

筑波大学学際物質科学研究センター
第4回機能性分子シンポジウム
2008年12月20日, 筑波大学

二次元超分子化学—基板表面での分子の自己集合構造と動き 大月 穰 (日本大学工学部物質応用化学科)

超分子化学は、高次組織化のための情報を成分分子構造の中にプログラムすることによって、より複雑なしかし構造がはっきりと定まった分子組織体を数多く作り出してきた [1]。この分子間相互作用のプログラムによる分子組織構造形成研究が最も発展してきたのは溶液や結晶をはじめとする三次元系である。一方で、巨視的な世界とのインターフェイスを考えると、固体表面上で分子を思いのまま組み立てることが重要になる。操作トンネル顕微鏡 (STM; scanning tunneling microscope) は、分子が基板表面に固定化さえされれば、個々の分子を実空間で観察するというユニークな機会を与えてくれる。何事も一見にしかずで、個々の分子を直接観察することによって、分子の挙動を正に見てきたように理解することができる。ダイナミックな現象を対象とする場合には、分子集団の総体としての、あるいは平均の動きではなく個々の分子の動きを追跡することができる。基板表面での分子の自己集合構造の設計、制御を目的とする二次元超分子化学は、その発展によって、個々の分子が部品として働く分子デバイス [2]、分子マシンの開発につながるだろう。

高配向熱分解グラファイト (HOPG; highly oriented pyrolytic graphite) は、大気中で使える基板として大変便利で [3]、我々は、フェニルオクタン等の低揮発性溶媒と HOPG での固液界面やトルエン等の溶液を滴下し、溶媒が揮発した後の固気界面を対象として、個々の分子の挙動を STM によって明らかにしている。

アルキル鎖と HOPG 表面は極めて相性が良いので、HOPG 表面に分子を組織化するためには、分子にアルキル鎖を導入することが有力な方法である。平面性分子はとりわけ規則構造を形成しやすいが、八面体金属錯体のような分子でも、アルキル鎖を導入することによって規則構造を形成させることができる [4]。表面に生成する分子組織構造は、分子間相互作用と分子基板間の相互作用との兼ね合いで決まる。水素結合等の方向性があり可逆的な分子間相互作用は表面においても有用で、分子構造中にプログラムすることによって、基板上で分子配列パターンを設計し形成させられる [5,6]。CH- π 等の弱い相互作用も構造決定に重要な役割を果たすが、分子間相互作用が弱い場合、基板の影響の寄与が相対的に大きくなり、基板の周期性が分子組織構造に摂動をもたらす [7]。

この方法で二次元的には極めて規則性の高い分子組織体を作成できるので、この規則性を利用して三次元方向へ展開させることができれば、従来にない高規則性分子組織体を作成する手法になると考えられる。その第一歩としてポルフィリンの軸配位を用いて分子を立てる方法 [8]、および三脚型分子を用いて垂直方向に伸びた置換基を導入する方法 [9] について検討している。

ダブルデッカーポルフィリン/フタロシアニン錯体は金属を中心として溶液中で回転することが明らかにされており、分子ローターの部品として興味深い。我々は、ダブルデッカー錯体を表面に配列させその挙動について検討してきたが [10]、最近、ダブルデッカー錯体の回転を直接観察することに初めて成功した。

- (1) 妹尾学, 荒木孝二, 大月穰, “超分子化学”, 東京化学同人, **1998**. (2) J. Otsuki, T. Akasaka, K. Araki, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 32. (3) J. Otsuki, “Molecular Nanoarchitectures on Graphite”, in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, 2nd Edition*, Ed. H. S. Nalwa, American Scientific Publishers, CA, USA, in press. (4) J. Otsuki, T. Tokimoto, Y. Noda, T. Yano, T. Hasegawa, X. Chen, Y. Okamoto, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 2311. (5) J. Otsuki, E. Nagamine, T. Kondo, K. Iwasaki, M. Asakawa, K. Miyake, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10400. (6) 大月穰, “ポルフィリン類の組織化とそのエネルギー, 電子移動特性” in *有機薄膜太陽電池の最新技術 II*, 上原赫, 吉川運監修, シーエムシー出版, in press. (7) J. Otsuki, Y. Arai, M. Amano, H. Sawai, M. Ohkita, T. Hayashi, M. Hara, *Langmuir* **2008**, 24, 5650. (8) J. Otsuki, E. Seki, T. Taguchi, M. Asakawa, K. Miyake, *Chem. Lett.* **2007**, 36, 740-741. (9) J. Otsuki, S. Shimizu, M. Fumino, *Langmuir* **2006**, 22, 6056. (10) J. Otsuki, S. Kawaguchi, T. Yamakawa, M. Asakawa, K. Miyake, *Langmuir* **2006**, 22, 5708.