

平成 29 年 6 月 1 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13265

研究課題名(和文)分子組織場としての特異的2次元アドレイヤー構築

研究課題名(英文)Construction of two demensional adlayer

研究代表者

竹内 正之(Takeuchi, Masayuki)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・グループリーダー

研究者番号：70264083

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：分子設計を元にした結晶化を利用するのではなく、新規物性に繋がると想定される準安定集合体の検索と構築を目指して、界面に3次元的にデザインされた分子からなアドレイヤー構築を行う研究を遂行した。ダブルデッカー型ポルフィリン錯体(DD)のアドレイヤー構築を電気化学STMにより検討したが、安定な集積構造が確認されなかった。そのため新規にジベンゾペンタレン誘導体、ビフルオリニリデン誘導体を合成し、溶液中における熱的な構造変化と酸化還元挙動については明らかとした。今後、界面での集積挙動を詳らかにする。

研究成果の概要(英文)：Construction of metastable aggregates at the interface (the adlayer construction) from three-dimensionally designed pi-conjugated molecules would lead to new materials with photo- or electronic properties. We firstly tried to use double decker type porphyrin complex with symmetric structure for the adlayer construction on Au(111) by means of electrochemical STM, but no stable integrated structure was confirmed. Therefore, we newly designed synthesized a dibenzopentalene derivative and bifluoronilidene derivatives, and revealed the thermal structure change and the redox behavior in solution. We will clarify the assembling behavior of them at the interface in future.

研究分野：超分子科学

キーワード：アドレイヤー 分子集積 界面

### 1. 研究開始当初の背景

$\pi$  電子系物質のナノスケール～バルク組織化は新奇な電子・光物性を探索する上で非常に重要な戦略の1つであるが、 $\pi$  電子系物質の分子構造と凝縮系における物性・機能との相関には隘路が存在することが多い。従って  $\pi$  電子系物質の未踏物性・機能の探索には、(1) 所望の物性・機能へと導くことの出来る分子骨格・周辺デザイン、(2) 集積化に向けた相互作用部位の導入という戦略に加えて、(3) 組織化過程における平衡の制御、即ちこれまで見出されていない準安定状態へ導く手法が重要となる。申請者らはこれまで、溶液中における自己組織化を中心とした超分子化学的手法を用い、次元性、階層性を兼ね備えた準安定な集合体形成を目指して、ポルフィリン、ヘリセン、フラレン、共役ポリマーなど  $\pi$  電子系分子の3次元的集積化を報告してきた (Langmuir, 2005; Chem. Commun. 2005; Angew. Chem. 2006, 2009, 2011)。また、超分子ポリマーとよばれる軸比の高い1次元集合体構築においては、緻密な集積平衡制御 (Nature Chem. 2014) に成功し、長さの揃った1次元集合体創製(リビング超分子ポリマー)に世界で初めて成功したものの、合目的な準安定な多次元集積化は緒に就いたについたばかりであった。

### 2. 研究の目的

結晶性の固体・溶媒からなる固液界面において「分子の形状」と「分子間相互作用部位」という情報をもとに自己集合せパターンを描くことが可能な2次元アドレイヤー構築は「分子タイリング」とも呼ばれ、1次元、3次元集合体では得ることが困難な形状を範とした2次元混晶、すなわち2次元準結晶様の集積構造の形成も可能となると思われる。

本研究では、分子の形状と分子間の特異的な相互作用を誘起する官能基をデザインし、「分子の固体表面への吸着エネルギー」と「2次元結晶を形成する分子間の弱い相互作用 (van der Waals 相互作用、水素結合など)」を制御することにより、従来バルク中では作製することが困難な二次元表面における準安定な集積構造・2次元アドレイヤーを構築することを目的とした (図1)。

