

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 29 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2009～2011

課題番号：21245012

研究課題名（和文） 精密分子設計に基づく固液界面での 2 次元分子結晶の制御と機能

研究課題名（英文） Control and Functions of Two-Dimensional Molecular Crystals at Solid Liquid Interfaces Based on Precise Molecular Design

研究代表者

戸部 義人 (TOBE YOSHITO)

大阪大学・基礎工学研究科・教授

研究者番号：60127264

研究成果の概要（和文）：本研究は、固体表面にプログラム化された 2 次元分子ネットワークを構築するための指導原理を導出し、未開拓の 2 次元結晶工学を開拓することを目的として研究を行った。その結果、(1) 最大 4 種類の多成分分子から構成される複雑な 2 次元分子結晶（分子モザイク）の構築、(2) 2 次元分子結晶における熱力学モデルの構築に基づく構造制御の指導原理の導出、(3) 2 次元分子結晶が形成する空孔における特異的分子取り込みや化学反応場としての機能開発を行った。

研究成果の概要（英文）：This research was undertaken aiming at the elucidation of guiding principles for constructing programmed two-dimensional molecular networks on solid surfaces and thus exploring the undeveloped field of two-dimensional crystal engineering. Through experimentations, the following unprecedented results were uncovered: (1) complex two-dimensional crystals (molecular mosaics) consisting of multiple components including the one composed by four components were achieved, (2) guiding principles for control of two-dimensional crystal structures were elucidated by constructing thermodynamic models for the control, and (3) functions of pores formed in two-dimensional crystals as molecular binding sites as well as chemical reaction sites were developed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	23,300,000	6,990,000	30,290,000
2010 年度	7,000,000	2,100,000	9,100,000
2011 年度	6,700,000	2,010,000	8,710,000
総計	37,000,000	11,100,000	48,100,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：2 次元結晶光学、自己組織化、走査プローブ顕微鏡、パイ共役系、分子認識、有機合成化学

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 近年、有機材料の分子エレクトロニクスやフォトニクスへの応用の観点から、機能性分子集合体の分子レベルでの構造制御が強く求められている。有機分子の結晶における

3 次元構造の制御については「結晶工学」の概念が広く受け入れられているが、固体表面上における 2 次元分子集合の研究は、走査型トンネル顕微鏡 (STM) 技術の発達とともに漸く活発な研究領域になりつつあると

ころであった。特に、2次元結晶ともよばれる規則的かつ階層的な2次元分子集合体の制御は、ナノテクノロジーへの応用の観点からも多大の関心を集めていた。そのなかでも固液界面における2次元集合体の構造制御に関する研究については、我国においては物理学や物理化学の領域では高い研究レベルにあったものの、有機化学分野からの取り組みに関しては大きく遅れをとっていた。

(2) 我々は、ルーバン大学(ベルギー)の S. DeFeyer 教授のグループとの STM 観測を研究ツールとする共同研究により、三角形や四角形の明確な平面構造の  $\pi$  電子系を核とし長鎖アルキル基をもつ分子群を用いた固液界面における2次元分子ネットワークの構造制御に関する研究を行ってきた。これらの化合物が形成する分子ネットワークでは、アルキル鎖が互いに組み合わせることにより、van der Waals 力 (以下 v d W 力) が駆動力となって、集合体の構造制御が達成されている。さらに、三角マクロサイクルのアルキル鎖長、溶媒、濃度に関する効果を明らかにし、空孔を有する2次元結晶構造を形成するための定性的な設計指針を導いた。このほか、ハニカム空孔へのゲスト分子の共吸着による3成分共吸着系の形成など、多成分から構成される2次元超分子系についても研究を展開してきた。

## 2. 研究の目的

本研究は上述の成果に基づき、固液界面における2次元分子集合体の化学をさらに推進し、2次元結晶工学の次元にまで研究レベルを発展させることを目的として行った。

具体的には以下の課題に取り組んだ。

- (1) 多成分分子から構成される2次元分子結晶 (分子モザイク) の構築
- (2) 2次元分子結晶における動的挙動と指導原理の導出
- (3) 2次元分子結晶が形成する反応場における特異的化学反应とその応用

