

## 学位論文題名

Observation of Adsorbed Layers of Metal Chelate  
by Scanning Probe Microscopy

(走査型プローブ顕微鏡による金属キレート錯体の吸着層の観察)

## 学位論文内容の要旨

[M(phen)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> (phen = 1,10-phenanthroline)のようなポリピリジル金属錯体はモンモリロナイトに代表される膨潤性層状粘土鉱物に強く吸着(インターカレーション)する。また、この錯体のエナンチオマーとラセミ混合物では膨潤性層状粘土鉱物への吸着量が異なることが知られている。この原因は、粘土表面上において錯体間に立体選択的な相互作用が起きているためだと考えられてきた。このことを実証するために膨潤性層状粘土鉱物表面における錯体の吸着を走査型原子間力顕微鏡(AFM; atomic force microscopy)によって直接観察することを試みたが、測定装置の限界および試料作製が困難なため今までのところ十分な結果が得られていない。一方、マイカは AFM 測定の標準試料として用いられており、その表面は非膨潤性層状粘土鉱物であるが一般的に膨潤性層状粘土鉱物表面のモデルとしてみなされている。そこで本研究では、非膨潤性粘土層状鉱物であるマイカ粉末を用いた実験および金属錯体水溶液中での AFM 観察によってマイカ表面への金属錯体の吸着構造のキラリティの影響を調べた。

また、液晶分子は走査型トンネル顕微鏡(STM; scanning tunneling microscopy)で容易に観察できることが知られている。その研究を行うことによって本来三次元で研究が行われている液晶分子を二次元で観察することにより、三次元で起こっていることを証明、また、新たな異なった観点から研究を行うことができると考えられている。本研究で用いた八面体型金属錯体はカラムナー液晶であるがその温度によって液晶の構造を六方晶系および四方晶系に変えることが知られている。本研究ではまたこれらの分子を STM によって観察することを試みた。

第一章ではこれまでの粘土表面への金属錯体の吸着に関する研究、および、液晶分子の STM 観察について簡単にまとめ概説した。

第二章ではマイカ表面のキラリ識別に関して述べた。粉末状マイカを溶液中に分散させ、その中で分光装置を用いて測定することによってキラリ識別能力があるかをしらべた。また金属錯体溶液中で板状マイカの観察を行うことによってキラリ識別能力があるかを調べた。その結果、粉末状マイカではマイカへの吸着量として、AFM 画像の凹凸としてキラリ識別が観察された。

第三章では液晶性金属錯体の STM による表面観察を行った。液晶分子を滴下・乾燥したサンプルおよび探針に直接滴下した溶液中での測定を行った。その結果、分子レベルも含めて

液晶性金属錯体分子が六方晶系で並んでいることを確認した。これは、今までの論文に適合する。

第四章は第二章から第三章までの総括を、またこれからの研究の展望についても短く述べた。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 西 村 紳 一 郎  
副 査 教 授 山 岸 皓 彦  
(東京大学大学院理学系研究科)  
副 査 教 授 川 端 和 重  
副 査 助 教 授 門 出 健 次

## 学 位 論 文 題 名

### Observation of Adsorbed Layers of Metal Chelate by Scanning Probe Microscopy

(走査型プローブ顕微鏡による金属キレート錯体の吸着層の観察)

[M(phen)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> (phen = 1,10-phenanthroline)のようなポリピリジル金属錯体はモンモリロナイトに代表される膨潤性層状粘土鉱物に強く吸着(インターカレーション)する。また、この錯体のエナンチオマーとラセミ混合物では膨潤性層状粘土鉱物への吸着量が異なることが知られている。この原因は、粘土表面上において錯体間に立体選択的な相互作用が起きているためだと考えられてきた。このことを実証するために膨潤性層状粘土鉱物表面における錯体の吸着を走査型原子間力顕微鏡 (AFM; atomic force microscopy)によって直接観察することを試みたが、測定装置の限界および試料作製が困難なため今までのところ十分な結果が得られていない。一方、マイカは AFM 測定の標準試料として用いられており、その表面は非膨潤性層状粘土鉱物であるが一般的に膨潤性層状粘土鉱物表面のモデルとしてみなされている。そこで本研究では、非膨潤性粘土層状鉱物であるマイカ粉末を用いた実験および金属錯体水溶液中での AFM 観察によってマイカ表面への金属錯体の吸着構造のキラリティの影響を調べた。

また、液晶分子は走査型トンネル顕微鏡 (STM; scanning tunneling microscopy)で容易に観察できることが知られている。その研究を行うことによって本来三次元で研究が行われている液晶分子を二次元で観察することにより、三次元で起こっていることを証明、また、新たな異なる観点から研究を行うことができると考えられている。本研究で用いた八面体型金属錯体はカラムナー液晶であるがその温度によって液晶の構造を六方晶系および四方晶系に変えることが知られている。本研究ではまたこれらの分子を STM によって観察することを試みた。

第一章ではこれまでの粘土表面への金属錯体の吸着に関する研究、および、液晶分子の STM 観察について簡単にまとめ概説した。

第二章ではマイカ表面のキラル識別に関して述べた。粉末状マイカを溶液中に分散させ、その中で分光装置を用いて測定することによってキラル識別能力があるかをしらべた。また金属錯体溶液中で板状マイカの観察を行うことによってキラル識別能力があるかを調べた。その結果、粉末状マイカではマイカへの吸着量として、AFM 画像の凹凸としてキラル識別が観察された。

第三章では液晶性金属錯体の STM による表面観察を行った。液晶分子を滴下・乾燥したサンプルおよび探針に直接滴下した溶液中での測定を行った。その結果、分子レベルも含めて液晶性金属錯体分子が六方晶系で並んでいることを確認した。これは、今までの論文に適合する。

第四章は第二章から第三章までの総括を、またこれからの研究の展望についても短く述べた。

これを要するに、本論文は八面体型金属錯体とマイカとを分光法及び水溶液中での原子間力顕微鏡を用い、初めてマイカ表面でキラル識別をすることを発見した。また、八面体型金属錯体液晶と高配向性グラファイトとを走査型トンネル顕微鏡を用い、分子レベルでの金属錯体の周期構造の観察をするなど、アキラルな表面での走査型プローブ顕微鏡観察について十分に考えられており高く評価できる。

よって、著者は、北海道大学博士(理学)の学位を授与される資格があるものと認める。