

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月31日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550082

研究課題名（和文）色素分子の表面吸着に伴う二次元キラリティーの発現度キラルドメインの形成

研究課題名（英文）Generation rate of two-dimensional chirality by surface adsorption of dye molecules and formation of chiral domains

研究代表者

宮村 一夫（MIYAMURA KAZUO）

東京理科大学・理学部化学科・教授

研究者番号：40157673

研究成果の概要（和文）：色素分子および金属錯体が黒鉛表面で形成する二次元キラリティーの観察に成功した。いずれの分子もホモキラルなドメインを形成した。さらに、その動的挙動についても観察に成功した。

研究成果の概要（英文）：We have successfully observed the two-dimensional chirality that dye molecules and metal complexes form on graphite surface. Both molecules exhibited homochiral domains. Furthermore, we have successfully observed the dynamic behavior of them.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
平成22年度	2200000	660000	2860000
平成23年度	700000	210000	910000
平成24年度	800000	240000	1040000
年度			
年度			
総計	3700000	1110000	4810000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：STM

## 1. 研究開始当初の背景

研究室においてインジゴ系色素が表面吸着の際に、2次元キラリティーを発現し、特異なキラルドメインを形成することを見出した。

## 2. 研究の目的

色素分子によるキラルドメインのダイナミクスを解析し、キラルドメイン形成が吸着構造の維持、すなわち色落ちの抑制に有効であることを実験的に証明するとともに、吸着構造を安定化させる定着剤の効果を検証することである。

## 3. 研究の方法

色素分子の吸着機構について、原子分解能を持つ走査型トンネル顕微鏡(以下、STM)を活用して、吸着構造の経時変化・試料溶液に対する濃度依存性を測定し、染色能に影響する色素の吸着安定化機構を解明するとともに、二次元キラリティーとキラルドメイン形成について知見を得ることにした。色素の多くは、その化学構造式からも吸着により二次元キラリティーを発現する。色素の染色能、すなわち、色落ちの具合はその吸着構造の安定性と密接な関係があるので、二次元キラリティーが果たす役割に着目して研究を行う。具体的には、以下の4項目に重点を置き、研究を進めた。

A. 吸着機構での分子骨格の影響：STM測

定において、分子を基板に固定化させる方法として、長鎖アルキル基を導入することが行われている。対象とする色素分子自身の STM 観察に加えて、アルキル置換色素誘導体についても系統的に鎖長を変更し、STM 観察を行った。

B. STM の経時変化測定： 経時変化を測定し、吸着構造変化の観察を通してキラルドメイン形成過程の解明を試みた。

C. 試料溶液の濃度依存性 STM： 同一の試料に対して濃度を変えた場合、得られる STM 像(吸着構造)が変化することが分かっている。系統的な濃度変化による吸着構造の画像取得を行った。

D. キラルドメインの評価： 上記 A~C を通して、単一分子からドメインまでの吸着構造の検討を行った

#### 4. 研究成果

色素分子は強く光を吸収する性質も重要であるが、繊維などを染める染色能を考えると表面に吸着するという性質も重要である。J 会合体や H 会合体などの色素分子同士の会合構造に関する研究は多いものの、表面でどのように吸着しているかを知ることは難しかった。しかし、原子を識別するほど高い空間分解能をもつ走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いると実空間で分子の表面吸着構造を観察することができる。

初年度の研究では、助教の友野が色素及び色素の誘導体の合成を行った。インジゴ (和名：藍) およびインダントロンについてアルキル長鎖を導入した化合物の合成を行い、単離することに成功した。また、このアルキル長鎖を導入した色素のいくつかについて、黒鉛表面での吸着構造を走査トンネル顕微鏡で観察することに成功した。さらに濃度依存性が存在することも分かった。この時点ではまだ十分に高い空間分解能での観察ができていなかったが、経時変化についても解析を行い、ドメインが変化する様を観察するのに成功した。いずれの分子についても特徴的な二次元キラリティーを観察するのに成功した。

さらに次年度以降では、N-アルキル鎖長が異なる 3 種類のインジゴ誘導体(以下  $C_n$ IND とする。  $n = 16, 18, 20$  ; N-アルキル基の炭素数)について、特に動的挙動を示した **C20IND** について観察を行った。この分子も基板上で大小様々なサイズのキラルドメインを形成した。しかしながら、**C20IND** では一方のキラリティー分子のみが連続的に配列したホモキラルな領域とキラリティーの異なる分子が無秩序に集合することによって構成された“モザイク領域”の二種類の領域が存在し、モザイク領域の二量体構造はホモキラルな領域のそれに比べて基板と相互作用し難い