## 3. 研究の方法

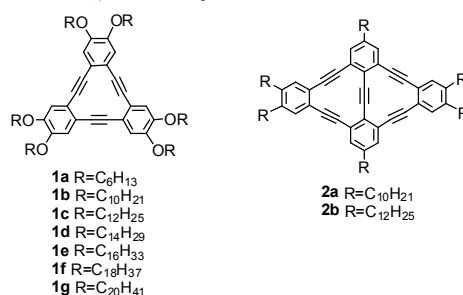
以下の各課題において、分子ネットワークを形成する分子の合成とグラファイト/溶媒の固液界面において形成される分子ネットワークの STM 観測に加えて、必要に応じて分子力学法や Monte Carlo 法によるシミュレーションを行うことにより研究を行った。

(1) 多成分分子から構成される2次元分子結晶 (分子モザイク) の構築

①異なる三角マクロサイクルにより形成される混合2次元分子ネットワーク

これまで同種の三角マクロサイクルが形成するハニカム構造の形成について明らか

にしてきたので、不整合が生じるような異種分子間を組み合わせについて検討した。すなわち異なる長さのアルキル鎖をもつ三角分子 **1b-1g** のうちの2種を混合した系と、C10あるいはC16側鎖をもつ三角分子 **1b** と **1e** の組み合わせにおける濃度効果を利用したネットワーク構造変化について調査した。さらに、共役  $\pi$  コアの形が異なる2種の分子、すなわち三角分子 **1b** と菱形分子 **2a** との混合系が形成する2次元分子ネットワーク構造についても調査した。



②4成分の分子から構成される2次元分子ネットワークの構築

菱形分子 **2b** が形成するカゴメ構造の分子ネットワークの六角形の空孔にコロネン (COR) とイソフタル酸 (ISA) 6量体が共吸着され、さらに三角形の空孔にトリフェニレン (TRP) が共吸着された4成分の分子から構成される2次元ネットワーク (分子モザイク) の形成が可能かどうかについて調査した。

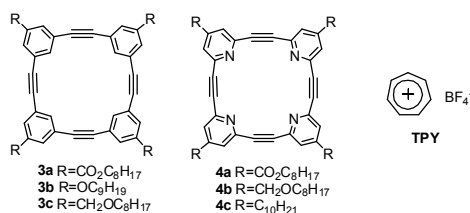


③三角マクロサイクルの金(111)/溶媒界面における超格子構造の形成

三角分子 **1a** と COR の2成分系および三角分子 **1b** と COR および ISA の3成分系が、金(111)表面と有機溶媒の界面で形成する超格子構造について調査した。

④異なる四角マクロサイクルにより形成される混合2次元分子ネットワーク

我々は、側鎖上に酸素官能基をもつ四角形のマクロサイクル **3a** と **4c** が、双極子-双極子相互作用によって交互に配列した2次元分子ネットワークを形成することを既に報告している。この現象の一般性を調べる目的で、**3b, 3c, 4a, 4b** の混合物がどのような挙動

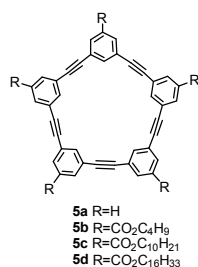


を示すかについて調査した。なお、分子を区別するため、ピリジノファン類に特異的に錯形成するトロピリウム塩(TPY)を添加した。

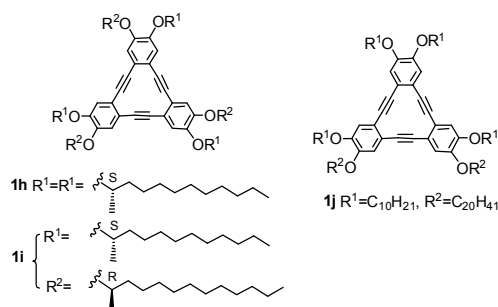
(2) 2次元分子結晶における動的挙動と指導原理の導出

①五角マクロサイクルが形成する2次元分子ネットワーク

五角形の分子は2次元空間に細密充填型でパッキングすることができないため、準結晶を形成する可能性がある。以上の観点から、五角マクロサイクル **5a-5d** が固液界面において形成する2次元分子ネットワークについて調査した。



