

# 分子レベルで構造が規定された表面配位空間の構築

(日大理工) 大月 穰

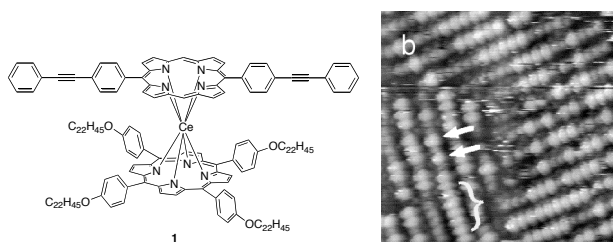
【はじめに】本研究は、走査トンネル顕微鏡 (STM) で分子ひとつひとつが判別できるレベルで構造が規定された、配位結合に基づく分子組織体および配位空間を固体表面に自在につくり出すことができる手法を開拓し、さらに、表面分子組織体および配位空間の外部刺激による可逆的な制御<sup>1</sup>を実現することを目的とする。基板としては高配向性熱分解グラファイト (HOPG) を用い、フェニルオクタンを溶媒とした固液界面に形成される分子組織体、およびトルエンなどの溶液を滴下して、溶媒が蒸発した後に基板表面に形成される分子組織体の構造を STM により明らかにした<sup>2</sup>。本年度の主な成果は、(1) ダブルデッカーポルフィリン誘導体が規則的な配列を形成することを明らかにし、基板状の分子の回転を観察できる可能性を示したこと<sup>3</sup>、(2) 非平面性の錯体でも、長鎖アルキル基を導入することにより基板状に規則的な配列を形成することを見だし、その構造を明らかにしたこと<sup>4</sup>、(3) 基板状に配列した亜鉛ポルフィリンへの可逆的な軸配位相互作用を STM で観察できることを示し、さらに、アゾベンゼン誘導体の軸配位子のシス体とトランス体を STM によって区別可能であることを明らかにした。

【研究成果】アルキル鎖 (C22) を 4 本もつポルフィリンを一方の環として含むセリウムダブルデッカーポルフィリン誘導体をいくつか合成した。これらの分子は固液界面において、基板上に整然と配列することが STM 観察によって明らかとなった。特に我々が注目したのは、ダブルデッカーポルフィリン類は、金属イオンを中心として 2 枚の環が回転できることから、分子の回転を直接可視化できる可能性である。特に、化合物 1 は、基板に配列したときに上側になるポルフィリン環を細長い形にしてあり、基板状での分子の向きがわかるように設計してある。基板状に配列した分子の回転を示すような STM 像が得られる条件を探索した。1 とフリーベースポルフィリンの混合溶液の固液界面の STM 像を Fig. 1 に示す。明るく見えるのが 1、暗く見えるのがフリーベースポルフィリンである。ここで面白いのは、「{」で示した場所のように 1 が連続して並んでいるところでは分子像が楕円形に見え、「→」で示した分子のように両脇をフリーベースポルフィリンによって挟まれている 1 の分子像は丸く見えることである。このような像の違いは、ダブルデッカーが連続して並んでいるところでは、十分なスペースがなく回転できないが、フリーベースに挟まれた分子は回転できると考えるとうまく説明できる。よりはっきりと分子の回転の可視化ができるような新しい分子を設計、合成している。

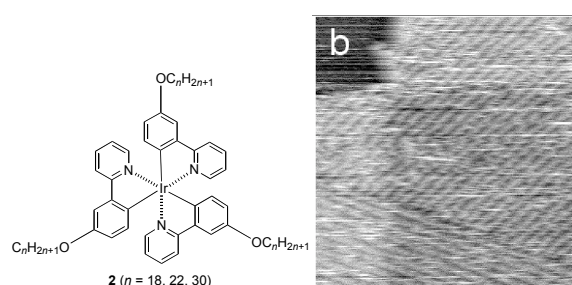
ポルフィリンのような平面分子と違って、八面体錯体を表面に固定化、配列化する方法は確立されていない。我々は、アルキル鎖をイリジウムトリスフェニルピリジンに導入することによってこの錯体を基板表面に規則的に配列させ、その構造を明らかにすることに

成功した。用いた分子は錯体 **2** であり，長鎖アルキル基をフェイシャル位に 3 本もつ。このアルキル鎖が基板に吸着することにより安定な 2 次元配列規則構造を形成する。この分子は固液界面でも固気界面でも同様の配列を形成する。溶媒滴下法によって固気界面に形成するナノメートルスケールの規則構造「ナノスリップ」は，温度でアニールすることにより，規則性がマイクロメートル領域まで広がった「マイクロスリップ」に成長することが明らかになった。

基板に平行に配列した金属ポルフィリンへの軸配位を利用すれば，基板に垂直に配位子を立てることができるだろう。この方法は，基板表面に分子レベルで構造が規定された 3 次元組織体を作製する有力な手法となると考えられる。ところで，亜鉛ポルフィリンの軸配位は可逆，置換活性であり，このような軸配位子が STM でどのように観察されるかは，これまで知られていなかった。われわれは，置換活性な場合でも，固液界面において，軸配位子の有無が STM によって容易に区別できることを見いだした。さらに，アゾベンゼン誘導体の軸配位子を用いて，そのシス体とトランス体の区別が可能であることを明らかにした。



**Fig. 1.** Celium double decker porphyrin **1** and its mixed array with free-base porphyrin.  $50 \times 50 \text{ nm}^2$ .



**Fig. 2.** Iridium complex with alkyl chains and its microslips.  $100 \times 100 \text{ nm}^2$ .

### 【文献】

- (1) J. Otsuki in *Bottom-Up Nanofabrication: Supramolecules, Self-Assemblies, and Organized Films*, Ed. K. Ariga, H. S. Nalwa, American Scientific Publishers, CA, USA, in press.
- (2) J. Otsuki in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, 2nd Edition*, Ed. H. S. Nalwa, American Scientific Publishers, CA, USA, in press.
- (3) J. Otsuki, S. Kawaguchi, T. Yamakawa, M. Asakawa, K. Miyake, *Langmuir*, **2006**, *22*, 5708–5715.
- (4) J. Otsuki, T. Tokimoto, Y. Noda, T. Yano, T. Hasegawa, X. Chen, Y. Okamoto, *Chem. Eur. J.*, in press.

【連絡先】 大月 穰 日本大学理工学部物質応用化学科

〒101-8308 東京都千代田区神田駿河台 8-3-1

Phone: 03-3259-0817 Fax: 03-3259-0817 E-mail: otsuki@chem.cst.nihon-u.ac.jp