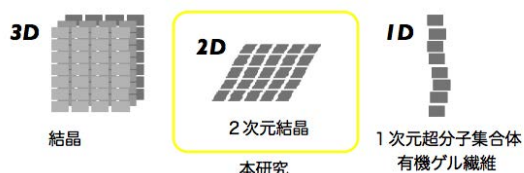


図1. 本研究で検討を行った分子集積構造の次元。動的な構造変換が可能な2次元アドレイヤーに着目した。

2次元アドレイヤーにおいては、溶液中における平衡系では得られない特異配列制御された2次元界面が整備されると考えられ、新たな  $\pi$  電子系有機分子組織場として利用

することも可能となると想起した。これらの吸着した界面の観察、解析には、一般的に真空中、極低温下での走査型トンネル顕微鏡 (STM) 計測が用いられる。本挑戦的萌芽研究では、電気化学界面で計測可能な電気化学STMを用いた。これは電位 (電気化学ポテンシャルによる摂動) で分子-基板間の相互作用の精密制御が可能である点、電解質溶液のpH制御によりその構造を変化させることが可能な点に優位性があり、真空中ではなし得ない穏和な条件下における新しい構造制御の可能性を期待した。

### 3. 研究の方法

$\pi$  電子系物質の新奇な電子・光物性を探索するためには、次元、サイズを考慮したナノスケールの組織化、ならびにそのバルク材料化が重要な戦略の1つである。分子そのものの物性・機能とその凝縮系のそれらにおける隘路を切り拓くためには、集合形態の制御に向けて分子間相互作用のナノレベル理解と応用が必要となる。そのために、本挑戦的萌芽研究では、緻密な分子設計を元にした熱力学安定相、結晶化 (3次元)、を利用するのではなく、新規物性に繋がると想定される準安定集合体の検索と構築を目指して、界面 (2次元) において集積化 (アドレイヤー形成) を行う研究を遂行した。また、界面のアドレイヤーの集積構造に摂動を与えるために、電気化学界面 (Au(111)) の提供とその集合構造解析には電気化学STMを利用し、準安定アドレイヤー構築を構築することを目指した。

まずは、Au(111)界面での集積で実績のある、ポルフィリン誘導体をベースとし金属イオンをサンドイッチした構造を持つダブルデッカー型ポルフィリン錯体(DD)のアドレイヤー構築を検討した。これは、酸化還元活性かつ、高さ方向にも将来的に展開可能な分子であるためである。対称性の高いセリウム(IV)ビス-テトラキス(4-メトキシフェニル)ポルフィリンダブルデッカー型錯体 ( $Ce^{IV}(TMPP)_2$ ) を合成し (図2)、基板浸漬時の母溶媒の選択、その界面への浸漬時間、観測 pH を検討しながら、そのアドレイヤー集積状態を電気化学STMにより観察した。

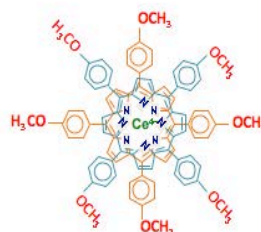


図2.  $Ce^{IV}(TMPP)_2$  の分子構造式。

### 4. 研究成果

アニール放冷した Au(111) サンプルを飽和  $Ce^{IV}(TMPP)_2$  ベンゼン溶液に 30 s 程度浸漬する極めて単純な方法により吸着を実施

し、修飾された Au(111)表面を超純水で洗浄後、pH 3 程度の過塩素酸溶液 (0.05 M HClO<sub>4</sub> と 0.05 M KClO<sub>4</sub> (pH6)で調整) 中へ導入し、電位制御下で STM 観測を行った。電解質溶液の pH や基板電位など種々条件を変更しながら検討を行ったものの、再現性良く単独での集積構造が確認できなかった (図 3)。これは Ce<sup>IV</sup>(TMPP)<sub>2</sub> 分子がデッカー (2 層) 構造であり、分子の回転の影響で、うまくかみ合わなかったことが一因として挙げられる。

