

STM によるヘリセン誘導体のキラリティーの評価

○服部 卓磨^{1*} 岡田将希¹ 大須賀 秀次² 齋藤 彰¹ 桑原 裕司¹¹大阪大学大学院工学研究科, ²和歌山大学大学院システム工学研究科

Identification of chirality of helicene molecules by STM

○Takuma Hattori¹, Masaki Okada¹, Hideji Osuga², Akira Saito¹, and Yuji Kuwahara¹¹Osaka Univ, ²Wakayama Univ

生体中の分子は、タンパク質や DNA をはじめとしてキラリティーを有する分子が多数存在する。そのため、生体内での生化学反応を解明するうえで、キラル分子同士の認識機構を単一分子レベルで理解することが必要不可欠である。そこで、単純ならせん構造を有するヘリセン分子をモデル分子にすることで、キラル認識の基本的な機構を調べる研究が数多く報告されている¹⁾。ヘリセン分子は芳香族間がオルト位で結合して連なった分子であり、立体障害によってらせん構造が形成している。

分子のキラリティーを評価するうえで、単一分子レベルで直接観察できる走査トンネル顕微鏡(STM)は、有力な手法である。しかし、STM 測定では、電子状態を観察しているため、立体的な分子の吸着構造の詳細を観察することは難しく、原子間力顕微鏡に比べて、キラリティーを STM から識別するのは難しい^{2),3)}。一方で、STM では、試料電圧を変えることで、STM で見られる分子の形状が変化し、キラリティーを識別できるようになることが期待される。しかし、ヘリセン分子において試料電圧依存性を詳細に調べた例はこれまでにほとんどなかった。

本研究では、ヘリセン分子の STM 形状像の試料電圧依存性並びに走査トンネル分光(STS)を用いることで、単一分子レベルでエナンチオマーを識別した。実験には、チオフェン間とベンゼン環が交互に結合した [7]thiaheterohelicene ([7]TH, Fig. 1a) に加えて、この分子の末端にフェニル基がついた [7]thiaheterohelicene-diphenyl ([7]TH-Ph, Fig. 1b) を用いることで、ヘリセン分子のキラル認識機構を比較した。

まず、清浄化した Ag(111) 基板上に、[7]TH 分子を吸着させると、2 つの輝点がジグザグに並んだ構造が観察された。STS 測定を行うことで、非占有最低軌道準位(LUMO)が+1.6 V に、占有最高軌道準位(HOMO)が-2.8 V にあることがわかった。これをもとに STM 形状像の試

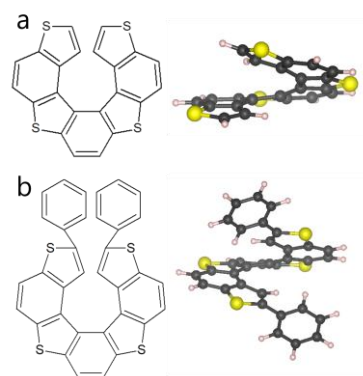


Fig. 1. a TH 分子 b TH-Ph 分子の構造式とモデル

料電圧依存性を調べると、LUMO より上の電圧では、個々の分子が円形に見えたのに対して、LUMO より下の電圧では楕円型を示した。この楕円型の形状像から各分子のキラリティーを識別し、ジグザグに並んだ構造が、2 つの異なるエナンチオマーが交互に配列して形成していることを示した。

[7]TH-Ph 分子も同様に Ag(111) 基板上に吸着させると 6 つの分子の輝点からなる六角形の構造が観察された。STS を行くと、LUMO が+1.3 V 程度にあることがわかったが、[7]TH 分子とは異なり、LUMO 付近で STM の形状像は変化しなかった。一方で、+2 V 以下では丸型に分子が見えたが、+3 V 以上で測定すると、輝点が勾玉型に変化した。この結果より、キラリティーを識別したところ、六角形の 6 つの分子は、同一のエナンチオマーで構成されることがわかった。

以上のように、STM の試料電圧依存性を測定することで、個々の分子のキラリティーを識別した。[7]TH 分子では、異なるエナンチオマーが交互に配列しているが、[7]TH-Ph では、同一のエナンチオマー同士の相互作用を好むことがわかった。これは、フェニル基による立体障害によって、エナンチオマー同士の相互作用が大きく変化したためだと考えられる。

1) K. H. Ernst Acc. Chem. Res. 49, 1182 (2016).

2) O. Stetsovych, *et al.*, Nature Chem. 9, 213(2017).3) H. Zhang *et al.*, Int. J. Mol. Sci. 20 2018, (2019).

*E-mail: hattori@prec.eng.osaka-u.ac.jp