

平成 22 年 5 月 11 日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2007～2009

課題番号：19750033

研究課題名（和文）平面パイ共役分子を用いた表面ナノ空間の形状制御と鑄型効果

研究課題名（英文）Structural Tuning and Template Effect of Surface Nanospace by using Planer π -Conjugated Molecules

研究代表者

田原 一邦（TAHARA KAZUKUNI）

大阪大学・大学院・基礎工学研究科・助教

研究者番号：40432463

研究成果の概要（和文）：パイ共役化合物が固液界面において形成する二次元多孔性ネットワークの表面ナノ空間を対象として、スペーサー分子の組み込みによる拡張、表面上での化学反応による共有結合による固定、ゲスト共吸着による多成分配列の形成について調査した。その結果、前者二つの課題では、目的達成につながる重要な成果を得ることができた。最後の課題については、目的通りの多成分構造体の構築に成功した。これら成果は、ナノテクノロジー分野の発展を促す重要な成果である。

研究成果の概要（英文）：To the surface nanospace of 2D porous molecular network formed by π -conjugated molecules at a liquid/solid interface, we investigated an expansion by insertion of spacer molecule, fixation via covalent bonding by chemical reaction on the surface, and formation of multi-component alignment by guest co-adsorption. As a result, in the former two projects, important results toward the final goal of these projects were obtained. We also achieved the construction of multi-component alignment. These results are very important for the development in field of nanotechnology.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,300,000	0	1,300,000
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	600,000	3,900,000

研究分野：有機化学、超分子化学、表面化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：自己組織化、走査型プローブ顕微鏡、有機化学、表面・界面物性、固液界面

1. 研究開始当初の背景

ナノサイズの有機分子や分子集合体の固体表面上における配置を制御することは、有機

薄膜材料の開発やナノパターニング技術との関連から、学術的のみならず応用面においても興味を持たれ、近年盛んに研究が行われて

いる。中でも分子間相互作用に起因する自己集合を用いた二次元結晶の形成と構造制御に注目が集まっている。このような二次元結晶は、超高真空、大気中、固液界面などの条件において走査型トンネル顕微鏡 (STM) により観察することができる。特に、固液界面における二次元結晶の形成は、操作が簡便であり、温和な条件下で行うことができる。しかし、固液界面における有機分子を用いた二次元結晶の構造制御とその機能に関する研究は、国外では盛んに行われている。国内では、関連研究として電気化学STMを用いた有機分子の配列の観察などが挙げられるが、国外と比較すると研究例は少ない。

これまで申請者は、当該分野において先駆的な研究を行っているルーバン大学、Prof. F. C. De Schryverのグループと共同して、アセチレンとベンゼンから構成されるデヒドロベンゾ[12]アヌレン (DBA) 誘導体のグラファイト 有機溶媒界面において形成される二次元結晶構造をSTMにより明らかにした。この成果を発端とし、より発展的な研究として本申請課題に取り組んだ。

2. 研究の目的

本申請課題では、デヒドロベンゾ[12]アヌレン (DBA) 誘導体が固液界面において形成する二次元分子ネットワークに含まれる二次元ナノ空間 (空孔) の形状を、合成化学的に設計された分子を用いて制御することを第一の目的とし、さらに空孔を利用した異分子の共吸着について評価することを第二の目的とした。具体的には、以下の三つの課題に取り組んだ。

(1) DBAのハニカム構造へのスパーサー分子の導入による空孔の拡張を利用した空孔サイズ制御

(2) DBAのハニカム型分子ネットワークの表面における化学反応を利用した共有結合による固定

(3) DBAのハニカム型分子ネットワークの空孔を利用した多成分からなる機能性分子の同時配列制御

3. 研究の方法

課題 (1)~(3) 通じて、目的に応じて新たなDBA誘導体やマクロサイクル誘導体の合成をはじめに行った。次に、固液界面における分子配列をSTMにより観察した。(1) ではスパーサーとなる分子をDBAに混合し、組み込みおよび拡張が起こるかどうかが調査した。(2) では合成したDBA誘導体の分子配列に対して、紫外光、熱、化学試薬の添加による、表面での化学反応生起について調査した。(3) 合成した分子が形成する二次元分子ネットワークの空孔へのゲスト共吸着について調査した。

4. 研究成果

(1) 申請書に記載したスパーサー分子の合成を行い、DBAと混合した際のネットワークについて走査型トンネル顕微鏡により調査を行ったが、期待された二成分よりなる拡張されたハニカム構造は観察されなかった。そこでスパーサー分子の再設計を行い、系統的に調査したところ、興味深いことに、二つの異なる成分が乱雑に混ざり合った複雑な多孔性ネットワークが形成されることが分かった。ネットワークの拡張には成功しなかったものの、混合ネットワークを形成させるための重要な知見が得られた。

