

軸性キラル分子による自己組織化膜作製と表面キラリティの創出

Fabrication of self-assembled films by axial chiral molecule to create surface chirality

総研大¹, 分子研², Friedrich-Schiller-University Jena³

○(DC)西野 史¹, 福谷 圭祐^{1,2}, Jonas Brandhoff³, Marco Gruenewald³, Torsten Fritz³, 解良 聡^{1,2}

SOKENDAI¹, IMS², FSU³,

°Fumi Nishino¹, Keisuke Fukutani^{1,2}, Jonas Brandhoff³, Marco Gruenewald³, Torsten Fritz³,

Satoshi Kera^{1,2}

E-mail: kera@ims.ac.jp

最近、分子キラリティ由来の物理現象を利用した、分子磁気抵抗デバイスやスピン整流デバイス等の応用研究が盛んである[1]。しかしその動作機構等の詳細は不明な点が多く、キラル分子によるキラリティ識別機構やスピン選択効果の原理解明に向けて、固体表面上に吸着したキラル分子の配向や、その自己組織化膜構造の評価が不可欠である。更に、固体表面における分子配向と集合構造の制御による任意のキラリティ場の創出はキラル分子デバイスの開発研究を加速する[2]。

軸性キラリティとは、結合した二つの化合物とその結合軸を含む面が、同一平面上にない分子によるキラリティのことである。中でも 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl (BINAP) (Fig.1A, B)は野依不斉水素化反応に始まり様々なキラル分子識別のための触媒として盛んに研究されてきた。置換基を適切に選択することで、固体表面上での分子配向制御や外部刺激によるキラル反転制御が行えるため、固相における新たな触媒反応などへの応用が期待できる。

本研究では、軸性キラル分子 BINAP を用い固体表面での自己組織化膜を作製し、単分子層(ML)領域の構造測定を行った。BINAP を清浄化した Au(111)上に真空蒸着し、低温走査トンネル顕微鏡(LT-STM)と低エネルギー電子回折(LEED)を用い局所吸着構造と長周期構造を測定した。

Fig. 1C に、LT-STMにて(R)-BINAPの0.2 ML、0.7 ML、多層膜(> 2 ML)の自己組織化膜成長過程を測定した結果を示す。BINAPは低密度下では分子ダイマー4つからなるリング構造(①)をとる。次に表面上の分子密度が大きくなると分裂したリング構造やダイマー同士が、線上に結合する(②)。そして線構造が結合することで分子膜を形成する(③)。また高分解能 STMの詳細な観察から、規則配列分子膜は単位格子内に2分子を含み、分子双極子が基板に対して垂直かつ交互に吸着したことが示唆された。

更に同条件で作製した(R)-, (S)- BINAPのLEED像比較から、互いの自己組織化膜は基板に垂直な面に対して鏡像反転した関係にあることが分かった。つまり分子薄膜としての構造は(R)-, (S)-BINAPについて等価であるが、二次元場として表面キラリティを選択的に創出可能であることを示した。

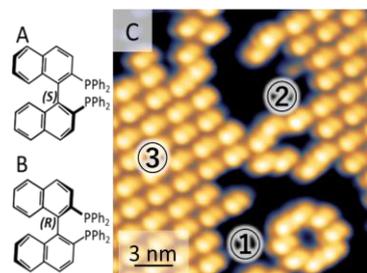


Fig.1: (A) Molecular structure of (R)-BINAP. (B) (S)-BINAP. (C) The STM image of 0.7 ML (R)-BINAP/Au(111).

[1] M. Suda *et al.*, Nat. Commun. **10**, 2455 (2019). [2] R. Stöhr *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed. **50**, 9982 (2011).