②キラルな側鎖をもつ三角マクロサイクルにより形成されるキラルな空孔を有する2次元分子ネットワークの形成



これまで多孔性の分子ネットワークのキラリティの制御についてはこれまで全くなされていなかった。そこで、キラルな空孔を有する2次元分子ネットワークを形成することを目的として、マクロサイクル **1h**, **1i** を合成し、それらの2次元ネットワークのキラリティについて調査した。また、アキラルなマクロサイクル **1c** が形成する多孔性分子ネットワークへの **1h**, **1i** による不斉誘起に関しても調べた。

③異なる鎖長のアルキル鎖をもつ三角マクロサイクルが形成する2次元分子ネットワーク

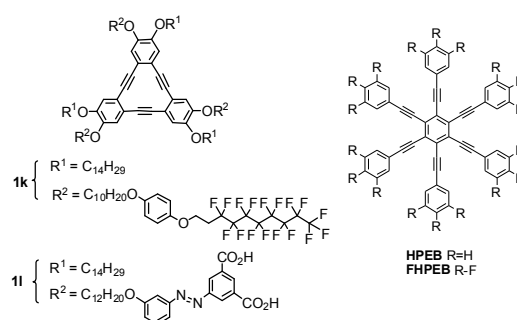
分子内に異なる長さのアルキル鎖を有するマクロサイクル **1j** が形成する2次元分子ネットワークに関する研究を行った。対称性の高い p6 とより低い p2 の二つの分子ネットワークができる可能性があり、エントロピーの効果が観測されるものと期待した。

④三角マクロサイクルが形成する2次元分子ネットワーク構造に及ぼす温度効果

三角マクロサイクル **1c-1e** を用いて温度によるネットワーク構造変化について詳細に検討し、定量的な熱力学モデルに基づき2次元分子ネットワーク形成の指導原理を導出することを目的に研究を行った。

(3) 2次元分子結晶が形成する反応場における特異的化学反应とその応用

フッ素間相互作用に基づく分子認識能と光によるスイッチング機能をもつ多孔性分子ネットワークの形成に関して研究を行った。空孔を化学修飾するため、単純な C14 アルキル鎖とアルキル鎖の末端に官能基をもつ置換基が交互に置換した三角マクロサイクル **1k**, **1l** を合成した。



①空孔内がフッ化アルカンで修飾された多孔性分子ネットワークの構築と分子認識

三角マクロサイクル **1k** が形成する多孔性分子ネットワークの大きさに適合するゲスト分子として、ヘキサキス(フェニルエチニル)ベンゼン(HPEB)とそのフッ化物(FHPEB)をとりあげ、空孔内への共吸着の違いについて調査した。

②空孔内に光応答性アゾベンゼン基が配置された多孔性分子ネットワークの構築と分子認識

アゾベンゼンジカルボン酸部位を有する三角マクロサイクル **1l** においては、ISA 6 量体と COR のヘテロクラスターのように、空孔内に1個の COR 分子を選択的に取り込むことが予想される。アゾベンゼン部位の光異性化により一部がシス構造に異性化すると空孔内に COR 分子がさらに吸着できる空間が生じ、共吸着される COR 分子の数を可逆的に変化させることができると期待される。このような2次元空孔におけるスイッチングが実現できるかどうかをSTM観測により調査した。

#### 4. 研究成果

(1) 多成分分子から構成される2次元分子結晶(分子モザイク)の構築

①異なる三角マクロサイクルにより形成される混合2次元分子ネットワーク

1b-1g のアルキル基の鎖長の差が2炭素までの場合には2種の分子が均一に混合するのに対し、4炭素以上になると相分離を起こしやすくなることを明らかにした。また1bと1eの組み合わせにおいては、低濃度ではともに多孔性構造を形成し、高濃度では1bの多孔性構造と1eの細密充填構造が共存するという現象を見出した。