形状をとっていることが分かった。また **C20IND** は、時間経過と共にモザイク領域を解消しながらホモキラルな領域を成長させる挙動を示し、この挙動においても分子の基板からの脱離を伴う再配列及び反転によって生じることが明らかとなった。この挙動における非常に興味深い特徴は、①三次元的な反転挙動はモザイク領域でのみ生じること、②キラリティーの異なるホモキラルなドメイン間では浸食挙動が抑制される、ことである。

二年目からの研究では、色素分子から発展させて金属錯体の二次元キラリティーも観察した。N-アルキル鎖長が異なる 16 種類の Ph-オクチル基置換シッフ塩基銅(II)錯体(以後  $C_n$  とする。  $n = 1-16$  ; N-アルキル基の炭素数)について、短鎖領域(**C1-C7**)、および長鎖領域(**C8-C16**)での固/液界面における自己集合構造のアルキル鎖長依存性について実験を行った。短鎖領域では **C1-C3** と **C4-C7** で分子間距離に段階的な変化が見られたものの、いずれの錯体においても Ph-オクチル基が主な構造制御要因として機能した線形配列(lamellae)構造を形成した。対照的に、長鎖領域では **C13-C16** で“すだれ”状の自己集合構造を形成し、N-アルキル基に強く依存した構造であることが明らかとなった。更にこの構造のみ、①中心部位が基板に対して傾いて配列する、②狭い領域で複数のドメインを形成する、という特異的な性質を示すことが分かった。中間領域に当る **C8-C11** では、Ph-オクチル基のみで形成された構造(lamellae)と、Ph-オクチル基と N-アルキル基の両者が基板吸着することで形成された構造(dot)をとり、特に後者は準安定な構造であることが分かった。そして、**C12** で初めて Ph-オクチル基ではなく、N-アルキル基のみが吸着した自己集合構造を形成した。このことから N-アルキル炭素数 12 が自己集合構造変化の転換点であることが見出された。ここでの最も興味深い結果は、二種類の置換アルキル基の長さの大小関係が逆転する **C9** ではなく、中心金属から各アルキル基末端までの距離の大小関係が逆転する **C12** で自己集合構造に変化が現れたことである。したがって、自己集合構造変化を引き起こす主要因は、アルキル鎖長による疎水性相互作用の強弱の違いではなく、分子サイズが大きく影響することが明らかとなった。

さらに特異的な自己集合構造を示した“すだれ”構造(**C14-C16**)における動的挙動について、キラリティーを含め調べた。これらはいずれも自己組織化することによってキラリティーを発現し、大小様々なサイズのキラルドメインを形成し、時間経過と共にキラルドメインが変遷することによってドメインの統一化を生じていることが明らかとなった。この

挙動は、ドメイン境界において分子の基板からの脱離を伴う再配列によって生じており、中心部位と基板の相互作用の弱化が大きく関わっていることが明らかとなった。また、この動的挙動における非常に興味深い結果から、①吸着の初期段階では、疎なパッキングと密なパッキングが混在し、時間経過と共に疎なパッキングが密なパッキングへと変化する、②ドメイン境界の動きはドメインが持つキラリティーに依存しない、③浸食する速度は N-アルキル基の配向と分子列の配向が成す角に相関がある、ことを見出した。以上、当初予定した以上の成果をあげることに成功した。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計4件)

(1) Urano, K.; Ohno, T.; Tomono, K.; Miyamura, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2013**, *86*, 159-164.

(2) Urano, K.; Tomono, K.; Miyamura, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2012**, *85*, 822-829.

(3) Tamaki, Y.; Tomono, K.; Hata, Y.; Saita, N.; Yamamoto, T.; Miyamura, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2012**, *85*, 592-598.

(4) Dai, K.; Tomono, K.; Miyamura, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2011**, *84*, 312-319.

[学会発表] (計2件)

① Miyamura, K.; Urano, K.; Ohno, T. 1st International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials - 2012, 2012.10.23. (招待講演)

② Miyamura, K.; Urano, K. 10th Symposium on Chemical Approaches to Chirality 2012.2.14

[その他]

ホームページ等

<http://www.rs.kagu.tus.ac.jp/miyamura/miyaken.html>

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

宮村 一夫 (MIYAMURA KAZUO)

東京理科大学・理学部化学科・教授

研究者番号：40157673

##### (2) 研究分担者 (平成22年度のみ)

友野 和哲 (TOMONO KAZUAKI)

東京理科大学・理学部化学科・助教

研究者番号：40516449

現在は山口高専に在籍

(3) 連携研究者 ( )

研究者番号：