

# 単一分子機能をめざした金属錯体の表面への自己配列化

大月 穣

日本大学理工学部

<http://www.chem.cst.nihon-u.ac.jp/~otsuki/otsuki.html>

錯体化学若手の会夏の学校 2007.8.6-8. 箱根

金属錯体は、純粋に有機化合物だけからでは実現することが難しい特徴をもっていて、独自の機能を発揮することができる [1]. 特に、光/電子特性に優れ、電子移動やエネルギー移動などのプロセスで重要な役割を果たすものも多い. さらに、正方4配位、四面体4配位、八面体6配位など、配位結合の数と方向は予測可能であり、このような幾何学的特徴のために、超分子や分子組織体を形成させるためのビルディングブロックとしても優れている.

金属錯体が形成するさまざまな分子組織体構造は、従来は主に均一溶液中で調べられてきた. 操作プローブ顕微鏡, 中でも特に分解能に優れた操作トンネル顕微鏡 (scanning tunneling microscope; STM) によって、基板上に固定化された分子ひとつずつが観察できるようになって、金属錯体組織体の構造が表面で調べられるようになった. 特に、高配向熱分解グラファイト (highly oriented pyrolytic graphite; HOPG) は、大気下で表面に並んだ分子を観察できる基板としてよく用いられ、金属錯体に限らず、様々な分子の規則的な2D配列の様子がSTMを用いて明らかにされている [2].

ここでは、ポルフィリンを中心とする金属錯体 (フリーベースポルフィリンも含む) がグラファイト表面に形成する自己配列体のSTMによって明らかにした構造と、そのような分子配列中で、どのような単一分子機能を発現させようとしているのか、私たちの最近の研究成果を中心に述べる.

## 実験

「自己」配列構造なので、化合物の設計の段階がもっとも重要である. そして、設計した化合物を合成して初めて、当初のアイデアを試すことができる. 配列化の段階、つまり試料作成は簡単で、固液界面での観察の場合、1-フェニルオクタンなどの低揮発性溶媒で調整した溶液をスコッチテープで劈開したグラファイト上にシリンジで数 $\mu\text{L}$  滴下するだけである. STM

の探針を溶液の中に突き刺して観察する. 固気界面で測定する場合は、トルエン等の揮発性溶媒を用いて、同じように滴下し、溶媒が蒸発した後の表面を原子間力顕微鏡 (atomic force microscope; AFM) や STM で観察する. 測定はすべて大気条件で行なった.

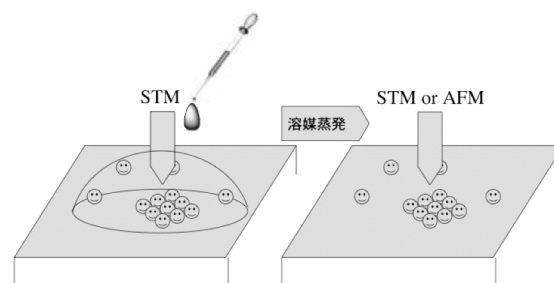


図1. 自己配列化試料作成とSTM/AFM観察.

## ポルフィリンの分子構造と自己配列構造

長鎖アルキル鎖をもつ *meso*-テトラフェニルポルフィリンがグラファイト上に規則的に配列することは、C. Bai らによって示された [3]. ポルフィリンは一列に並び、この列が縞模様を形成する. アルキル鎖は、隣の列のポルフィリンのアルキル鎖とかみ合って、グラファイト上に密につまるのが、この構造を与える駆動力になる. 私たちは、4本のアルキル鎖を部分的に水素結合するカルボン酸に置き換えて、ポルフィリンの配列がどのように変わるかを調べた [4]. ひとつだけカルボン酸を導入し、3本のアルキル鎖をもつポルフィリンからは、ジグザグの配列が得られた. 隣り合った2箇所のアルキル鎖をカルボン酸に置き換えたポルフィリンからは、ポルフィリンが2列にならび、この2列が縞模様を形成することがわかった (図2).

