

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 23 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23655040

研究課題名(和文) 二次元ポリマーの固液界面合成

研究課題名(英文) Synthesis of Two-Dimensional Polymer at the Liquid/Solid Interface

研究代表者

田原 一邦 (Tahara, Kazukuni)

大阪大学・基礎工学研究科・助教

研究者番号：40432463

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：本課題では、固液界面での自己集合と化学反応性が設計された有機分子を用いて、(1)異分子間のイミン形成反応を利用した二次元ポリマーの合成と、(2)ジアセチレン間の橋掛反応による共有結合形成の二つのテーマに取り組んだ。

課題(1)では、固液界面で形成される多孔性二次元分子ネットワークにアミノ基を、空孔に吸着される分子にホルミル基を導入し、酸触媒の添加によりそれらが連結したことを示唆する結果を得た。課題(2)では、ジアセチレンを含む分子新たに合成し、その多孔性ネットワークにおける共有結合形成を試みたが反応の進行は見られなかった。この知見に基づき、目的達成のための新たな分子を設計指針が確立された。

研究成果の概要(英文)：This proposal aims at the synthesis of two-dimensional (2D) polymers using self-assembly of reactive molecules at the liquid/solid interfaces. First project is the synthesis of 2D polymer using imine forming reaction between a host network and guest molecule. Amino groups and formyl groups were introduced to the host network and guest molecule, respectively. Upon addition of acid catalyst, STM observations suggested the formation of linkages between them. Second project is the synthesis of porous 2D polymer using cross-linking of the diacetylene units in the host network. However the formation of linkages was not observed. On the basis of this result, new molecular design to achieve the synthesis of porous 2D polymer is established.

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：自己組織化 超分子化学 二次元ポリマー STM 固液界面

1. 研究開始当初の背景

二次元的に構造が明確に定義され、単分子膜厚(数 Å)のポリマーは二次元ポリマーと呼ばれる。この新物質は薄い膜厚と裏表が存在する特異な構造を持つため、特徴的な物理的性質を示すと期待される。しかし、二次元ポリマーは、従来行われる溶液中やアモルファス固体中における重合反応では原理的に得られない。そのため、モノマーの空間配置を事前に二次元的に制御した後に、重合する工夫が必要である。そのため、合成対象として興味もたれていた。

一方、固体表面における分子の自己集合を利用した二次元分子配列の構築と制御に関する研究が、走査型トンネル顕微鏡(STM)を観察ツールとして盛んになされている。中でも、配列させた分子間で化学反応を誘起し、共有結合で連結された二次元ナノ構造体を構築する研究に多大な関心が集まっており、幾つかの先駆的な報告がなされた。しかし、構築されたナノ構造はそのサイズが小さく、周期性もほとんどない問題点があった。

2. 研究の目的

申請者らがこれまで培った、三角形分子デヒドロベンゾ[12]アヌレン(DBA)が有機溶媒とグラフェンの界面で形成する分子配列の制御に関する指導原理に基づき、自己集合がプログラムされており、かつ化学反応点が組み込まれた新たなDBA誘導体を設計・合成し、その固液界面における自己集合構造をSTM観察により明らかにするとともに、分子配列内で共有結合形成反応を行い、未知の二次元ポリマーを合成することを目的とする。また、合成した二次元ポリマーの基礎物性も明らかにする。本課題の目的遂行に伴い、異分野の知識と技術を融合して、二次元ポリマーの合成を可能とする新たな方法論を開拓する点が学術的な目的である。

具体的には以下の二つの課題に取り組んだ。

(1) 固液界面における異分子間(ホスト、ゲスト間)のイミン形成反応を利用した新たな二次元ポリマーの合成。

(2) アルキル鎖中に導入されたブタジイン間の架橋反応を利用した固体表面上での二次元多孔性ポリマーの合成。

3. 研究の方法

(1) イミン形成反応を利用した二次元ポリマーの合成では、DBAの三本のアルキル基の末端にアミノ基を導入した分子を新たに合成する。加えて、ホルミル基を持ったハブ型架橋分子とクリップ型架橋分子も合成し、それらのイミン形成反応により二次元ポリマーを合成する。これら分子を固液界面における自己集合により表面上に配列させ、異分子間をイミン結合で連結して二次元ポリマー

を合成する計画とした。

(2) ジアセチレン間の橋掛け反応による共有結合形成では、DBA誘導体のアルキル鎖に1,4-ブタジイン部位を組み込み、ネットワーク内で分子間にトポケミカルな重合反応を誘起することで多孔性の二次元ポリマーを合成する。なお、光照射や熱などの外部刺激に加えて、反応剤の添加による反応開始も検討する計画とした。

両課題に共通して、反応の進行はSTMやAFMによる直接観察に加えて、表面ラマン分光法およびX線光電子分光(XPS)法により確認する。海外研究協力者のS. De Feyter教授のグループ(ルーバン大学)と分担しながら効率的に研究を進める計画とした。

4. 研究成果

(1) 目的達成のため、3本のアルコキシ鎖の末端にアミノフェニル基が置換したDBA 1と、ホルミル基を有するゲスト分子2を設計した(図1)。DBA 1が形成するハニカム型のネットワークの空孔に2が共吸着されると両基質の反応点が近づき、イミン結合が形成されて二次元ポリマーが生成すると考えた。