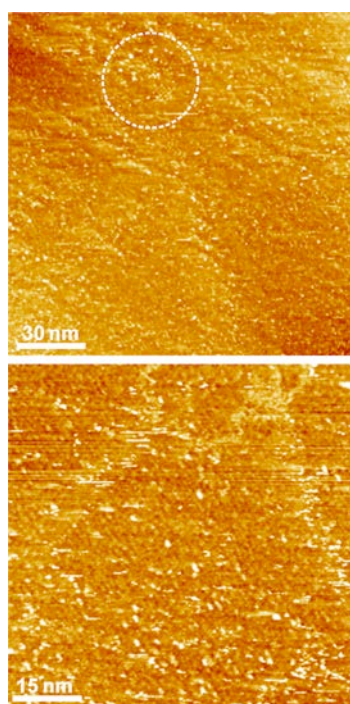


図 3. Au(111)における Ce<sup>IV</sup>(TMPP)<sub>2</sub> が集積したと考えられる STM 像。部分的に配列が制御されたドメインが観測されたが、広範囲での集積は確認されなかった。丸で囲った部分に集積構造が確認される。

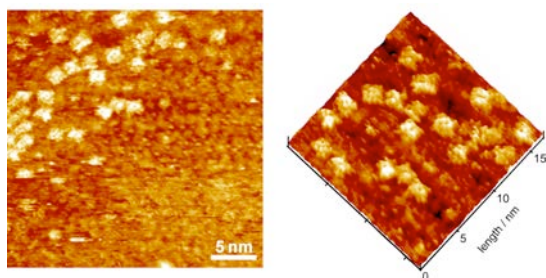


図 4. Au(111)上に形成された Ce<sup>IV</sup>(TMPP)<sub>2</sub> の集積構造の高解像 STM 像。特殊配列ドメインが観測された。

しかし、部分的に配列している箇所を注意深く観察してみると、図 4 に示す STM 像からは分子の形状は明瞭に識別されており一部、メトキシフェニル部位のかみ合わせが確認できた。さらにリングのような構造体の形成が観察された。これは、表面における吸着量の制御により非常に弱い相互作用が誘起

された結果と解釈でき、制御できたとはいえないもののバルク中では決して形成されない構造体の一例と判断できる。さらにこのダブルデッカー分子に関しては、分子間の相互作用 ( $\pi$ - $\pi$  相互作用) に期待するよりも、より強い水素結合作用部位の導入がより準安定性の高い構造体形成を可能とすることを連想させる。電気化学的な電位制御も検討したが、構造相転移などこの系にはあまりその効果は見出されなかった。

Ce<sup>IV</sup>(TMPP)<sub>2</sub> の単独吸着において、被覆率の制御が新奇な構造体形成に重要な因子と考えられたため、同一のポルフィリン骨格をもつものの中心金属にコバルトイオンが配位した CoTMPP 誘導体との 2 次元混晶構築を検討した。図 5 に示す STM 像中の明るいスポットは Ce<sup>IV</sup>(TMPP)<sub>2</sub> 一分子であると考えられ、CoTMPP のドメイン内に任意に混じり込んでいる様子が観察された。Ce<sup>IV</sup>(TMPP)<sub>2</sub> の孤立的な混合状態は達成されたが、肝心の準安定な構造体形成には至らなかった。これらの結果はもう少し末端官能基の性質が異なるポルフィリン分子との混合が Ce<sup>IV</sup>(TMPP)<sub>2</sub> 分子間の相互作用を誘起させることを連想させる。

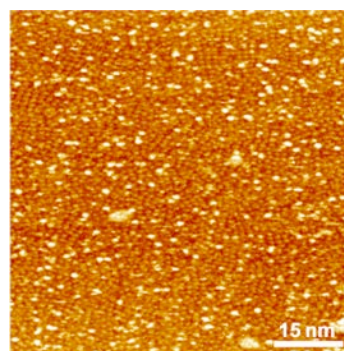


図 5. Au(111)における CoTMPP と Ce<sup>IV</sup>(TMPP)<sub>2</sub> の共集積構造：配列が制御された CoTMPP のドメインが観測されたが、Ce<sup>IV</sup>(TMPP)<sub>2</sub> の集積は確認されなかった。

そこで、集積可能な分子構造として、酸化還元による動的挙動の変化が想定される、フェロセン誘導体、ジベンゾペンタレン誘導体、ビフルオリニリデン誘導体を新規に合成することとした。