途中にジアセチレン基を含むアルキル鎖をもつポルフィリンは、アルキル鎖の長さがかかわると全く異なる配列を与えることがわかった [5]. アルキル基が長いと、ポルフィリン環は基板に平行に (face on) 配列するが、アルキル基が短いものは、ポルフィリンどうしがスタッキング

してカラムを形成し、そのカラムが基板上に配列する。ポルフィリン分子は edge on 吸着することになる。

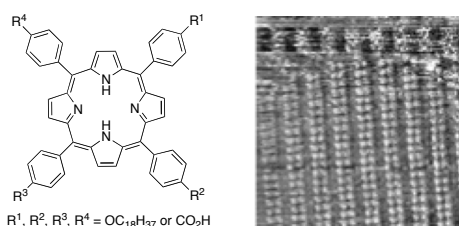
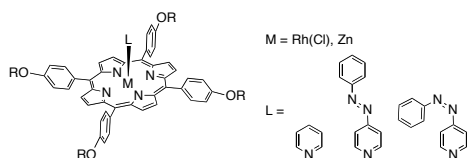


図2. ポルフィリンのカルボン酸誘導体の液/グラファイト界面の配列のSTM像 (50 × 50 nm<sup>2</sup>) [4].

### 金属ポルフィリンの軸配位

このように、分子レベルで構造が定まった様々な 2D パターンをグラファイト上につくることができる。この規則性を利用して、基板に垂直方向に分子を発展させれば、分子レベルで構造が定まった 3D の分子組織体を基板上に形成できることになる。私たちは2つのアプローチからこの課題に取り組んでいる。ひとつは、金属ポルフィリンの軸配位を利用しようというもので、もうひとつは、(金属錯体とは今のところ関係がないが) sp<sup>3</sup> 炭素の四面体構造を利用した三脚タイプの分子を利用するものである。



**ロジウムポルフィリンの軸配位** ロジウムポルフィリンへのピリジンなどの軸配位結合はかなり強固で、軸配位体をカラムで精製するなど、普通の共有結合のように扱うことができる。産総研の浅川らはピリジン軸配位ロジウムポルフィリンが、軸配位をもたないポルフィリンに比べて、STM で高く見えることを示した [6]。並べたい分子にピリジンを導入して、ロジウムポルフィリンに軸配位させれば、ポルフィリンの配列を基礎として、その分子を配列させることができる [7]。ただし、ロジウムポルフィリンは、長いアルキル鎖 (~C<sub>30</sub>) を導入しないと安定な規則配列を形成しない。

**亜鉛ポルフィリンの軸配位** 亜鉛ポルフィリンの軸配位は、ロジウムポルフィリンとは対照的に、溶液中で速い結合/解離を繰り返している平衡系である。このような系を STM で観察す

るとどのようにみえるだろうか。STM の探針が分子の上を通過して像を結ぶ時間の間に配位子は何度も着脱を繰り返しているはずである。まず、軸配位のついた亜鉛ポルフィリンと、軸配位子をもたないフリーベースポルフィリンは、非常にはっきりと区別できることがわかった (図3)。着脱を繰り返している配位子の高度は、おおざっぱな意味での平均の状態が観察される [8]。また、アゾベンゼン誘導体のトランス体とシス体も STM 像の高度の差として区別できることが明らかとなった。

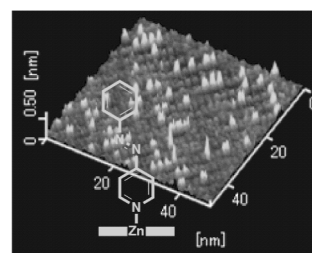


図3. 軸配位した亜鉛ポルフィリンとフリーベースポルフィリン混合系のSTM像 [8].

### 三脚分子

モノは足が3本あれば立つ。sp<sup>3</sup> 炭素にフェニレン基を経て長鎖アルキル基を3本導入したタイプの分子について、グラファイト表面での自己配列構造を調べた [9]。やはり、これらの分子も規則的な配列を形成することがわかった。中心の sp<sup>3</sup> 炭素の残りのひとつの結合手に置換基を導入すれば、下地の3本鎖部分が作る配列の通りにこの置換基を並べることができるだろう。

### ダブルデッカーポルフィリン

ダブルデッカーポルフィリンまたはフタロシアンイオンは、2枚のポルフィリンあるいはフタロシアンイオンが、ランタノイドなどのイオンを挟んだ構造をした化合物である。ダブルデッカー錯体には、金属を中心に2枚のマクロ環が互いに回転するものがある。このような分子を基板に配列させて、ひとつずつの分子の回転を観察してみたいと考えた。ダブルデッカーポルフィリンの片側のポルフィリンに長鎖アルキル基を導入した化合物を合成し、グラファイト上での配列を観察した [10]。このようなダブルデッカー化合物もグラファイト上にきれいに配列すること、上側の環の形がより STM 像に反映されることがわかり (図4)、また、上側の環は、回転するスペースがあれば、回転していることを示唆するような結果を得た。

