機分子への鑄型効果や、空孔内におけるゲストの動的な挙動について、超高真空下や固液界面において走査型トンネル電子顕微鏡 (STM) により調査がなされてきた。これまでに報告された2次元ホスト-ゲスト系の鍵となる特徴は永続的で強固な空隙を有している点である。一方で、ゲスト分子の吸着による構造変化を起こす柔軟な鑄型ネットワークは、Induced-Fit機構により特定の標的を認識する生体酵素に似た高いゲスト選択性を供給することができる。固液界面は、分子の吸脱着や表面における再配列といった動的な環境を提供できることから、柔軟なホストネットワークの創出に最適であると考えられる。今回我々は、ゲストの添加に応答した非多孔性のネットワークから多孔性のネットワークへの構造変化について報告する。構造変化を誘起するゲストの選択性は分子サイズにのみ依存し、電子状態にはよらない。すなわち、ホスト鑄型は大きなパイ共役部位からなる平面分子のみを認識して空隙に吸着する<sup>1</sup>。さらに、ゲストの吸着様式が鑄型の大きさにより変化することも見いだしたのであわせて報告する。

我々は、デヒドロベンゾ[12]アヌレン (DBA) 誘導体が、アルキル鎖の絡み合い (Interdigitation) を分子間の接合とした、柔軟なネットワークを1,2,4-Trichlorobenzene (TCB)/Graphite界面において形成することを報告した<sup>2,3</sup>。また、コアの周囲に置換されたアルキル鎖長を伸ばすことで、2次元分子ネットワークがハニカム構造から非多孔性の直線型のネットワークへと変化することを明らかにした<sup>4</sup>。すなわち、C<sub>10</sub>とC<sub>12</sub>のアルキル鎖を有する化合物**1a**, **1b**はハニカム構造を形成し、C<sub>14</sub>、C<sub>16</sub>、C<sub>18</sub>とC<sub>20</sub>のアルキル鎖によって置換されたDBA**1c-f**は直線型のネットワークを形成する (図1a)。ハニカムネットワークでは6本のアルキル鎖が表面に吸着しているが、直線型のネットワークでは4本のアルキル鎖が吸着しているのみである (図1b,c)。C<sub>14</sub>のアルキル鎖を有する化合物は、大部分で直線型ネットワークを形成するが、ドメイン境界においてハニカム構造が観察される。



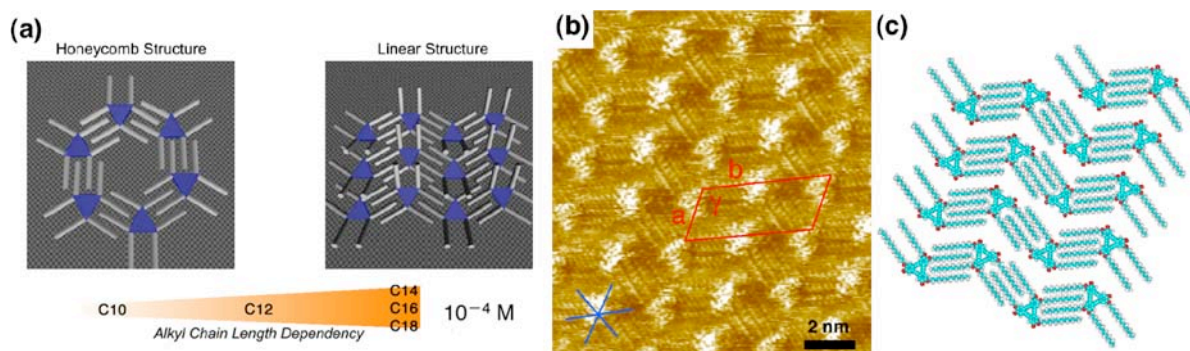


図1. (a) アルキル鎖長に依存したDBAの2次元分子ネットワークの構造変化。(b) **1c**のリニア構造のTCB/Graphite界面におけるSTM像。明るい部分はDBAのπ電子共役系に相当する。(c) **1c**の形成するリニア構造のネットワークモデル。