(2) 合成したブタジインユニットをアルキル側鎖に含むDBA誘導体の単層膜に対して、パルス電圧や光照射、活性試薬の添加による化学反応を用いてブタジイン間の架橋反応について検討した。その結果、反応の進行は示唆される結果は得られたものの、その進行に伴いネットワーク構造が壊れることが分かった。この結果を分子設計に活かし、イミン結合により共有結合を作成できる新規分子の合成を行う予定であり、今後につながる知見を数多く得ることができた。

(3) 目的通り、多成分からなる構造体の構築に成功した。また類縁体を用いた検討により、四成分からなる二次元分子ネットワークの形成に世界ではじめて成功した。

なお、本課題の進展に伴い、関連する研究についても多くの成果を得ることができた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計7件)

Tahara, K.; Okuhata, S.; Adisoejoso, J.; Lei, S.; Fujita, T.; De Feyter, S.;

Tobe, Y. "2D Networks of Rhombic-Shaped Fused Dehydrobenzo[12]annulenes: Structural Variations under Concentration Control" *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17583–17590 (査読有り).

Adisoejoso, J.; Tahara, K.; Okuhata, S.; Lei, S.; Tobe, Y.; De Feyter, S. "2D Crystal Engineering: a Four-Component Architecture at a Liquid-Solid Interface" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7353–7357 (査読有り).

Lei, S.; Surin, M.; Tahara, K.; Adisoejoso, J.; Lazzaroni, R.; Tobe, Y.; De Feyter, S. "Programmable Hierarchical Three-Component 2D Assembly at a Liquid-Solid Interface: Recognition, Selection, and Transformation" *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2541–2546 (査読有り).

Tahara, K.; Lei, S.; Mössinger, D.; Kozuma, S.; Inukai, K.; De Schryver, F. C.; Höger, S.; Tobe, Y.; De Feyter, S. "Giant Molecular Wheels in Giant Voids; Two-Dimensional Molecular Self-Assembly Goes Big" *Chem. Commun.* **2008**, 3897–3899 (査読有り).

Lei, S.; Tahara, K.; Feng, X.; Furukawa, S.; De Schryver, F. C.; Müllen, K.; Tobe, Y.; De Feyter, S. "Molecular Clusters in Two-Dimensional Surface-Confined Nanoporous Molecular Networks: Structure Rigidity and Dynamics" *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7119–7129 (査読有り).

Tahara, K.; Lei, S.; Mamdouh, W.; Yamaguchi, Y.; Ichikawa, T.; Uji-i, H.; Sonoda, M.; Hirose, K.; De Schryver, F. C.; De Feyter, S.; Tobe, Y.

"Site-Selective Guest Inclusion in Molecular Networks of Butadiyne-Bridged Pyridino and Benzo Square Macrocycles on a Surface" *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7119–7129 (査読有り).

Lei, S.; Tahara, K.; De Schryver, F. C.; Van der Auweraer, M.; Tobe, Y.; De Feyter, S. "One Building Block, Two Different Supramolecular Surface-Confined Patterns: Concentration in Control at the Solid/Liquid Interface" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2964–2968 (査読有り).

[学会発表](計 20 件)

犬飼晃司, 田原一邦, Steven De Feyter, 戸部義人, "アゾベンゼン部位を含むデヒドロベンゾ[12]アヌレン誘導体の多孔性 2 次元ネットワーク: ゲスト共吸着に及ぼすアゾベンゼン部位の影響", 日本化学会第 90 春季年会, 東大阪 (2010.3.26).

後藤田潤, 田原一邦, Steven De Feyter, 戸部義人, "ブタジイン架橋四角形マクロサイクルのモジュール式分子ネットワーク形成", 日本化学会第 90 春季年会, 東大阪, (2010.3.26).

Kazukuni Tahara, Jun Gotoda, Calden N. Stimpson, Jinne Adisoejoso, Steven De Feyter, Yoshito Tobe, "Modular Molecular Networks of Butadiyne-Bridged Macrocycles", The 11th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, Kyoto, Japan (2009.11.10).

後藤田潤, Calden N. Stimpson, 田原一邦, 戸部義人, "ブタジイン架橋マクロ

サイクルのモジュール式分子ネットワーク形成", 第 20 回基礎有機討論会, 桐生 (2009.9.28).

Kazukuni Tahara, Jinne Adisoejoso, Satoshi Okuhata, Shengbin Lei, Steven De Feyter, Yoshito Tobe, "2D Crystal Engineering: a Four-Component Architecture at a Liquid-Solid Interface", 13th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, Luxembourg, Luxembourg (2009.7.20).

Jun Gotoda, Kazukuni Tahara, Yoshito Tobe, "Formation of Modular Molecular Networks of Butaiyne-Bridged Macrocycles", 13th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, Luxembourg, Luxembourg (2009.7.20).