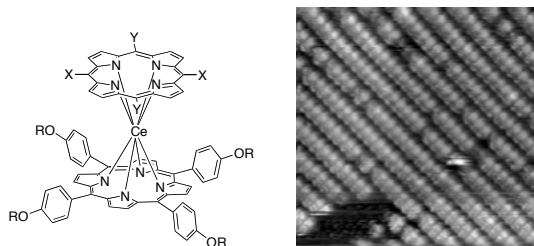


図4. 細長いポルフィリンを含むダブルデッカーポルフィリン (X = PhC≡C-, Y =H) のSTM像 (50 × 50 nm<sup>2</sup>) [10]. ひとつずつのポルフィリンが細長く観察される。

### Ir 錯体の配列

ポルフィリンと並んで、光/電子機能に優れた化合物群に6配位八面体錯体がある。ポルフィリンのような平面性の分子でなくても、長鎖アルキル基の威力は絶大で、イリジウムトリスフェニルピリジン錯体にアルキル鎖を導入するとやはりグラファイト上に規則的に配列することがわかった [11]. この分子は、今まで調べたどの分子よりも安定な2D結晶を生成しやすいようで、1-フェニルオクタン/グラファイト界面でも配列を形成するが、トルエン溶液をグラファイトに滴下して、溶媒が揮発した後も、長方形の2D単結晶が多く形成しているのが観察される。さらに、125 °Cほどでしばらくアニールすると、その2D単結晶が成長し、数μmにのびた単結晶領域が形成される(図5)。この表面種のサイクリックボルタメトリーから配列した錯体間には電子的相互作用があることが示唆された。

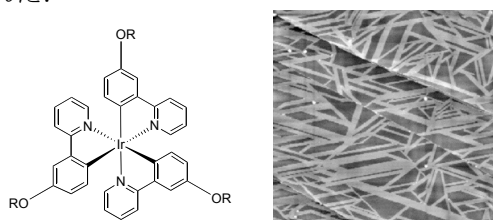


図5. アルキル置換イリジウム錯体のアニール後の配列のAFM像 (5 × 5 μm<sup>2</sup>) [11].

### 展望

ここまで述べてきたような分子自己配列組織は、分子レベルで構造がきちんと定まっている。このような規則的な組織体の中の一分子にアクセスして、情報を書き込んだり(異性化, 化学変化), またその情報を読み出したりすることができれば, 超高密度記録の新しい原理となる。また, 規則的な配列を活かして, 回転する分子を噛み合わせて回すことができれば, 分子で歯車をつくることができる。また, 2D面内での極めて正確なパターンを3D方向にも発展させる

ことにより, 分子レベルで3D全方向に構造がはっきりした分子組織体を作ることができるようになる。また, 組織構造を別の反応の鋳型として使って, 他の方法ではできない物質の精密合成へ展開することも考えられる。

謝辞: 実験, 研究に携わった私のグループの大学院生と学部生に感謝します。この研究は, 文科省のハイテク・リサーチ・センター整備事業, 科学研究費補助金, 財団法人(実吉, 倉田, 旭硝子), そして日本大学からの各種研究助成を受けて行なわれました。

(1) 電子移動やエネルギー移動をスイッチングする金属錯体に関する総説: (a) J. Otsuki, T. Akasaka, K. Araki, *Coord. Chem. Rev.* in press. (b) 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) グラファイト上の分子配列のSTMによる研究の総説: J. Otsuki, in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, 2nd ed, Ed. H. S. Nalwa, American Scientific Publishers, CA, USA, in press.

(3) X. Qiu, C. Wang, Q. Zeng, B. Xu, S. Yin, H. Wang, S. Xu, C. Bai, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5550.

(4) J. Otsuki, E. Nagamine, T. Kondo, K. Iwasaki, M. Asakawa, K. Miyake, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10400.

(5) J. Otsuki, Y. Arai, M. Amano, H. Sawai, unpublished.

(6) T. Ikeda, M. Asakawa, M. Goto, K. Miyake, T. Ishida, T. Shimizu, *Langmuir* **2004**, *20*, 5454.

(7) 浅川真澄, 池田太一, 清水敏美, 三宅晃司, 大月穰, 田口俊晴, 特願2003-292551.

(8) J. Otsuki, E. Seki, T. Taguchi, M. Asakawa, K. Miyake, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 740.

(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.

(11) J. Otsuki, T. Tokimoto, Y. Noda, T. Yano, T. Hasegawa, X. Chen, Y. Okamoto, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2311.