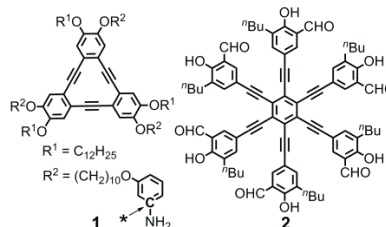


図1. DBA誘導体1とゲスト分子2。

設計した1と2は既報の方法に従い合成した。次に、合成した1が1-フェニルオクタンとグラファイトとの界面において自己集合により形成する二次元分子ネットワークのSTM観察を行い、DBA 1はハニカム構造を形成することを明らかにした。続いて、DBA 1とゲスト分子2の混合物を用いて同様の検討を行った。その結果、DBA 1のハニカム構造が形成され、その空孔には2がゲスト分子として共吸着されることが分かった。なお、このときゲスト分子はその動的な挙動によりばやけて観察された。

次に、イミン結合の形成を促進させるため、酸触媒の添加について検討した。DBA 1とゲスト分子2をグラファイト上で混合し、酸触媒としてトリフルオロ酢酸を添加した場合にえられた高解像度の画像から、一部の空孔でゲスト分子2が固定されて、その構造が明瞭に観察されたことから、共有結合で連結されたことが示唆された。

イミン形成反応の前後でどのようにネットワークの構造が変化するか調査するため、モデル系において分子力学計算による構造最適化を行った。アルキル鎖末端に置換したベンゼン環のアミノ基のイプソ位の炭素原子(図1*)に着目すると、対角に位置するそれらの距離は、イミン結合が形成されることに

より 0.4 nm 短くなることが分かった。そこで、酸の添加前後にそれぞれ得られた複数の STM 画像から C-C 距離を統計的に解析した結果、酸添加後の平均距離は約 0.2 nm 短いことが明らかになった。この結果も、一部の空孔内で反応が進行していることを示唆するものである。

現在、この構造について、XPS 測定をもとによりイミン結合の形成の有無について詳細な解析を行っている。

(2) DBA 誘導体のアルコキシ側鎖にジアセチレン部位を含む新たな DBA-DA の合成を行った。合成した DBA-DA は有機溶媒とグラファイトとの界面においてハニカム型の分子配列を形成することが STM 観察より明らかとなった。この調査の過程で、アルコキシ鎖の中程にジアセチレン部位を導入すると、表面における分子密度の低いハニカム構造が安定化されることが分かった。また、このネットワークの形成の後に溶媒を除去して大気下においても、ネットワークは安定に存在することが分かった。これはジアセチレン部位を導入することで、アルキル鎖を構成するメチレン部位のネットワーク形成に伴うエントロピーロスを減少させ、安定化したためだと考察した。

続いて、外部刺激に対するネットワークの反応性について検討した。DBA-DA のハニカム型の配列に対して紫外光を照射すると、もとのハニカム構造は観察されず、AFM 観察から凝集体の形成が確認された。これは、反応は進行するものの、オリゴマー化に伴い構造が変化したためだと考えられる。その他の外部刺激として、STM 探針からのパルス電圧の印可、ラジカル開始剤などの添加によりジアセチレン部位の架橋を試みたが、いずれも構造に変化がみられず、反応が進行した形跡は見られなかった。さらに、このネットワークを超高真空条件に持ち込み、電子線の照射も試みたが、反応の進行は見られなかった。反応が進行しなかった要因として、ジアセチレン部位の反応性が低いことや、ジアセチレン部位の架橋に伴う構造変化が大きいことが挙げられる。

上記の問題点を解決した新たな分子を設計し、その合成と二次元分子ネットワークの反応性について現在継続して検討を行っている。

本プロジェクトはルーバン大学の研究グループと連携して実施した。また超高真空下の実験についてはスイス、スイス連邦材料試験研究所の Roman Fasel 教授と連携して行った。

(3) 上記の研究と平行して、全く新たなプロジェクトとして、気液界面における二次元ポリマーの合成に関する研究を開始した。これについては、スイス工科大学の Dieter Schlüter 教授と共同して開始した。

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1件)

Kazukuni Tahara, Jinne Adisojoso, Koji Inukai, Shengbin Lei, Aya Noguchi, Bing Li, Willem Vanderlinden, Steven De Feyter, Yoshito Tobe, Harnessing a Diacetylene Unit: A Molecular Design for Porous Two-Dimensional Network Formation by Self-Assembly of Alkoxy Dehydrobenzo[12]annulene Derivatives at the Liquid/Solid Interface. Chem. Commun. 2014, 50, 2831 - 2833, DOI: 10.1039/c3cc47949h, 査読あり。

[学会発表](計4件)

金子 恭平、太田 雄介、田原 一邦、戸部 義人、イミン形成反応を利用した固液界面における二次元ポリマーの合成に関する研究、第 23 回基礎有機化学討論会、2012 年 9 月 19 日、京都。

金子 恭平、太田 雄介、田原 一邦、戸部 義人、イミン形成反応を利用した固液界面における二次元ポリマーの合成に関する研究、第 2 回 CSJ 化学フェスタ、2012 年 10 月 16 日、東京。

Kazukuni Tahara, Kyohei Kaneko, Koji Inukai, Jinne Adisojoso, Steven De Feyter, Yoshito Tobe, Approaches to Synthesis of Covalently Linked 2D Molecular Networks at Liquid/Solid Interfaces, FNANO-13 - 10th Annual Conf on Foundations of Nanoscience: Self-Assembled Architectures & Devices, 16/4/2013, Snowbird, USA.

Kazukuni TAHARA, Kyohei KANEKO, Yoshito TOBE, Synthesis of Covalently Linked 2D Molecular Network Using Imine Forming Reaction at the Liquid/Solid Interfaces, 11th International Symposium on Functional π -Electron Systems, 6/6/2013, Arcachon, France.

[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.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：4 0 4 3 2 4 6 3