

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 20 日現在

機関番号：14101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550155

研究課題名(和文) 分子三脚を起点とする表面逐次カップリング反応による機能性単分子膜の創製

研究課題名(英文) Development of functional monolayers by successive coupling reaction originating from adamantane tripod on the metal surface

研究代表者

北川 敏一 (KITAGAWA, Toshikazu)

三重大学・工学研究科・教授

研究者番号：20183791

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：アダマンタン骨格をコアにもつ剛直な分子三脚がAu基板表面に強固に3点吸着して自己組織化単分子膜を形成することを利用して、これを起点とするクロスカップリング反応により単分子膜上での分子伸長を検討した。伸張した分子の末端にフェロセン又はTEMPOラジカルを結合し、電気化学測定により反応収率を評価した。基板上での菌頭カップリングによるフェロセンを結合は1段階では収率80%、2段階の分子伸張の総合収率では30%に達することが示された。

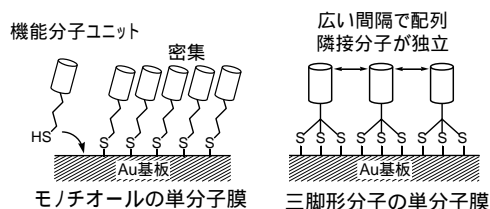
研究成果の概要(英文)：A molecular tripod consisting of a rigid adamantane core and three thiol legs undergoes three-point adsorption on gold surface to form a well-ordered self-assembled monolayer. Elongation of the adsorbed molecules of this monolayer was examined through cross-coupling reactions. The elongated molecules are capped with a terminal ferrocene or TEMPO group, which was electrochemically analyzed to determine the yield of the reaction. Yields of 80% and 30% were attained for the connection of ferrocene by single- and two-step Sonogashira coupling reactions, respectively.

研究分野：物理有機化学

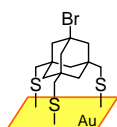
キーワード：アダマンタン 分子三脚 自己組織化単分子膜 菌頭カップリング フェロセン TEMPO サイクリック
ボルタンメトリー イオン液体

1. 研究開始当初の背景

近年、Au を初めとする金属の平滑な表面にチオールを化学吸着させて形成される自己組織化単分子膜 (SAM) に関して、研究が活発に行われている。様々な機能をもつ分子ユニット (例えば酸化還元活性分子) を Au 基板に吸着させ、結晶、溶液等と異なる環境で物性を精査することに興味を持たれる。しかし、通常このような膜では、分子が互いに密接しているため隣接分子間に大きな相互作用が生じ、立体的・静電的反発が起きてしまうため、孤立状態での分子の特性評価が困難であった。これらの問題は、アンカーの構造を三脚形にして3方向に広がった脚により広い間隔で分子を配列することにより解決できる。



先に我々は、剛直な炭素骨格であるアダマンタンに3個の CH_2SH 基を脚として結合した「分子三脚」を開発した。この分子はAu基板表面に3点吸着して単分子膜を形成し、広がった間隔で規則配列することがSTMにより確認できた。



2. 研究の目的

本研究ではこの成果を進展させ、分子三脚のSAMの上部に他分子を連結して延長することにより、長大分子のSAMを作製する。分子伸長には菌頭カップリング反応を用い、SAM上で複数回のカップリングを逐次行うことにより長さの制御された分子のSAMを実現する。分子伸長の起点となる分子三脚が基板表面に3点吸着により垂直配向しているため、各分子はカップリング反応により垂直方向に成長し、配向が整列したSAMが得られると予想される。この方法で共役鎖を伸長することにより、基板上に固定された分子ワイヤーの導電性測定が可能になると期待される。

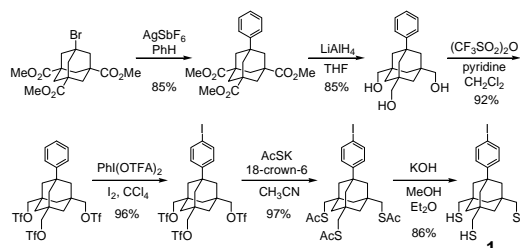
3. 研究の方法

まずアダマンタン骨格をもつ分子三脚の単分子膜をAu基板上に作製し、上部にカップリング反応の継手となるエチニル基を結合して分子伸長の開始点を形成する。続いて単分子膜上での菌頭カップリング反応によりフェロセン又は安定ラジカルTEMPOを連結する。これらの酸化還元活性分子を電気化学的に定量することにより反応の収率を求めるとともに、三脚の効果により隣接分子が独立し、相互作用が無いことを確認する。

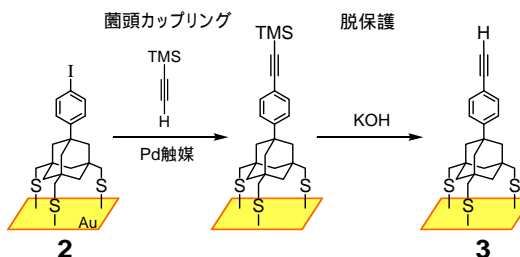
4. 研究成果

(1) 分子伸長の起点形成

菌頭カップリングによる分子伸長の起点として、アダマンタン骨格の3個の橋頭位に CH_2SH 基を持つ三脚形分子の上部に *p*-ヨードフェニル基を持つトリチオール (分子三脚) **1** を合成した。合成ルートとして以前我々が開発した方法 (*J. Org. Chem.*, **2006**, *71*, 1362) を改良することにより、収率を向上させるとともに手順を簡略化することができた。



このトリチオールの溶液にAu(111)面を持つ基板を浸漬することにより、単分子膜 **2** を形成した。このSAM上での菌頭カップリング反応によりTMS保護基を持つアセチレンを連結し、続いてアルカリ処理で脱保護することにより、*p*-エチニルフェニル基を垂直上方に向けた単分子膜 **3** を作製した。



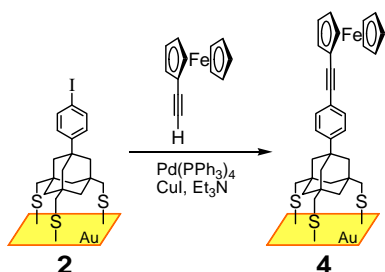
(2) 単分子膜の表面密度解析

分子三脚SAM **2**, **3** おいて、電気化学的手段によりトリチオールの表面分子密度を測定した。具体的には、単分子膜を形成したAu基板を作用電極としてサイクリックボルタンメトリーを行い、負電位で吸着分子が還元的脱離を受ける際の電流量から三脚分子の密度を決定した。その結果、いずれのSAMでも三脚分子は高密度で凝集しており、菌頭反応及び脱保護の段階で脱着を起こしていないことが確認できた。

(3) 単分子膜上での菌頭カップリングによるフェロセンの結合

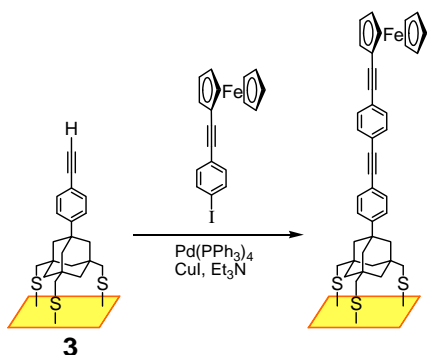
p-ヨードフェニル基を持つアダマンタン分子三脚のSAM **2** に対し、基板上でエチニルフェロセンの菌頭カップリングを行った。反応後の基板 **4** を作用電極とするサイクリックボルタンメトリーにより表面に結合したフェロセンを定量した結果、収率が77%と決定された。同様の反応を溶液中の従来法で行った場合の収率は80%であることから、SAM

上の菌頭カップリングが溶液中と同等の収率で進行することが確認された。また、サイクリックボルタンメトリーのピーク電位差及び半値幅から、膜中で隣接しているフェロセンは相互作用がほぼゼロの状態で見出されていることが示された。



(4) 単分子膜上での逐次菌頭カップリングによる分子伸長

分子三脚の SAM 3 に対して、1-ヨード-4-(フェロセニルエチニル)ベンゼンの菌頭カップリングを行った。これにより、Au 基板上の SAM 2 から、i) トリメチルシリルアセチレンの結合、ii) トリメチルシリル基の除去、iii) 1-ヨード-4-(フェロセニルエチニル)ベンゼンの結合、を連続して行ったことになる。フェロセンを電気化学的に定量したところ、SAM 2 を基準とする総合収率は約 30%であることが示された。

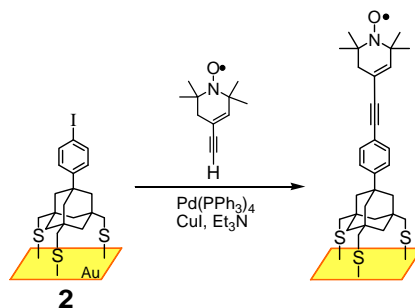


(5) SAM 上での逐次菌頭カップリング反応の収率向上の検討

SAM 上での 2 段階の菌頭カップリング後では収率が良好でなかったが、その原因として触媒活性種の溶解度が低いことが考えられた。SAM 上での合成では反応基質分子が基板に固定されているため、触媒が溶解して基板表面に到達することが重要である。この条件の改善が期待できる溶媒として、イオン液体 2-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドを用いて 2 から 4 への変換を検討した。しかし、得られた SAM のサイクリックボルタンメトリーにより求めた反応収率は 59%であり、トリメチルアミン溶媒中での反応(77%)以上の収率には至らなかった。

(6) 単分子膜上での菌頭カップリングによる安定ラジカル TEMPO の SAM の作製

SAM 2 に対して、エチニル基をもつ TEMPO の菌頭カップリングによる連結を行った。結合した TEMPO をサイクリックボルタンメトリーで定量することにより、エチニルフェロセンとのカップリング反応と同様に良好な収率で反応したことが確認された。一般に TEMPO は SH 基により還元されてしまうため、SAM 作製前に溶液中で同じ分子を合成することは不可能であり、このタイプの SAM を作製するために本課題で開発した SAM 上での菌頭反応が有用であることが示された。



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 6 件)

Toshikazu Kitagawa, Hiroaki Matsubara, Takao Okazaki, Koichi Komatsu, Electrochemistry of the Self-Assembled Monolayers of Dyads Consisting of Tripod-Shaped Trithiophene and Bithiophene on Gold, *Molecules*, 査読有, **19**, 2014, 15298-15313. DOI: 10.3390/molecules190915298

Satoshi Katano, Yousoo Kim, Toshikazu Kitagawa, Maki Kawai, Single Molecule Study of the Electronic Structures of Molecular Tripods with Functional Units, *J. Vac. Soc. Jpn.*, 査読有, **57**, 2014, 159-162. DOI: 10.3131/jvsj2.57.159

Takao Okazaki, Madoka Nakagawa, Toshikazu Kitagawa, Kenneth K. Laali, Experimental NMR and DFT Studies of Persistent Carbocations Derived from Hetero-Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Containing Oxygen Atom: Dibenzo[*b,d*]furan, Benzo[*b*]naphtho[1,2-*d*]furan, Benzo[*b*]naphtho[2,3-*d*]furan, Benzo[*b*]naphtho[2,1-*d*]furan, and Dinaphtho[2,1-*b*:1',2'-*d*]furan, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有, **87**, 2014, 1235-1244. DOI: 10.1246/bcsj.20140182

Toshikazu Kitagawa, Hiroaki

Matsubara, Koichi Komatsu, Katsuyuki Hirai, Takao Okazaki, Takahiro Hase, Ideal Redox Behavior of the High-Density Self-Assembled Monolayer of a Molecular Tripod on a Au(111) Surface with a Terminal Ferrocene Group, *Langmuir*, 査読有, **29**, 2013, 4275-4282. DOI: 10.1021/la305092g

Satoshi Katano, Yousoo Kim, Toshikazu Kitagawa, Maki Kawai, Tailoring Electronic States of a Single Molecule Using Adamantane-based Molecular Tripods, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有, **15**, 2013, 14229-14233. DOI: 10.1039/C3CP51612A

Takao Okazaki, Taisuke Adachi, Toshikazu Kitagawa, NMR and DFT Study on Onium Ions Derived from Substituted Fluoranthenes and Benzo-[k]fluoranthenes, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有, **86**, 2013, 464-471. DOI: 10.1246/bcsj.20120308

[学会発表](計40件)

川野貴史、長谷隆啓、北川敏二、三脚形トリチオール-オリゴ(p-フェニレンエチニレン)-フェロセン連結体の Au 基板上における単分子膜の電気化学特性、日本化学会第 95 春季年会、2015 年 3 月 26 日、日本大学理工学部(千葉県船橋市)。

西脇慶太、尾高将志、平井克幸、北川敏二、ジアリールジアゾメタンの単分子膜上での光照射により発生させた三重項カルペンの高効率捕捉、日本化学会第 95 春季年会、2015 年 3 月 26 日、日本大学理工学部(千葉県船橋市)。

丹羽洋平、百瀬亮介、北川敏二、三脚形トリチオール-有機ラジカル連結分子の単分子膜の作製と電気化学的制御、日本化学会第 95 春季年会、2015 年 3 月 27 日、日本大学理工学部(千葉県船橋市)。

戸野綾香、川野貴史、花井也実、北川敏二、フェロセン-デアザプリン連結型チオールの自己組織化単分子膜の金属イオン存在下における電気化学的挙動、日本化学会第 95 春季年会、2015 年 3 月 27 日、日本大学理工学部(千葉県船橋市)。

西脇慶太、尾高将志、平井克幸、北川敏二、ジアリールジアゾメタン 三脚形トリチオール連結化合物の単分子膜上での光照射によるカルペンの発生と捕捉、2014 年有機反応機構研究会、2014 年 9 月 23 日、兵庫県民会館(神戸市)。

西脇慶太、尾高将志、平井克幸、北川敏二、Trapping of the Carbene Generated by Irradiation of Monolayer of a Dyad Having a Diaryldiazomethane and a Tripod-shaped Trithiol, The 4th International Symposium for Sustainability by Engineering at MIU (IS2EMU 2014), 2014 年 9 月 17 日、三重大学(三重県津市)。

戸野綾香、川野貴史、岡崎隆男、北川敏二、フェロセン-デアザプリン連結型チオールの単分子膜を用いた金属イオンの電気化学的検出、第 25 回基礎有機化学討論会、2014 年 9 月 8 日、東北大学(宮城県仙台市)。

北川敏二、長谷隆啓、田中敬規、梅村尚史、Self-assembled Monolayers of Ferrocene Bound to Au(111) Surface through Tripod-shaped Trithiol and Oligo-(p-phenyleneethynylene) Bridge, The 8th International Symposium on Integrated Synthesis (ISIS-8), 2013 年 11 月 30 日、東大寺総合文化センター(奈良市)。

花井也実、川野貴史、戸野綾香、岡崎隆男、北川敏二、アダマンタン分子三脚-デアザプリン-フェロセン連結化合物の Au 基板上単分子膜の金属イオン存在下における電気化学的挙動、第 44 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2013 年 11 月 3 日、静岡大学(静岡県浜松市)。

片野 諭、金有 洙、北川敏二、川合眞紀、剛直分子を用いた官能基ユニット連結による単一分子の電子状態制御、2013 年真空・表面科学合同講演会、2013 年 11 月 26 日、つくば国際会議場(茨城県つくば市)。

花井也実、岡崎隆男、北川敏二、Electrochemical Behavior of the Self-Assembled Monolayer of a Triad Consisting of Tripod-Shaped Trithiol, Deazapurine, and Ferrocene on Au(111) in the Presence of Metal Ion, The 3rd International Symposium for Sustainability by Engineering at MIU (IS2EMU 2013), 2013 年 9 月 17 日、三重大学(三重県津市)。

花井也実、岡崎隆男、北川敏二、アダマンタン分子三脚-デアザプリン-フェロセン連結化合物の Au 基板上単分子膜の金属イオン存在下における電気化学的挙動、日本化学会第 93 春季年会、2013 年 3 月 22 日、立命館大学びわこ・くさつキャンパス(滋賀県草津市)。

北川敏一、長谷隆啓、田中敬規、梅村尚史、Self-assembled Monolayers of Ferrocene Bound to Au(111) Surface through Tripod-shaped Trithiol and Oligo(p-phenyleneethynylene) Bridge, The 12th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, IKCOC-12, 2012年11月14日、リーガロイヤルホテル京都(京都市).

梅村尚史、北川敏一、三脚形トリチオールの自己組織化単分子膜上での連続クロスカップリング反応による分子伸長と収率の電気化学的評価、第43回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2012年11月11日、名古屋工業大学(名古屋市).

花井也実、梅村達彦、岡崎隆男、北川敏一、アダマンタン分子三脚-イオノフォア-フェロセン連結化合物のAu(111)面上における単分子膜の電気化学的挙動、第43回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2012年11月11日、名古屋工業大学(名古屋市).

永井 翼、平井克幸、北川敏一、ジアリールジアゾメタン-三脚形トリチオール連結化合物の単分子膜上での光照射によるカルベンの発生、第43回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2012年11月11日、名古屋工業大学(名古屋市).

梅村尚史、北川敏一、Molecular Elongation by Repeated Cross-coupling Reactions on the Self-assembled Monolayer of a Tripod-shaped Trithiol and Electrochemical Determination of Product Yield, The 2nd International Symposium for Sustainability by Engineering at MIU (IS2EMU 2012), 2012年11月1日、三重大学(三重県津市).

永井 翼、平井克幸、北川敏一、Preparation of Monolayer of a Dyad Having a Diaryldiazomethane and a Tripod-shaped Trithiol and Trapping of the Photogenerated Carbene, The 2nd International Symposium for Sustainability by Engineering at MIU (IS2EMU 2012), 2012年11月2日、三重大学(三重県津市).

梅村尚史、北川敏一、三脚形トリチオールの自己組織化単分子膜上での連続クロスカップリング反応による分子伸長と収率の電気化学的評価、第23回基礎有機化学討論会、2012年9月20日、京都テルサ(京都市).

永井 翼、平井克幸、北川敏一、三脚形トリチオール-ジアリールジアゾメタン連結化合物の単分子膜の作製および光照射による三重項カルベンの発生と捕捉、2012年光化学討論会、2012年9月12日、東京工業大学大岡山キャンパス(東京都目黒区).

〔その他〕
ホームページ等
<http://photon2.chem.mie-u.ac.jp/web/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

北川 敏一 (KITAGAWA, Toshikazu)
三重大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：20183791

(2) 研究分担者

平井 克幸 (HIRAI, Katsuyuki)
三重大学・社会連携研究センター・准教授
研究者番号：80208793

岡崎 隆男 (OKAZAKI, Takao)
三重大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：90301241