

養成技術者の研究・研修成果等

1. 養成技術者氏名：池田太一

2. 養成カリキュラム名：自己組織化に基づく機能性分子素子の研究開発

3. 養成カリキュラムの達成状況

カリキュラムは順調に進んでいる。ロタキサン分子を基板上に固定化するのに必要な条件に関する検討を終え、必要なポルフィリン分子を合成し、実際にモデル分子を基板上に固定化して走査型トンネル顕微鏡 (STM) による観察に成功している。ロタキサンのSTM観測を試みた結果、研究計画時の分子設計ではSTM測定は困難であることが明らかとなり、現在異なる分子設計に基づくロタキサン分子を合成中である。

4. 成果

分子モーターや分子スイッチとしての応用が期待されるロタキサン分子を合成し、基板上に固定化して機能を評価することが本カリキュラムの主旨である。ナノテクノロジーの分野において、機能性分子を基板上に固定化する手法の確立は非常に重要な課題である。その理由は、溶液中でいかに優れた機能を発揮することが確認されている分子も、基板上での固定化状態いかんによって、その機能が損なわれてしまう可能性があるからである。分子を基板上に単純に固定化するだけならば既に多くの手法が知られているが、従来の方法では、分子の基板上での配置状態を厳密に制御することは困難であった。平成15年度のカリキュラムでは、主に自己組織化によって分子を基板上に配列固定化する手法の確立に力を注いだ。

昨年度、アルキル炭素数18のアルキル鎖修飾ポルフィリン(C₁₈OPP, Figure 1)では、機能性分子の固定化を行うための十分なエネルギーは得られないことが明らかになった。我々は機能性分子を導入することでポルフィリンの吸着自由エネルギーがどの程度減少するかを見積もった。さらに、より長いアルキル鎖を有するポルフィリン(C₃₀OPP, Figure 1)を合成し、この問題の克服に成功し、いくつかのモデル分子を実際に基板上に配列固定化することに成功した。

1. 有機合成

1.1. C₃₀OPPの合成

1-クロロトリアコンタンと*p*-ヒドロキシベンズアルデヒドをジメチルホルムアミド(DMF)に溶解し、無水炭酸カリウムを加えて4時間還流した。反応溶液を濾過し、溶媒を留去した。シリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、*p*-トリアコンチルオキシベンズアルデヒドを得た。得られた化合物と、ピロールをプロピオン酸に溶解し4時間還流した。溶媒を留去した後、シリカゲルカラムにより精製することでC₃₀OPPを得た。

1.2. Rh(C₃₀OPP)(Cl)の合成

C₃₀OPPと[Rh(CO)₂Cl]₂をトルエンに溶解し、6時間80°Cで攪拌した。溶媒を留去した後、シリカゲルクロマトグラフィーにより精製することでRh(C₃₀OPP)(Cl)を得た。

1.3. Rh(C₃₀OPP)(Cl)(X) (Figure 1), X = Py, Ph-Pyの合成

Rh(C₃₀OPP)(Cl)を塩化メチレンに溶解させた後、種々の配位子を加え、シリカゲルクロマトグラフィーにより精製することでRh(C₃₀OPP)(Cl)(X)を得た。

2. STM 測定

2.1. グラファイト基板に対する $C_{18}OPP$ と $Rh(C_{18}OPP)(Cl)(Py)$ の吸着自由エネルギーの差に関する解析

$C_{18}OPP$ と $Rh(C_{18}OPP)(Cl)(Py)$ の混合比を変えたフェニルオクタンの溶液を調製した(合計濃度: $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$)。各溶液に対して走査型トンネル顕微鏡(STM)測定を行ったところ、混合比に応じて基板上的 $C_{18}OPP$ と $Rh(C_{18}OPP)(Cl)(Py)$ の存在比が変化することを確認した。基板上的各成分の割合がボルツマン分布に従うものとする式(1)が導かれ、この式に対するフィッティングから、グラファイト基板に対する $C_{18}OPP$ と $Rh(C_{18}OPP)(Cl)(Py)$ の吸着自由エネルギーの差は、 5.1 kJ mol^{-1} であることが明らかになった。

$$\frac{\theta_{\text{free}}}{\theta_{\text{py}}} = \frac{C_{\text{free}}}{C_{\text{py}}} \exp\left(\frac{\Delta G_{\text{py}} - \Delta G_{\text{free}}}{RT}\right) \quad \text{式 (1)}$$