三角分子1bと菱形分子2aとの混合系では、規則的なネットワークは形成されず、部分的に規則的な2次元ガラス状態が観測された。

#### ② 4成分の分子から構成される2次元分子ネットワークの構築

固液界面において菱形分子2bのカゴメ構造の六角形の空孔にCORとISA6量が共吸着され、三角形の空孔にTRPが共吸着された4成分分子モザイクの形成に世界で初めて成功した(図1)。

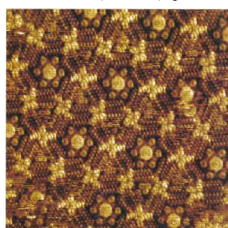


図1

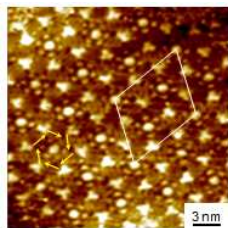


図2

#### ③ 三角マクロサイクルの金(111)/溶媒界面における超格子構造の形成

金(111)/有機溶媒界面において、1aとCORの2成分系および1bとCORおよびISAの3成分系が、異なる六角構造のネットワークで構成される超格子構造を形成することを見出した(図2)。この現象はグラファイトを用いた場合には観測されないため、基板と基質の弱い相互作用が駆動力になっている。

#### ④ 異なる四角マクロサイクルにより形成される混合2次元分子ネットワーク

すでに見出していた3aと4cの1次元的な交互配列に加えて、エーテル誘導体3b, 4bの組み合わせにおいても交互配列が形成されることを見出した。さらにこの場合には、双極子-双極子相互作用が均等に作用し、2次元的に配列が制御されることがわかった(図3)。そのほかの場合には、優先吸着がランダムな混合が観測された。

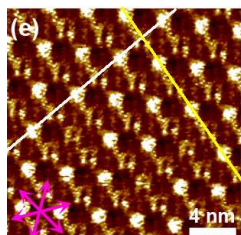


図3

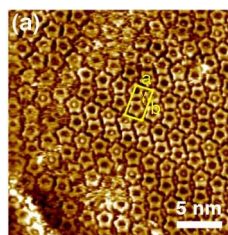


図4

#### (2) 2次元分子結晶における動的挙動と指導原理の導出

##### ① 五角マクロサイクルが形成する2次元分子ネットワーク

5a-5dが固液界面において形成する分子ネットワーク構造について調査したところ、アルキル置換体はv d W相互作用により細密充填型構造を形成し五角形の特徴が出現しなかったが、金(111)表面で無置換体5aはダイマーユニットから構成される分子ネットワークを形成した(図4)。

##### ② キラルな側鎖をもつ三角マクロサイクルにより形成されるキラルな空孔を有する2次元分子ネットワークの形成

1hが100%ホモキラルな多孔性2次元ネットワークを形成することを見出した(図5)。1iによりアキラルな1cの分子ネットワークに効率よくキラリティが誘起できることも分かった(図6)。これらはいずれも世界で初めて観測された現象である。

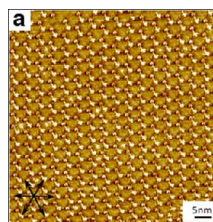


図5

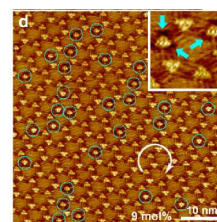


図6

##### ③ 異なる鎖長のアルキル鎖をもつ三角マクロサイクルが形成する2次元分子ネットワーク

1jが対称性の高いp6型の分子ネットワーク(図7)よりも対称性の低いp2構造を優先的に形成することを見出した(図8)。これは後者の方がエントロピー的に有利であるためであると推定した。

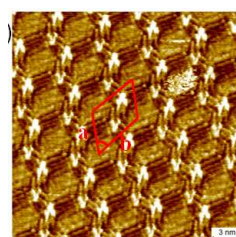


図7

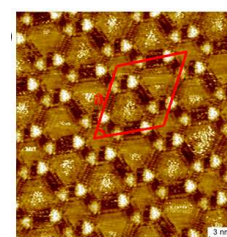


図8

##### ④ 三角マクロサイクルが形成する2次元分子ネットワーク構造に及ぼす温度効果

1c-1eを用いて温度によるネットワーク構造変化について詳細に検討したところ、1eの場合に明確な相転移を観測することができた。1eの相転移現象を説明するための熱力学モデルを導出した。