はじめに、TCB/Graphite界面においてDBA**1a**の形成するハニカム構造に対して、モル比で**1a**の10倍のコロネン**2**を添加した。その結果、ハニカム格子の中央部分に明るくぼけたスポットが観察された (図2a)。この明るい点のコントラストはバイアスに依存して変化することが分かった (図2b)。このことは、ハニカムの空隙にコロネンが吸着していることを示唆している。また、コロネンの明確な分子構造が観察されないことから、空隙の内部で回転などの運動を行っているかと推察される。

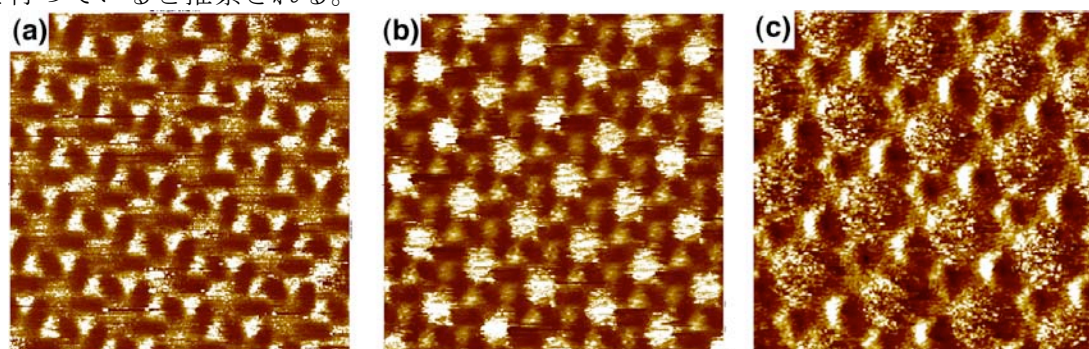


図2. コロネン**2**とDBA**1a**の形成するネットワーク(17.5 × 17.5 nm<sup>2</sup>)の低電圧時の画像 ( $V_{\text{bias}} = -1.00$  V,  $I_{\text{set}} = 0.7$  nA) (a) と高電圧時の画像 ( $V_{\text{bias}} = -0.27$  V,  $I_{\text{set}} = 0.7$  nA) (b)。 (c) コロネン**2**とDBA**1c**の形成するネットワーク。

続いて、非多孔性のリニア構造 (図 1d) を形成する**1c**の分子ネットワークに対して、同様にコロネンを加えたところ、興味深いことにハニカム構造が観察された (図 1c)。これはコロネンの共吸着によりハニカム構造が安定化されたためと考えられる。このように、DBAの形成する分子ネットワークが、ゲストに応答して構造を変化する柔軟な2次元ネットワークであることが分かった。

なお、本発表では構造変化の詳細な機構およびゲスト選択性についても議論し、さらにコロネンよりも大きなπ共役分子である**3**のDBAのネットワークの構造変化に与える効果とその空隙内における吸着様式についても述べる。

#### <参考文献>

1. Furukawa, S.; Tahara, K.; De Schryver, F. C.; Tobe, Y.; De Feyter, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *56*, 2831.
2. Furukawa, S.; Uji-i, H.; Tahara, K.; Ichikawa, T.; Sonoda, M.; De Schryver, F. C.; Tobe, Y.; De Feyter, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3502.
3. Tahara, K.; Johnson II, C. A.; Fujita, T.; Sonoda, M.; De Schryver, F. C.; De Feyter, S.; Haley, M. M.; Tobe, Y. *Langmuir* **2007**, accepted.
4. Tahara, K.; Furukawa, S.; Uji-i, H.; Uchino, T.; Ichikawa, T.; Zhang, J.; Mamdouh, W.; Sonoda, M.; De Schryver, F. C.; De Feyter, S.; Tobe, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16613.