

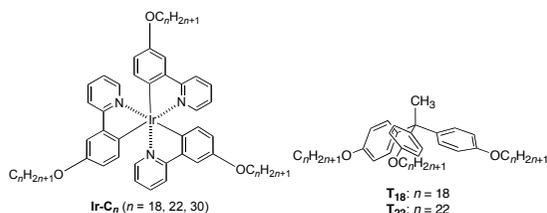
分子レベルで構造が規定された金属錯体膜の作製と解析

日本大学 理工学部物質応用化学科

准教授 大月 穰

1. 研究目的

金属錯体は電子的、光学的、磁気的あるいは触媒活性などの優れた特性を示すことから、ナノサイエンス/テクノロジーへの寄与が期待される素材である。分子レベルの機能を引き出すためには分子レベルで構造が定まった薄膜、究極的には分子ひとつひとつの位置や配向が定まった分子膜を基板表面上に作製する必要がある。ポルフィリン錯体のような平面的な分子では、基板への吸着を利用して規則的な分子配列が得られているが、多くの金属錯体は立体的な構造をしており、規則性の高い膜を作製するよい方法がない。私たちは、長鎖アルキル基を結合した金属錯体が高配向熱分解グラファイト (HOPG) 上に規則的な薄膜を形成することを見いだした。この萌芽的な結果を基として、本研究では分子レベルで規則的に配列した金属錯体の薄膜を作製する手法を開発することを目的とする。このような材料には最初にあげたさまざまな特性がナノメートル以下のスケールで制御された新しい材料への応用が考えられる。



2. 研究概要

2.1. 長鎖アルキル基をもつ有機金属イリジウム錯体のグラファイト上での規則配列

長鎖アルキル基をもつイリジウム(III) *fac*-トリス(2-フェニルピリジン) 錯体 **Ir-C_n** を合成し、HOPG 上で規則的な配列を形成する特性を調べた[1]。この分子は、1-フェニルオクタン/HOPG 界面では層状配列を形成した。STM 像の解析によって、分子はアルキル鎖を噛み合わせて配列することがわかった。トルエン溶液を滴下することによって調整した固気界面でも同様の配列構造を形成した。分子レベルでの層構造が数百 nm 長の長方形の2次元結晶領域 (ナノスリップ) を形成した。外部反射赤外分光法によって、ジグザグ面の配向は一定していないものの、吸着したアルキル鎖はナノスリップ中でトランスジグザグ構造をとっていることが明らかになった。サイクリックボルタメトリーは、吸着分子と基板間の早い電子移動を示し、また、大きな分子間の電子的相互作用が存在することも示した。高温でのアニールによって、数 μm 以上の集合体 (マイクロスリップ) を形成することが見つかった。ラセミ体から形成されたナノスリップの配向は 12 回対称性を示した。分子配列に鏡像異性がどのような影響を与えているかを調べるために、 Δ 体と Λ 体を分離した[2]。光学活性体はより不規則な領域を形成し、その

配向は6回対称性であった。この観察結果は、分子のパッキングと、より大きなスケールにおける領域の配向にキラリティが重要な役割を果たしていることを示している。数百 μM より高濃度溶液から滴下して調整した試料では、分子中のアルキル鎖が基板にだいたい垂直に並んだ多層膜が形成した。静置することによってこの構造はナノスリップに変化することができる。

2.2. 三脚型分子のグラファイト上での自己組織化 2次元配列

オクタデシロキシまたはドコシロキシ基をもつ三脚型の分子、1,1,1-トリス(4-アルコキシフェニル)エタン (T_{18} , T_{22}) は、HOPG上に滴下することによって自己組織化し、2次元結晶を与えた[3]。STM観察によると、2次元結晶領域内でこの分子はほぼ組構造に組織化されていることが明らかになった。結晶の生成過程をダイナミックフォースモードの原子間力顕微鏡で観察することに成功した。三脚型分子は表面に生成する2次元規則性を3次元方向に発展させたり、他の分子を配列させるための基礎分子として用いられることが期待される。例えば、金属錯体を三脚型分子の上部に結合させることによって、金属錯体の配列を形成させることができるだろう。

2.3. 固液界面での亜鉛ポルフィリンへの置換活性軸配位子のSTM観察

STMによって、グラファイト上、固液界面で、置換活性な亜鉛ポルフィリンの軸配位子を観察することに成功した[4]。軸配位子が存在することは、みかけの高さの増加としてはっきり現れる。また、軸配位子として、フェニルアゾピリジンのトランス体とシス体の区別が、統計的な意味で可能であった。この系もやはり、

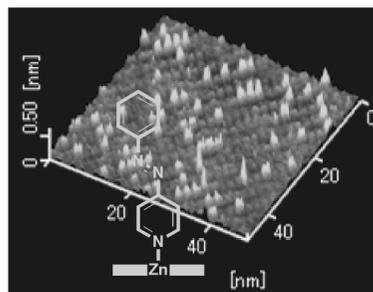


図1. 軸配位子をもつ亜鉛ポルフィリンのSTM像

上で述べた三脚型分子と同様に、基板表面に生成した2次元規則性を3次元方向に発展させるために有用だろう。

3. 発表

1. J. Otsuki, T. Tokimoto, Y. Noda, T. Yano, T. Hasegawa, X. Chen, Y. Okamoto, "Ordered Arrays of Organometallic Iridium Complexes with Long Alkyl Chains on Graphite", *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*(8), 2311–2319.
2. X. Chen, Y. Okamoto, T. Yano, J. Otsuki, "Direct Enantiomeric Separations of Tris(2-phenylpyridine) Iridium (III) Complexes on Polysaccharide Derivative-based Chiral Stationary Phases", *J. Sep. Sci.*, **2007**, *30*(5), 713–716.
3. J. Otsuki, S. Shimizu, M. Fumino, "Self-Assembled Two-Dimensional Ordered Arrays of Tripod Type Molecules with Long Alkyl Chains", *Langmuir*, **2006**, *22*(14), 6056–6059.
4. J. Otsuki, E. Seki, T. Taguchi, M. Asakawa, K. Miyake, "STM Observation of Labile Axial Ligands to Zinc-Porphyrin at Liquid/Solid Interface", *Chem. Lett.*, **2007**, *36*(6), 740–741.