2.2. グラファイト基板上における $Rh(C_{30}OPP)(Cl)(Py)$ の自己組織化

$Rh(C_{18}OPP)(Cl)(Py)$ は単独で自己組織化膜を形成することはできなかったが、 $Rh(C_{30}OPP)(Cl)(Py)$ は混合吸着にしなくても安定な膜を形成し、STM 測定を行うことができることを確認した。アルキル鎖を長くすることで分子同士の van der Waals 相互作用が増大し、自己組織化膜が安定化したためと考えられる。STM 測定における $C_{30}OPP$ 、 $Rh(C_{30}OPP)(Cl)(Py)$ の高さは、 $C_{18}OPP$ と $Rh(C_{18}OPP)(Cl)(Py)$ の混合膜において、低く、高く観測されていたものとよく一致していた。各分子は非常に規則正しく並んでおり、隣接する分子の間の距離は 5.40 ± 0.2 , $2.02 \pm 0.1 \text{ nm}$ で2つの辺のなす角は $95 \pm 3^\circ$ であった。

5. 成果の対外的発表等

- (1) 論文発表 (論文掲載済、または査読済を対象。)

T. Ikeda, M. Asakawa, M. Goto, Y. Nagawa and T. Shimizu, "NMR and X-ray Crystallographic Analysis of Thermodynamically Stable Tetraphenylporphyrin-Stoppered Rotaxanes", *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**, 3744 – 3751.

- (2) 口頭発表 (発表済を対象。)

池田太一、浅川真澄、三宅晃司、石田敬雄、清水敏美 “基板上2次元ポルフィリンアレイを利用した単一分子の配列固定化” 日本化学会第84春季年会、関西学院大学西宮上ヶ原キャンパス、2004年3月26日～29日

池田太一、浅川真澄、三宅晃司、石田敬雄、清水敏美 “基板上2次元ポルフィリンアレイを利用した新規機能性分子固定化法の開発” 第52回高分子討論会、山口大学吉田キャンパス、2003年9月24日～26日

- (3) 特許等の出願件数

1件

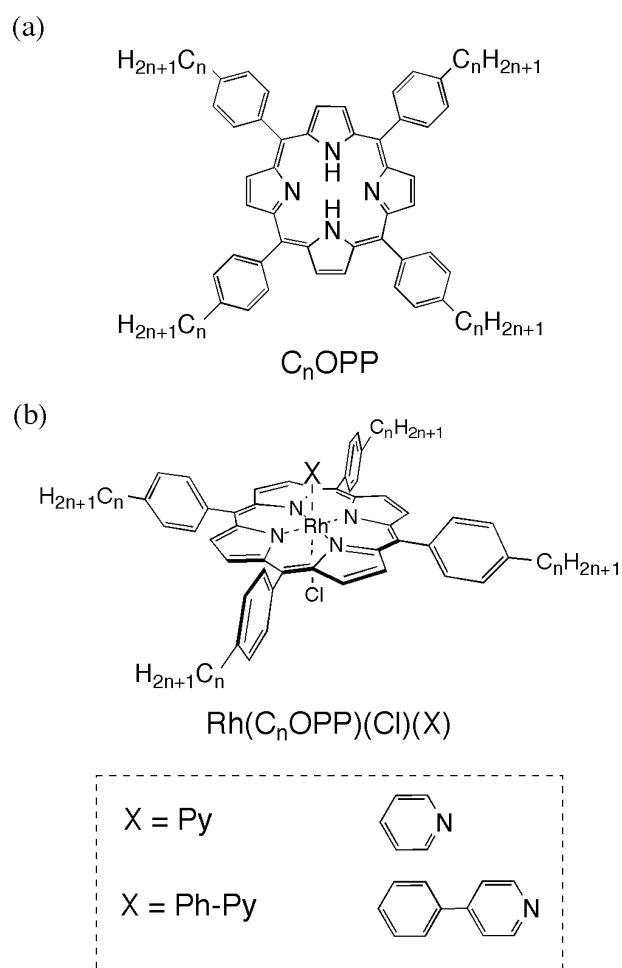


Figure 1 各分子の化学構造 (a) アルキル鎖修飾ポルフィリン C_nOPP , (b) 軸配位子を有するアルキル鎖修飾ロジウムポルフィリン $Rh(C_nOPP)(Cl)(X)$