

クラウンエーテル環状分子の表面合成

On-Surface Synthesis using Crown Ether

千葉大院工¹, 国立清華大化工²

○柏木 知弥¹, 関 温杜¹, 新井田 真衣¹, 堀江 正樹², 山田 豊和¹

Chiba Univ.¹, Nat. Tsing Hua Univ.²

○Tomoya Kashiwagi¹, Haruto Seki¹, Mai Niida¹, Masaki Horie² and Toyo Kazu Yamada¹

E-mail: toyoyamada@faculty.chiba-u.jp

有機分子と磁性原子を組み合わせた量子磁石の開発を、原子分解能で結晶構造と電子状態計測が同時に可能な走査トンネル顕微鏡(STM)を用いて実施してきた [1-3]。本研究では、4,4',5,5'-テトラブロモジベンゾ[18]-クラウン-6 エーテル(DB18C6-Br4) を用いた表面合成に関して報告する。中心の“環”に異種の原子・分子・イオンをトラップできる極めてユニークな分子であり、量子磁石や触媒クラスタ材料として開発されてきた [4-7]。

この環状分子を前駆体として坩堝にいれ超高真空 STM 装置に取り付け、清浄で原子レベルで平坦な Cu(111)に昇華した。この環状分子の特徴は、終端に臭素原子があるため、金属表面で加熱するとハロゲン元素が脱離し分子間で新たな共有結合をつくる (ウルマン反応)。その結果、ポリマー化する (表面合成)。この環状分子を 453 K アニールすると、“スパゲティ”のような、一次元ランダムストライプネットワークが作製できた [5]。理論計算の予想は、完全なウルマン反応が生じれば、直線状かハニカム格子状のポリマー形成であった。原因は、環状分子間に Cu 原子を介した中間状態によるものと判明した。

そこで、加熱温度を 600 K、650 K、700 K に段階的に上昇し STM 観察を行った。すると、ネットワーク密度低下と分子脱離が観察された。一方、STM 像からハニカム結合割合が 17% から 46%に増加し、直鎖状態や中間状態は減少した。ハニカム格子状態が最安定であることと、直鎖状態での分子脱離が優先的に起こることを示唆した。一方、基板表面全体でのハニカム格子形成は困難とも判明した。異種金属での表面合成に挑戦しているので報告する。

参考文献:

- [1] C. G. Ayani, T. K. Yamada, *et al.*, **Nanoscale** 14, 15111 (2022).
- [2] N. K. M. Nazriq, P. Krueger, T. K. Yamada, **Applied Surface Science** 618, 156628 (2023).
- [3] T. Gozliniski, T. K. Yamada, *et al.*, **Science Advances** 9, eadh9163 (2023).
- [4] T. K. Yamada, *et al.*, **Journal of Materials Chemistry C**, 12, 874 (2024).
- [5] T. K. Yamada, *et al.*, **Nanoscale Horizons**, 9, 718 (2024).
- [6] T. K. Yamada, *et al.*, **The Journal of Physical Chemistry C**, 128, 1477 (2024).
- [7] F. Nishino, T. K. Yamada, *et al.*, **Small**, 202408217 (2024).