

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¹を実現することを目的とした。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、あるいはトルエンなどの溶液を滴下して、溶媒が揮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²。様々なポルフィリン系化合物、八面体 6 配位金属錯体、その他の有機化合物について分子設計と合成を行い、そして主に STM を用いて表面組織構造の解明を行った。

【研究成果】 長鎖アルキル基をもつテトラフェニルポルフィリン誘導体が、HOPG 基板上に密にパッキングした規則的な単分子層の配列をとることはよく知られていた。私達は方向性のある分子間相互作用部位を分子設計に取り込むことによって、単純な密なパッキング以外の、分子配列がデザインされた表面を得るための検討を行った。以前、ポルフィリンに水素結合部位を導入することによって、ジグザグや 2 列の配列など新しい表面パターンが得られることを示した³。配位結合も方向性に優れた相互作用であり、例えば Pt は正方 4 配位をとることに注目した。Pt が作る 180 度の角度を利用したポルフィリンの直線状二量体について、HOPG 基板状で形成される規則的な配列を明らかにした。また新しい試みとして、アルキル基のパッキングに摂動を加えるために長鎖アルキル基の部分にジアセチレン基を導入したポルフィリン誘導体を合成した。アルキル鎖がある長さより長い誘導体では、ジアセチレン基のところでアルキル基が折れ曲がるために基板表面上で密な配列を形成できず表面に 2 次元空間をもつ新しい配列パターンが得られた。ところが、アルキル鎖がより短い誘導体はもはや基板にフェイスオンで吸着せず、ポルフィリン同士がスタックしたカラム状構造を形成し、それが基板に配列するという全く新しい分子集合構造が得られた。ポルフィリンが積み重なったこの構造は、電子や励起子の超分子ワイヤとしての特性に非常に興味をもたれる構造である。

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。私達は、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⁴。さらに、アゾベンゼン誘導体の軸配位子を用いて、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。

アルキル鎖を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⁵。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特に私達が注目したのは、分子の回転を STM によって直接可視化できる可能性である。周りの空間が無いダブルデッカー錯体は回転できず一定の配向を保持するのに対し、周りに空間がある錯体は回転していることを示唆するデータを得た。

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。私達は、八面体錯体であるイリジウムトリスフェニルピリジンにアルキル鎖を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⁶。この錯体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、一定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。また、この錯体の光学異性体を分割することによって⁷、分子のキラリティが集合構造に大きな影響をもつことを明らかにした。

【文献】

- (1) J. Otsuki, T. Akasaka, K. Araki, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 32–56.
- (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, E. Nagamine, T. Kondo, K. Iwasaki, M. Asakawa, K. Miyake, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10400–10405.
- (4) J. Otsuki, E. Seki, T. Taguchi, M. Asakawa, K. Miyake, *Chem. Lett.* **2007**, 36, 740–741.
- (5) J. Otsuki, S. Kawaguchi, T. Yamakawa, M. Asakawa, K. Miyake, *Langmuir* **2006**, 22, 5708–5715.
- (6) J. Otsuki, T. Tokimoto, Y. Noda, T. Yano, T. Hasegawa, X. Chen, Y. Okamoto, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 2311–2319.
- (7) X. Chen, Y. Okamoto, T. Yano, J. Otsuki, *J. Sep. Sci.* **2007**, 30, 713–716.

【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

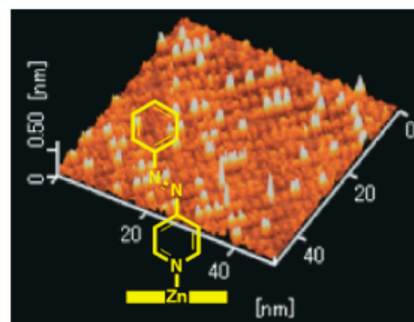


Fig. 1. STM image for Zn-tetraphenylporphyrin complexes with coordinated phenylazopyridine molecules at 1-phenyloctane/HOPG interface.