キラルな長鎖アルコキシ基を持つアリール基が固定されたグラファイト表面の作成とそのキラル分子認識

(明大院理工¹・明大理工²) ○坂井 虹太¹・田原 一邦²

Production of a Graphite Surface Grafted with the Aryl Group Having a Chiral Long Alkoxy Group and Its Chiral Molecular Recognition Ability (¹Graduate School of Science and Technology, Meiji University, ²School of Science and Technology, Meiji University) OKota Sakai, ¹ Kazukuni Tahara²

Chirality recognition of organic molecules at solid surfaces has been intensively investigated because of the perspective applications for chiral sensors and asymmetric catalysts. A scanning tunneling microscope (STM) is a powerful tool to vitalize such chiral events with molecular-level resolution. Here, we designed and synthesized an aryl diazonium salt having a chiral long alkoxy chain, which was used for the grafting of graphite through the aryl radical generation by electrochemical reduction. Raman spectrum of the functionalized surface confirms the appearance of a D-band, which is attributed to the generation of defects (sp³ carbons in the graphite surface). STM observation revealed that there are many bright dots corresponding to grafted aryl groups on the graphite surface. We finally investigated the effect of the chiral aryl units on the supramolecular chirality in the self-assembly of a dehydrobenzo[12]annulene derivative at the liquid/(functionalized graphite) interfaces by means of STM.

Keywords: Chirality; Aryl diazonium Salt; Dehydrobenzo[12]annulene; Grafting; Scanning Tunneling Microscopy

近年、キラルセンサーや不斉触媒への応用を目的として、固体表面での有機分子のキラリティー認識に関する研究が、分子レベルの分解能を持つ走査型トンネル顕微鏡(STM)を観測ツールとして、盛んに行われている。

今回我々は、キラルな長鎖アルコキシ基を持つアリールジアゾニウム塩を設計・合成し、それを電気化学的に還元することにより発生させたアリールラジカルの炭素表面への付加反応を用いて、キラルなアリール基が共有結合で固定したグラファイト表面を作成した。修飾表面のラマンスペクトルから、付加により生じた欠陥に起因するDバンドが観測された。また、STMによる観測から、付加したアリール基に相当する光点が多数確認された。この修飾表面と有機溶媒の界面において、デヒドロベンゾ[12]アヌレン(DBA)誘導体が作る自己集合構造をSTMにより観測し、表面に導入したキラルなアリール基がDBAの超分子キラリティーに影響するか調査した。

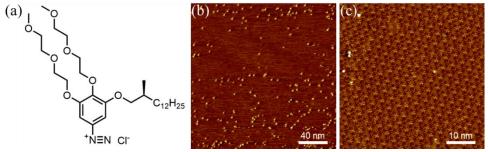


図. (a) 設計・合成したアリールジアゾニウム塩の化学式。(b) 修飾表面の STM 画像。(c) 修飾表面上での DBA 誘導体の自己集合構造の STM 画像。