##### (3) 2次元分子結晶が形成する反応場における特異的化学反应とその応用



①空孔内がフッ化アルカンで修飾された多孔性分子ネットワークの構築と分子認識

**1k** が形成する多孔性分子ネットワークにゲスト分子として **HPEB** と **FHPEB** を加えたところ、フッ素間相互作用により後者がより多く共吸着されることがわかった (図9)。2次元空間における分子認識が可能であることを例証することができた。

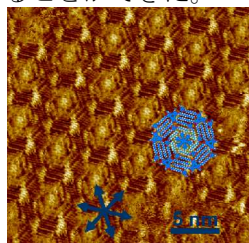


図9

②空孔内に光応答性アゾベンゼン基が配置された多孔性分子ネットワークの構築と分子認識

まず、**11** の空孔に1個の **COR** 分子が選択的に取り込まれることを確認した (図10)。次に光照射によりアゾベンゼン部位の異性化を誘起すると、共吸着された **COR** 分子の数が増加することを見出した (図11)。このように2次元空孔サイズのスイッチングに初めて成功した。

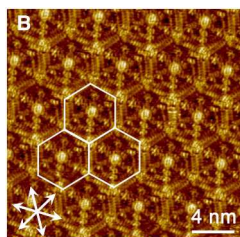


図10

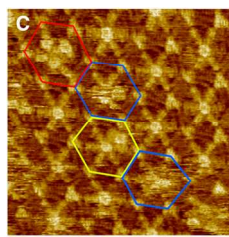


図11

## 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14件)

- ① One Building Block, Two Different Nanoporous Self-Assembled Monolayers: A Combined STM and Monte Carlo Study, Adisojojoso, J.; Tahara, K.; Lei, S.; Szabelski, P.; Rzyzsko, W.; Inukai, K.; Blunt, M.; Tobe, Y.; De Feyter, S., *ACS Nano*, **6**, 897-903 (2012). DOI: 10.1021/nn204398m
- ② Formation of a Non-Crystalline Bimolecular Porous Network at a Liquid/Solid Interface, Tahara, K.; Ghijsens, E.; Matsushita, M.; De Feyter, S.; Tobe, Y., *Chem. Commun.*, **47**, 11459-11461 (2011). DOI: 10.1039/C1CC14362J

- ③ Control and Induction of Surface-confined Homochiral Porous Molecular Networks, Tahara, K.; Yamaga, H.; Ghijsens, E.; Inukai, K.; Adisojojoso, J.; Blunt, M. O.; De Feyter, S.; Tobe, Y., *Nature Chem.*, **3**, 714-719 (2011). DOI: 10.1038/nchem.1111
- ④ Molecular Pentagonal Tiling: Self-Assemblies of Pentagonal-Shaped Macrocycles at Liquid/Solid Interfaces, Tahara, K.; Balandina, T.; Furukawa, S.; De Feyter, S.; Tobe, Y., *CrystEngComm*, **13**, 5551-5558 (2011). DOI: 10.1039/C1CE05336A
- ⑤ Mixing Behavior of Alkoxylated Dehydrobenzo[12]annulenes at the Solid-Liquid Interface: Scanning Tunneling Microscopy and Monte Carlo Simulations, Lei, S.; Tahara, K.; Müllen, K.; Szabelski, P.; Tobe, Y.; De Feyter, S., *ACS Nano*, **5**, 4145-4157 (2011). DOI: 10.1021/nn200874k
- ⑥ Supramolecular Surface-confined Architectures Created by Self-assembly of Triangular Phenylene-ethynylene Macrocycles via van der Waals Interaction, Tahara, K.; Lei, S.; Adisojojoso, J.; De Feyter, S.; Tobe, Y., *Chem. Commun.*, **46**, 8507-8525 (2010). DOI: DOI: 10.1039/C0CC02780D
- ⑦ Two-Dimensional Networks of Rhombic-Shaped Fused Dehydrobenzo[12]annulenes: Structural Variants under Concentration Control, Tahara, K.; Okuhata, S.; Adisojojoso, J.; Lei, S.; Fujita, T.; De Feyter, S.; Tobe, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 17583-175907 (2009). DOI: 10.1021/ja904481j
- ⑧ Two-Dimensional Crystal Engineering: A Four-Component Architecture at a Liquid-Solid Interface, Adisojojoso, J.; Tahara, K.; Okuhata, S.; Lei, S.; Tobe, Y.; De Feyter, S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 7353-7356 (2009). DOI: 10.1002/anie.200900436