現在までに、ジベンゾペンタレン誘導体、ビフルオリニリデン誘導体の合成は終了し、溶液中における熱的な構造変化と酸化還元挙動について明らかとしつつある。ジベンゾペンタレン誘導体は、既存物質から 7 step の合成反応を経て、合成することが可能であった。サイクリックボルタンメトリー測定からは可逆な 2 電子の酸化還元過程が確認され、Au(111)面での応答が期待される (図 6)。

2 カ所のフルオレンユニットがペンタレン骨格に結合している二重結合は立体障害のために歪んでおり、その結果、溶液中では meso 体とラセミ体の混合物として存在する。

温度可変 NMR により解析した結果、フルオレン環の振動に引き続き、2重結合周りの熱異性化反応が進行することが明らかとなった。また固体状態においても、200°C付近で中間相が見られ、熱的な異性化挙動と連動していることが示唆されている。

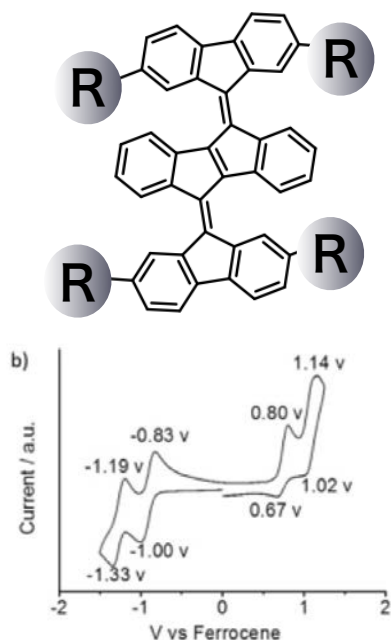


図 6. 合成したジベンゾペンタレン誘導体の構造と塩化メチレン中における酸化還元挙動.

以上の様に、熱による異性化と酸化還元反応による構造変化を考慮にいれると、本研究目的にかなった分子だと考えられる。

今後、引き続き研究を遂行し、界面での集積挙動を詳らかにする。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 7 件)

(1) 久留巢祐介、今井圭吾、西山勝彦、吉本惣一郎

2-ピリジンチオールをベースとするチオール単分子膜作製とその電気化学的評価  
電気化学会第 84 回大会 (2017 年 3 月 25-27 日, 首都大学東京, 八王子市, 東京都)

(2) 吉本惣一郎

電極表面上でのチオール分子の孤立化  
エキゾチック自己組織化材料・金属と分子集合 合同シンポジウム (2016 年 11 月 23-24 日, 鳥取大学, 鳥取市, 鳥取県)

(3) Masayuki Takeuchi

Supramolecular Design of Conjugated Molecules and Polymers toward Functional Organic Materials

Nanomaterials Summer Retreat (August 24, 2016, University of British Columbia, Vancouver, Canada)

(4) Atsuro Takai, Masayuki Takeuchi

Stimuli-responsive  $\pi$ -Conjugated systems bearing Rotational Units

Pacificchem 2015 (December 15-20, 2015, Honolulu, USA)

(5) 高井淳朗、竹内正之

Conjugated Supramolecular Materials based on Designed Conjugated Molecules and Polymers

化学系学会東北大会 (2015 年 9 月 12-13 日, 東北大学, 仙台市, 宮城県)

(6) Masayuki Takeuchi

Supramolecular Approach toward Functional  $\pi$ -Materials Ensemble

ICMAT 2015 (June 28-30, 2015, Singapore, Singapore)

(7) 竹内正之

$\pi$  共役系分子・高分子の機能プログラミング  
第 152 回東海高分子研究会講演会 (2015 年 6 月 13 日, 名古屋大学, 名古屋市, 愛知県)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.nims.go.jp/macromol>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

竹内 正之 (TAKEUCHI, Masayuki)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・分子機能化学グループ・グループリーダー

研究者番号：70264083

(2) 研究分担者

吉本惣一郎 (YOSHIMOTO, Soichiro)

熊本大学・大学院先端機構・准教授

研究者番号：30323067