後藤田潤, 田原一邦, 戸部義人, "ブタジイン架橋マクロサイクルのモジュール式分子ネットワーク形成に関する研究", 第 5 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 宇都宮 (2009.5.31).

田原一邦, Shengbin Lei, 犬飼晃司, Steven De Feyter, Frans C. De Schryver, 戸部義人, "異なるアルコキシ基により置換された非対称デヒドロベンゾ[12]アヌレンの形成する単層膜", 日本化学会第 89 春季年会, 千葉 (2009.3.30).

奥畑智, Jinne Adisoejoso, Shengbin Lei, 田原一邦, Frans C. De Schryver, Steven De Feyter, 戸部義人, "多孔性分子ネットワークによる 4 成分 2 次元配列制御", 日本化学会第 89 春季年会, 千葉 (2009.3.30).

犬飼晃司, 原典孝, 田原一邦, Charles

A. Johnson II, Michael M. Haley, 戸部義人, "ブタジイン架橋デヒドロベンゾ[12]アヌレンの固液界面における分子配列と反応性", 日本化学会第 89 春季年会, 千葉 (2009.3.29).

松下稔, 片山直浩, 田原一邦, Charles A. Johnson II, Michael M. Haley, 戸部義人, "パイ共役分子のコアの形状ならびにアルキル鎖の置換様式が与える 2 次元分子ネットワーク形成への影響", 日本化学会第 89 春季年会, 千葉 (2009.3.29).

田原一邦, 奥畑智, Shengbin Lei, Jinne Adisoejoso, Frans C. De Schryver, Steven De Feyter, 戸部義人, "菱形の形状を有する縮環型デヒドロベンゾ[12]アヌレンの多孔性 2 次元分子ネットワーク: 構造とゲスト共吸着", 第 19 回基礎有機化学討論会, 吹田 (2008.10.4).

犬飼晃司, Shengbin Lei, 田原一邦, Frans C. De Schryver, Steven De Feyter, 戸部義人, "共有結合で結ばれた 2 次元分子ネットワークの合成に向けて", 第 19 回基礎有機化学討論会, 吹田 (2008.10.3).

片山直浩, 田原一邦, 戸部義人, "菱形ピリジノファンの固液界面における 2 次元分子ネットワークの形成とゲスト分子の共吸着", 第 3 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 東京 (2008. 6. 1).

奥畑智, 田原一邦, 藤田匠, Shengbin Lei, Jinne Adisoejoso, Frans C. De Schryver, Steven De Feyter, 戸部義人, "菱形の形状を有する縮環型デヒドロベンゾ[12]アヌレンの固液界面における自己集合", 第 3 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 東京 (2008. 6.

1).
奥畑智, 藤田匠, Shengbin Lei, Yihong Lu, 田原一邦, Frans C. De Schryver, Steven De Feyter, 戸部義人, "菱形の形状を有する縮環型デヒドロベンゾ [12]アヌレンの固液界面における自己集合", 日本化学会第 88 春季年会, 東京 (2008.3.28).

片山直浩, 奥畑智, 藤田匠, 田原一邦, 戸部義人, "菱形ピリジノファンの合成と固液界面における分子ネットワークの形成", 第 1 回有機電子系シンポジウム, 東京 (2007.12.8).

Satoshi Okuhata, Takumi Fujita, Kazukuni Tahara, Yoshito Tobe, "Substituent Effect on the Formation of the Kagomé Network of Bis(dehydrobenzoannulene)s at the Solid-Liquid Interface", International Symposium on Green Sustainable Biological and Chemical Processes, Osaka, Japan (2007. 11. 16).

Kazukuni Tahara, Weal Mamdouh, Yui Yamaguchi, Hiroshi Uji-i, Ichikawa Tomoyuki, Motohiro Sonoda, Keiji Hirose, Steven De Feyter, Frans C. De Schryver, Yoshito Tobe, "Control of Spacing Arrangement of Guest Molecule on Two-Dimensional Molecular Network of Butadiyne-Bridged Square Macrocyclic", 12th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, Awaji, Japan (2007.7.24).
Satoshi Okuhata, Takumi Fujita, Kazukuni Tahara, Yoshito Tobe, "Substituent Effect on the Formation

of the Kagomé Network of Bis(dehydrobenzoannulene)s at the Solid-Liquid Interface", 12th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, Awaji, Japan (2007.7.23).

[図書](計1件)

有機分子を固体表面に並べて作る幾何学模様, 戸部義人, 田原一邦, *機能材料*, 査読無し, **29**, 6-15 (2009).

[その他]

ホームページ等

<http://www.supra.chem.es.osaka-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田原 一邦 (TAHARA KAZUKUNI)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教

研究者番号: 40432463

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: