

令和元年6月25日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15H02164

研究課題名(和文) 新奇な電子状態や構造をもつ革新的な有機分子の創出

研究課題名(英文) Creation of Innovative Organic Molecules with Novel Structures or Electronic Configurations

研究代表者

戸部 義人 (Tobe, Yoshito)

大阪大学・産業科学研究所・招へい教授

研究者番号：60127264

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 32,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、これまで手付かずであった電子状態や分子構造をもつ革新的な有機化合物をターゲットとし、その合成と物性解明により有機化学のフロンティアを開拓するとともに新規材料への応用を志向した機能開拓を行った。具体的には、新奇な電子状態をもつ物質として開殻性一重項分子をとりあげ、共役系のトポロジーや三次元構造に起因する新たな物性に着目し、それらの合成を行い特異な物性を解明した。新奇な分子構造をもつ物質としては、柔軟な構造をもつ原子レベルの周期性をもつ単分子膜である二次元ポリマーに着目し、固液界面や気液界面における自己集合を利用した合成と周期構造の確認を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電子状態と分子構造は物質、とくに有機化合物の性質を決定する基本的な因子であり、近代化学が確立されて以来、この概念に基づいて膨大な数の有機化合物が合成され人類社会の発展を支えてきた。しかし、近年はその発展が鈍化しつつあるとともに国際競争の激化や資源枯渇問題も関連し、さらに革新的な材料の創出が世界中で求められていた。本研究では、従来の有機化学において手付かずであった電子状態や分子構造をもつ革新的な有機化合物を創出することにより、その基本物性の解明と先端材料を志向した機能開拓を目指した研究を行い、新しい化学へと展開するための端緒を開いた。

研究成果の概要(英文)：We have advanced through this project the frontier of organic chemistry and developed functions aiming at applications to new materials by focusing on novel organic compounds bearing unprecedented electronic configurations or unknown molecular structures that have not been investigated before. The first targets are open-shell singlet diradicaloids with unique electronic configurations. A few topologically new molecules of non-benzenoid, antiaromatic types were synthesized and their remarkable structures and unprecedented physical properties were unveiled. The second targets, materials of unknown molecular structures, are two-dimensional polymers which are single layer membrane with an atomic-level periodicity. A few of this type of novel materials were synthesized based on self-assembled monolayers formed at the interfaces of solid-liquid and air-liquid.

研究分野：有機化学

キーワード：有機化合物の構造と電子状態 二次元ポリマー 固液界面 気液界面 開殻性一重項分子 芳香族化合物

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

電子状態と分子構造は有機分子の性質を決定する基本的な因子であり、近代化学が確立されて以来、この概念に基づいて膨大な数の有機化合物が合成され人類社会の発展を支えてきた。しかし、近年はその発展が鈍化しつつあるとともに国際競争の激化や資源枯渇問題も関連し、さらに革新的な材料の創出が世界中で求められている。そのため、従来の有機化学において手付かずであった電子状態や分子構造をもつ革新的な有機化合物を発掘したり新たに創出することにより、その基本物性の解明と先端材料を志向した機能開拓を行うことが必要である。手付かずの革新的分子が残っている理由は、合成化学が未熟であるため実際に合成することが困難であったり、分光法や観測法が未発達であるために構造確認が困難であったことにある。しかし、最近の分子計測・観測法の発展は著しく、従来は研究が困難であった分子群を取り上げることが可能になってきた。

2. 研究の目的

本研究では、従来の有機化学において対象となってきた化合物群をさらに追求するのではなく、これまで手付かずであった電子状態や分子構造をもつ革新的な有機化合物をターゲットとし、その合成と物性解明により有機化学のフロンティアを開拓するとともに新規材料への応用を志向した機能開拓を行うことを目的とした。具体的には、新奇な電子状態をもつ物質として開殻性一重項分子をとりあげ、共役系のトポロジーや三次元構造に起因する新たな物性に着目した。新奇な分子構造をもつ物質としては、柔軟な構造をもつ二次元ポリマーに着目し、固液界面や気液界面における自己集合を利用した合成と構造的特徴を活かした機能開拓を目指した。

近年、比較的小さな HOMO-LUMO ギャップを有することや二光子吸収に代表される特異な光学的非線形性を示すことが理論、実験の両面から示されたため、開殻性一重項分子が大きな注目を集めている。我々はこの分野において、HOMO-LUMO 間の軌道の重なりが小さく HOMO-LUMO ギャップが小さいという特徴をもつ非交互性の反芳香族炭化水素に着目し、先駆的な研究を展開してきた。本研究では、この分野におけるこれまでの成果を各段に発展させ、他の追従を許さないレベルにまで到達させることを目的とした。

もう一つの課題として本研究で取り組む二次元ポリマーとは、炭素が二次元的に共有結合で繋がることにより形成される単分子膜で、その構造が規則的かつ欠陥がない物質を指すが、厳密な意味では二次元ポリマーは最近まで合成例がなかった。それは、原子レベルでの厳密さで基質をクロスリンクすることが困難であることや、生成物の構造規則性や欠陥の有無を検証する方法がなかったためである。最近、超高真空下での固体表面における分子間縮合反応を用いたナノグラフェンや多孔性二次元ポリマーの合成が報告され、世界的にこの分野が大きな注目を浴びているが、海外に比べて我が国における本分野の研究は極めて限定的である。我々は走査型トンネル顕微鏡 (STM) を観測ツールとして用いて固液界面での分子自己集合の化学を独自に開拓してきたが、本研究ではそこで培った技術をいかして二次元ポリマーを合成し、その物性解明と機能開拓を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 開殻性一重項分子

① フルオレノフルオレン (FF) : 我々はインデノ [2,1-*b*]フルオレン (IF) が 20π 電子系炭化水素であるにもかかわらず、異常に低エネルギーの第一励起電子遷移を示すことを見出した。この原因を解明するためメシチル (Mes) 基で安定化されたフルオレノフルオレン (FF) を合成し理論的予測を実験的に証明する (図 1)。

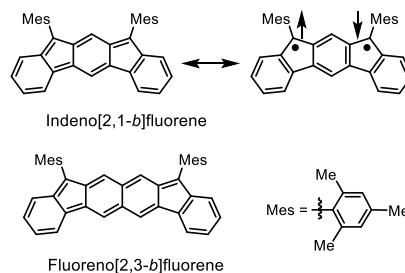


図1. インデノフルオレンとフルオレノフルオレン

② テトラシクロペンタテトラフェニレン (TCPTP) : 我々は二つのインデノフルオレン骨格が環状に配列したテトラシクロペンタテトラフェニレン (TCPTP) の合成に成功した。本研究ではその分子構造

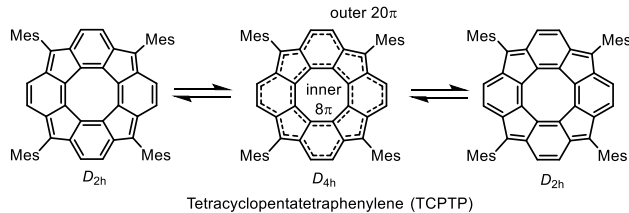


図2. テトラシクロペンタテトラフェニレン (TCPTP) の共鳴構造

と物性の関係に関する精密解析を行う (図 2)。さらにテトラキス (トリイソプロピルシリルエチニル) 基 (TIPSE) で安定化された誘導体を合成し、その物性を調査する。また、TIPSE 誘導体はかさ高い置換基の立体障害のため互いにねじれた配置で分子が重なった集合体を形成すると期待され、それにより生じる分子間相互作用を解明することにより、開殻性分子の集合体に関する新しい物性科学を開拓する。

③ その他の開殻性分子: 上記以外にも新たな構造をもつ開核性一重項分子の合成と物性に関する研究を行う。

本課題に関しては、連携研究者である中野雅由教授 (大阪大学) との共同研究を通じて特異な電子状態の理論的理解を深めるとともに、構造解析に関しては久木一朗准教授 (北海道大学)

と Irena Petrukhina 教授 (Univ. Albany) の協力を得る。

(2) 二次元ポリマー

① 固液界面における自己集合単分子膜の利用：我々は、平坦なグラファイトと低揮発性有機溶媒の界面において、アルキル置換デヒドロベンゾ[12]アヌレン (DBAOCn; n=6~20: 図 3) がそのアルキル鎖間の van der Waals (vdW) 相互作用により組み合う形で非共有結合ネットワークを形成しハニカム形の多孔性単分子膜を構築することを STM 観測により見出した。こうして形成される単分子膜に反応性部位を組み込んで互いにクロスリンクすることで、多孔性で柔軟性に富む二次元ポリマーが合成できると考えた (図 4)。しかし、反応性ブタジイン部位を組み込んだ単純な誘導体 DBADA-1 や DBADA-2 ではクロスリンク反応が起こらないことを予備の実験から明らかにしていた。そこで本研究では、高反応性が期待される共役官能基をもつブタジインを反応性部位として組み込んだ DBADA-3 を合成し、光やパルス電圧により側鎖間の炭素間結合形成による二次元ポリマーの合成を検討した。また、末端にホルミル基をもつ DBA-CHO とそれが形成する二次元単分子膜の空孔に共吸着されるアミンゲスト (G-CHO: 図 5) との間のイミン結合形成による二次元ポリマーの合成についても検討した。さらに、申請時には計画していなかった課題として、グラフェンの規則的修飾による二次元ポリマーの形成を目的として、自己集合単分子膜をテンプレートとして用いる炭素表面のグラフト化についても検討した。

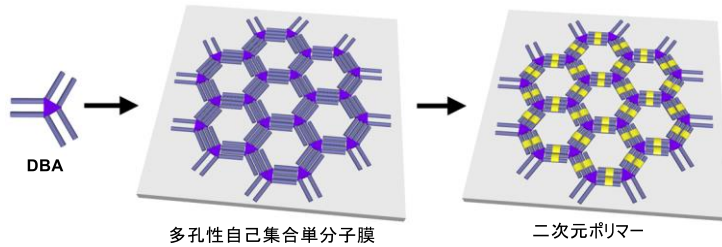


図4. 固液界面あるいは固体表面で形成される自己集合膜を利用した二次元ポリマーの合成

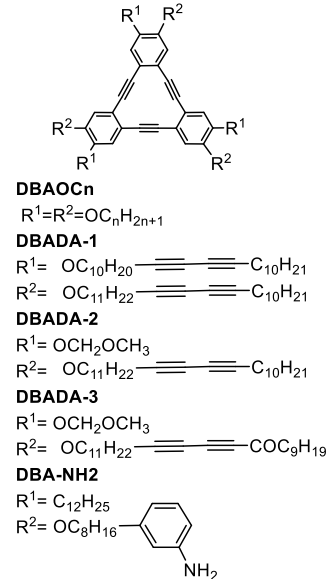


図3. DBA類の構造

② 気液界面における自己集合単分子膜の利用：二次元ポリマー合成の第二の方法として気液界面形成される Langmuir-Blodgett 膜 (LB 膜) を利用する。反応性部位を備えたビルディングブロックとしてヘキサスチリルベンゼン誘導体 HSB-1 およびより反応性が高いと期待される桂皮酸エステル HSB-2 を設計した (図 5)。空気/水界面において、これらの分子が疎水性のビニル部と親水性のエチレングリコール部を中心ベンゼン環に対して反対側に配向した配座をとり、隣接分子のビニル基間の光 [2+2] 付加反応によりクロスリンクし二次元ポリマーを合成する計画である。

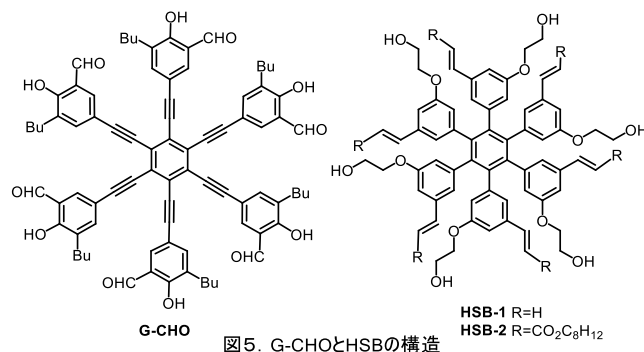


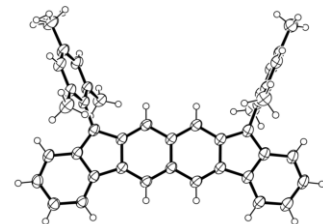
図5. G-CHOとHSBの構造

本課題に関しては、連携研究者である田原一邦准教授 (明治大学)、Steven De Feyter 教授 (LU Leuven)、Dieter Schlüter 教授 (ETH Zürich)、Jeffrey Moore 教授 (Univ. Illinois) との共同研究を通じて界面での自己集合体の形成と STM や分子間力顕微鏡 (AFM) を用いた観測を行うとともに二次元ポリマーの構造解析を行う。

4. 研究成果

(1) 開殻性一重項分子

① フルオレノフルオレン (FF) : Mes 基で立体保護された FF の合成に成功した。この化合物は対応する IF よりも大きな開殻性を反映して大気中での半減期 (18 h) は対応する IF 誘導体 (30 h) より短く安定性が低かったが、各種の基礎物性の測定ならびに X 線構造解析を行うことができた (図 6)。NMR の温度依存性、SQUID を用いた磁化率の温度依存性、X 線解析における結合長等の測定結果から FF のほうが IF より開殻性が高く、また CV から HOMO-LUMO ギャップも小さいことが確認された。しかし、吸収スペクトルにおける第一励起電子遷移の吸収極大は IF が 1700 nm であったのに対し FF は 1293 nm と短波長 (高エネルギー) 側に観測され、通常共役系とは逆の関係にあることを実験的に明らかにした。さらにその理由が、非交互炭化水素系であることに加え、中程度の開殻性に由来することを理論的に解明し、開殻性の非交互炭化水素という特異な共役系に特有の特異な物性を明らかにした。



② テトラシクロペンタテトラフェニレン (TCPTP) : TCPTP の TIPSE 誘導体の合成に成功した。その単結晶構造解析から分子が重なった 3 量体を形成していることを見出した (図 7)。さらに、この分子は溶液中では閉殻性の D_{2h} 構造をとっているのに対し、結晶中では開殻性の D_{3h} 構造をとっていることが明らかになった。つまり、結晶内における充填力により分子構造が変化して本来はより不利な構造をとっている。さらに、このように反芳香族が重なることにより芳香族性が発現することが理論的に予想されているが、実験的に検証されたことがない。したがって、上記の成果は基礎化学において極めて重要な研究課題を提供するものである。

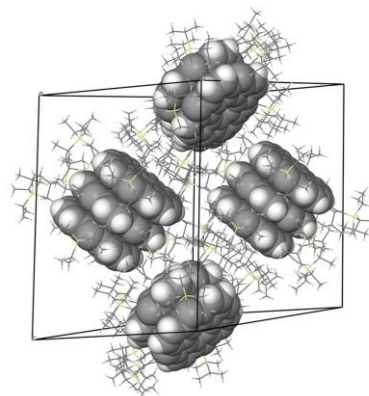


図7. TIPSE 置換 TCPTP のパッキング構造

TCPTP の Mes 誘導体の酸化種、還元種の分光学的同定と X 線構造解析を行ったところ、2 電子酸化種、2 電子還元種はともに周辺部分がそれぞれ 18π 電子系、 22π 電子系の芳香族になり、中央部分は 8π 系の反芳香族のままであることが明らかになった。また、1 電子酸化で生じるラジカルカチオンは大気中で取り扱えるほどの安定性をもち、TCPTP 系が電子材料として利用できる可能性を明らかにした。

③ その他の開殻性分子 : 特異な電子状態と光学的物性の関係に関して興味をもたれるキラルな開殻系として as-インダセノジフルオレン (as-IDF) の合成を目指した研究を行った (図 8)。しかし、as-IDF 類縁体の鍵中間体を合成したところ、予想に反してより不安定な立体配置をもつ異性体であることが判明した。さらにごく最近、類似の構造をもつ開殻性分子の合成が台湾のグループから発表されたため、この課題はこの段階で終了した。また、浅いボウル状構造をもつ期待されるジシクロペンタペリレン (DCP) の合成にも取り組み、鍵中間体の合成を達成した。今後、環化、脱水素化による DCP への変換が行えるものと考えている。

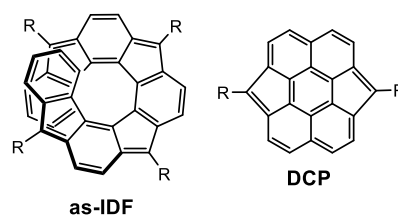


図8. 他の開殻性分子の構造

(2) 二次元ポリマー

① 固液界面における自己集合単分子膜の利用 : まず、グラファイトと有機溶媒の界面において、DBAOCn や側鎖に不斉中心をもつ誘導体の単分子膜の構造制御に関して多くの知見を得た。とくにキラルな単分子膜のキラリティ制御因子に関して従来は知られていなかった新現象を見出したことは、地球上における不斉増幅の機構とも関連して基礎化学的に重要な知見である。

アシル基を導入して反応性を高めた DBADA-3 を合成しその固液界面における多孔性単分子膜形成を試みた。種々の条件を検討したが側鎖の先端がグラファイト上に吸着されにくいため目的の多孔性構造を形成できなかったが、ゲスト分子としてコロネンを用いることにより空孔がコロネン分子で満たされた目的の単分子膜の形成に成功した (図 9)。側鎖のカルボニル基とゲストの C-H 結合間の水素結合が駆動力となって多数のゲスト分子が共吸着された。しかし、光照射をはじめとした種々の刺激によるクロスリンク反応は観測されなかった。したがって、固液界面の自己集合を用いる二次元ポリマー合成は困難であるという結論に至った。

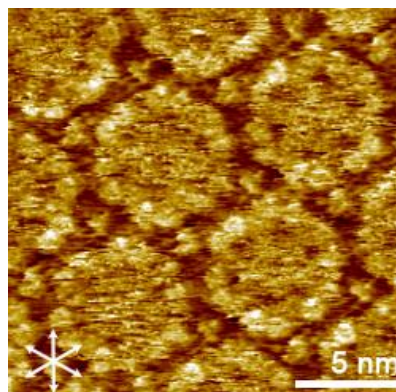


図9. DADBA-3 が固液界面においてコロネンの共吸着によって形成する単分子膜の STM 像

DBA-NH₂ が固液界面で形成する単分子膜の空孔にゲスト分子 G-CHO が共吸着された錯体の酸触媒による脱水反応により、イミン結合でネットワークが連結された二次元ポリマーの合成に成功した (図 10)。イミン結合の形成は、主に STM により DBA-NH₂ のメタフェニレン基の位置が結合形成によって G-CHO の中央ベンゼン環側に接近することから確認した。これはホスト-ゲスト系で二次元ポリマーを形成した初めての例であり、柔軟な構造を強固な二次元構造に変換する方法として有用である。

グラフェンの規則的的化学修飾による二次元ポリマーの形成に関しては、直鎖の長鎖アルカンが形成するラメラ型の自己集合単分子膜をテンプレートとし、アリアルジアゾニウム塩の電気化学的還元によって発生させたアルールラジカルによる炭素表面のグラフト化を行った。その結果、グラフト化がアルキル末端の自由度が高い位置

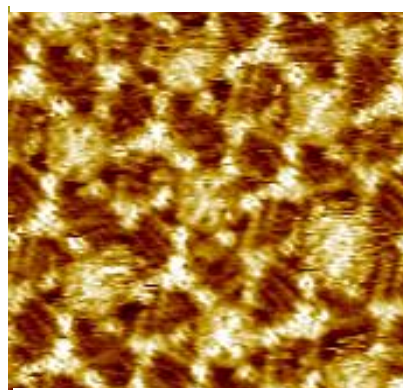


図10. DBA-NH₂ と G-CHO が固液界面においてイミン結合を形成することによってできる二次元ポリマーの STM 像

に選択的に起こり、アルカンの長さに対応する間隔で一次的にグラフト化が起こることを見出した(図 11)。この周期的修飾はグラフェンにも適用できるため、二次元ポリマー合成法として有力な方法になるものと期待される。

② 気液界面における自己集合単分子膜の利

用: HSB-1 と HSB-2 を合成し、Langmuir トラフを用いてそれらの水-空気界面における膜形成を行った。密度-表面圧曲線や Brewster 角顕微

鏡観察にもとづき、Langmuir 膜の形成を確認した。さらにシリコン上に転写して LB 膜ができることを AFM を用いた膜のスクラッチング膜厚測定法により確認した。HSB-1 と HSB-2 の Langmuir 膜に対して紫外線照射したところ、HSB-1 では大面積のポリマー状物質が得られなかったのに対し、HSB-2 からは数 $10 \mu\text{m}^2$ 以上の面積を有する膜状物質が得られた(図 12)。構造の周期性を証明するには至っていないが、二次元ポリマーができたことを示唆する結果である。さらに検討を進め構造の周期性を証明する予定である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 2 件)

- ① Tahara Kazukuni, Noguchi Aya, Nakayama Rui, Ghijsens Elke, De Feyter Steven, Tobe Yoshito, Reversing the Handedness of Self-Assembled Porous Molecular Networks by the Number of Identical Chiral Centres, *Angewandte Chemie International Edition*, 査読有、2019、58、7733-7738.
https://doi.org/10.1002/anie.201902565
- ② Tahara Kazukuni, Ishikawa Toru, Hirsch Brandon, Kubo Yuki, Brown Anton, Eyley Samuel, Daukiya Lakshya, Thielemans Wim, Li Zhi, Walke Peter, Hirose Shingo, Hashimoto Shingo, De Feyter Steven, Tobe Yoshito, Self-Assembled Monolayers as Templates for Linearly Nanopatterned Covalent Chemical Functionalization of Graphite and Graphene Surfaces, *ACS Nano*, 査読有、2018、12、11520-11528.
DOI: 10.1021/acsnano.8b06681
- ③ Iritani Kohei, Ikeda Motoki, Yang Anna, Tahara Kazukuni, Hirose Keiji, Moore Jeffrey S., Tobe Yoshito, Hexagonal Molecular Tiling by Hexagonal Macrocycles at the Liquid/Solid Interface: Structural Effects on Packing Geometry, *Langmuir*, 査読有、2017、3312453-12462.
DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b03007
- ④ Miyoshi Hirokazu, Miki Masahito, Hirano Shintaro, Shimizu Akihiro, Kishi Ryohei, Fukuda Kotaro, Shiomi Daisuke, Sato Kazunobu, Takui Takeji, Hisaki Ichiro, Nakano Masayoshi, Tobe Yoshito, Fluoreno[2,3-b]fluorene vs Indeno[2,1-b]fluorene: Unusual Relationship between the Number of pi Electrons and Excitation Energy in m-Quinodimethane-Type Singlet Diradicaloids, *Journal of Organic Chemistry*, 査読有、2017、82、1380-1388.
DOI: 10.1021/acs.joc.6b02500
- ⑤ Fang Yuan, Ghijsens Elke, Ivasenko Oleksandr, Cao Hai, Noguchi Aya, Mali Kunal S., Tahara Kazukuni, Tobe Yoshito, De Feyter Steven, Dynamic control over supramolecular handedness by selecting chiral induction pathways at the solution-solid interface, *Nature Chemistry*, 査読有、2016、8、711-717.
DOI: 10.1038/NCHEM.2514
- ⑥ Hibi Daijiro, Kitabayashi Kenichi, Fujita Kazuya, Takeda Takashi, Tobe Yoshito, Diindenopyrenes: Extended 1,6-and 1,8-Pyrenoquinodimethanes with Singlet Diradical Characters, *Journal of Organic Chemistry*, 査読有、2016、81、3735-3743.
DOI: 10.1021/acs.joc.6b00389
- ⑦ Tahara Kazukuni, Nakatani Kenta, Iritani Kohei, De Feyter Steven, Tobe Yoshito, Periodic Functionalization of Surface-Confined Pores in a Two-Dimensional Porous

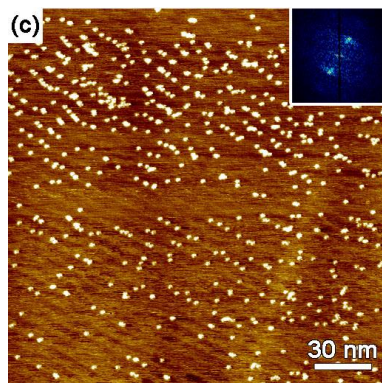


図 11. ペンタコンタンをテンプレートに用いてアリアルラジカルで規則的にグラフト化したグラファイトの STM 像(右上の挿入図はフーリエ変換像)

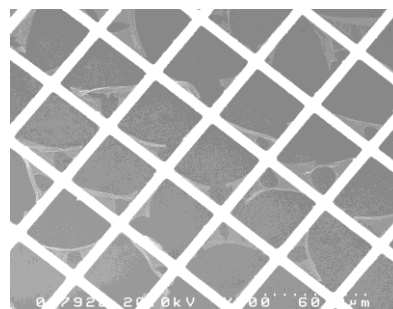


図 12. HSB-2 の Langmuir 膜に光照射してできたポリマー状物質を粗さが $50 \mu\text{m}$ の TEM グリッド上にすくい上げたときの SEM 像

Network Using a Tailored Molecular Building Block、ACS Nano、査読有、2016、10、2113-2120.

DOI: 10.1021/acsnano.5b06483

〔学会発表〕(計70件)

- ① 戸部 義人、特異な芳香族ならびに反芳香族化合物の化学の研究、第29回基礎有機化学討論会、2018年
- ② Tobe Yoshito、Two-Dimensional Molecular Level Lithography、European Materials Research Symposium、2018年
- ③ Tobe Yoshito、Induction, Reversal, and Recognition of Chirality at Molecular and Supramolecular Levels at Liquid/Solid Interfaces、Chirality 2018、2018年
- ④ Tobe Yoshito、Antiaromatic Hydrocarbons Reincarnated、17th International Symposium on Novel Aromatic Compounds、2017年
- ⑤ 戸部 義人、二次元の世界への大転換：固液界面における自己集合体の構築、第15回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム、2017年
- ⑥ 戸部 義人、固液界面、気液界面における二次元ポリマーの合成、第65回高分子討論会、2016年
- ⑦ Tobe Yoshito、Indenofluorene Motifs in Singlet Diradicaloids and Tetraradicaloids、The 70th Fujiwara Seminar、2016年

〔図書〕(計5件)

- ① Tobe Yoshito、Quinodimethanes Incorporated in Non-Benzenoid Aromatic or Antiaromatic Frameworks、Topics in Current Chemistry、Springer、2018、376、107-168.
DOI: 10.1007/s41061-018-0189-0

〔産業財産権〕

○出願状況 (計1件)

名称：sp³炭素(欠陥)が直線状に導入された化学修飾炭素材料およびその製法
発明者：田原 一邦、戸部 義人、石川 透、久保 有輝、スティーブン ウィリー ニコラス デ フェイター、ブランドン エドワード ハース、ツィー リー
権利者：国立研究開発法人科学技術振興機構、ルーヴァン・カトリック大学
種類：特許
番号：特願2018-036704
出願年：平成30年
国内外の別：国内

〔その他〕

大阪大学大学院基礎工学研究科 物質創成専攻 未来物質領域 新物質創成講座 機能分子創製グループ
<http://www.chem.es.osaka-u.ac.jp/supra/tb/publications/>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：廣瀬 敬治

ローマ字氏名：(HIROSE, keiji)

所属研究機関名：大阪大学

部局名：大学院基礎工学研究科

職名：准教授

研究者番号(8桁)：10252628

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：入谷 康平

ローマ字氏名：(IRITANI, kohei)

研究協力者氏名：シュレヤム チャタルジー

ローマ字氏名：(SHREYAM, chatterjee)

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。