[学会発表] (計44件)

- ① Tobe, Yoshito, Functional Nano Pores Created on Surfaces by Self-Assembly of Triangular-Shaped Macrocycles via van der Waals Interactions, Supramolecular Chemistry Conference 2012 (招待講演), 2012.2.20, Lanzarote, Spain.
- ② Tahara, Kazukuni; Inukai, Koji; Adisojojoso, Jinne; Balandina, Tanya; De Feyter, Steven; Tobe, Yoshito,

Tailored Pores in Two-Dimensional Molecular Networks on a Surface: Light Driven Pore Size Modulation, 10th International Symposium on Functional  $\pi$ -Electron System, 2011.10.14, Beijing, China.

- ③ 片山敬介, 田原一邦, 戸部義人, フルオロアルキル基が配置された二次元ナノ空孔の構築, 第22回基礎有機化学討論会, 2011.9.21, つくば国際会議場.
- ④ 戸部義人, 分子をならべてつくる幾何学模様—2次元分子集合体のSTM観測—, 化学千一夜2011(有機合成化学協会関西支部)(招待講演), 2011.7.30, 花王(株)有田研修所.
- ⑤ Tobe, Yoshito, 2D Self-Assembly of Trinagular Molecules on Surfaces via Alkyl Group Interdigitation: Dynamics and Control, The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (招待講演), 2010.12.16, Honolulu, USA.
- ⑥ 戸部義人, 固液界面において形成される2次元分子ネットワークのダイナミクスと制御, 第22回万有札幌シンポジウム(招待講演), 2010年7月3日, さっぽろ芸術文化の館.
- ⑦ Yamaga, Hiroyuki; Tahara, Kazukuni; Tobe, Yoshito, Two-Dimensional Porous Molecular Networks of Dehydrobenzo-[12]annulenes Bearing Azobenzene Units: Effect of Pore Size Modulation on Guest Co-Adsorption, 5th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry, 2010.6.9, Nara Prefectural New Public Hall.
- ⑧ 2D Crystal Engineering: A Four-Component Architecture at a Liquid-Solid Interface, Tahara, Kazukuni; Adisoejoso, Jinne; Okuhata, Satoshi; Lei, Shengbin; De Feyter, Steven; Tobe, Yoshito, 2D Crystal Engineering: A Four-Component Architecture at a Liquid-Solid Interface, The 9th International Symposium on Functional  $\pi$ -Electron System, 2010.5.25, Atlanta, USA.
- ⑨ 犬飼晃司, 田原一邦, 戸部義人, アゾベンゼンユニットを側鎖に含むデヒドロベンゾ[12]アヌレン誘導体の固液界面における2次元分子ネットワーク, 第20回基礎有機討論会, 2009.9.28, 群馬大学.
- ⑩ 戸部義人, 有機分子をならべてつくる幾何学模様: 固液界面における2次元分子ネットワークの構築, 第6回有機合成

セミナー(招待講演), 2009.9.17, 前橋市中央公民館.

- ⑪ Tobe, Yoshito, Some Uncovered Facets in Dehydroannulene Chemistry: Reactivity, Aromaticity, and Self-Assembly on Solid Surface, 13th International Symposium of Novel Aromatic Compounds (招待講演), 2009.7.23, Luxembourg.

[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

戸部 義人 (TOBE YOSHITO)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授

研究者番号: 60127264

### (2) 研究分担者

廣瀬 敬治 (HIROSE KEIJI)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授

研究者番号: 10252628

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