

令和 4 年 6 月 6 日現在

機関番号：32682

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2021

課題番号：17K19130

研究課題名(和文)表面分子キラリティーの制御と機能開拓

研究課題名(英文)Control of Supramolecular Chirality on Surface for Functionalization

研究代表者

田原 一邦 (Tahara, Kazukuni)

明治大学・理工学部・専任教授

研究者番号：40432463

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：分子が表面に吸着されると、多くの分子においてキラリティーが生じる。本課題では、この表面特有の分子が示すキラリティーの精密制御を実現し、その不斉認識能を分子レベルの分解を持つ走査型トンネル顕微鏡で検証することを目的とした。キラルな多孔性のハニカム構造を作る有機分子を対象として系統的な調査を、用いる分子の側鎖構造の変更をもとに行ったところ、そのキラリティー制御に関わるいくつかの因子を解明した。加えて、このキラルなハニカム構造の空孔における分子認識を検討するため、極性や立体環境により異分子を認識する部位をもつ官能基化された空孔を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

気相や液中から有機分子が固体表面に吸着されるとしばしばキラリティーが生じる。この表面特有のキラリティーに関する調査は、気相や液中で分子が示すキラリティーに関する調査に比べて少なく、更なる調査と制御因子の理解が求められている。本課題では、この表面で分子が示すキラリティーを、用いる分子の構造をもとに制御を検討し、新たなキラリティー制御因子を明らかにした。加えて、キラリティーが制御された直径数ナノメートルの空孔を含む分子集合体を用いて、他の分子の認識について調査した。これらの知見は、学術的に意義深く、将来的には新原理に基づく分子検出法や反応場の開発への発展が期待される。

研究成果の概要(英文)：Upon adsorption of molecules on a surface, most molecular systems show chirality. This project aims at the precise control over the molecular chirality on surfaces and tuning their chiral recognition ability by means of scanning tunneling microscopy with molecular-level resolution. A systematic investigation of organic molecules that produce chiral porous honeycomb structures based on modifications of the structure and functionality of the alkyl side-chain of the molecules revealed several factors involved in the control of their chirality. In addition, to investigate molecular recognition in the vacancies of these chiral honeycomb structures, we developed functionalized pores comprising sites that recognize guest molecules depending on the polarity and steric environment of the functional groups.

研究分野：物理有機化学、表面化学

キーワード：キラリティー 自己組織化 表面・界面物性 走査プローブ顕微鏡 (STM, AFM)

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

キラルな有機化合物の効率的な合成、分離および検出法の開発は、医薬品や食品、香料などに代表される多くの製品の生産に関係し、盛んに研究がなされている。三次元空間における有機分子やその集合体のキラリティーについては広く研究が行われ、その理解が進んでいるが、表面(二次元空間)に吸着された有機分子のキラリティーは、その観察手段である走査型トンネル顕微鏡 (STM) の開発からの歴史が浅いことから、さらなる調査が求められている。

表面ではアキラル(プロキラル)な有機化合物でも、吸着されると単分子や集合体レベルでキラリティーを生じることが多い(図1)<sup>1,2,3</sup>。この現象には生体分子に見られるキラリティーの偏りとの関連も考えられ、その理解と制御を目的とした研究が90年代から行われてる。しかしながら、現時点でも、表面での分子キラリティーの制御には課題がある。

研究代表者らは以前に、長鎖アルコキシ基が置換した三角形分子 dehydrobenzo[12]annulene (DBA) が有機溶媒とグラファイトとの界面において形成する多孔性の分子集合体の STM による観測を報告した<sup>4,5</sup>。アキラルな DBA の多孔性のハニカム構造には、右巻き (CW) と左巻き (CCW) のキラリティーがあり、それらは等しい割合で形成される。このキラリティーは、6本の側鎖に不斉炭素原子を導入した cDBA-OC12(S) では完全に CW に制御される(図2a,b)<sup>6</sup>。この cDBA-OC12(S) をキラル源として、アキラルな DBA-OC12 に加えて自己集合を調べると、DBA-OC12 が形成するハニカム構造に cDBA-OC12(S) が取り込まれて、CW のハニカム構造が誘起される (Sergeant-Soldiers 機構、図2c,d)。また、アキラルな DBA-OC12 が形成するハニカム構造において、片方のキラルな空孔に、キラル側鎖が置換した DBA 誘導体がゲストとして吸着されて逆のキラリティー (CCW) が誘起されることも報告した (Enantioselective Adsorption 機構、図2e,f)<sup>7</sup>。なお、これら二つのキラリティー誘起機構は競合し、キラル分子とアキラル分子の混合比や濃度、成膜時のアニーグ処理の有無により、どちらかの機構が優先するようになる。

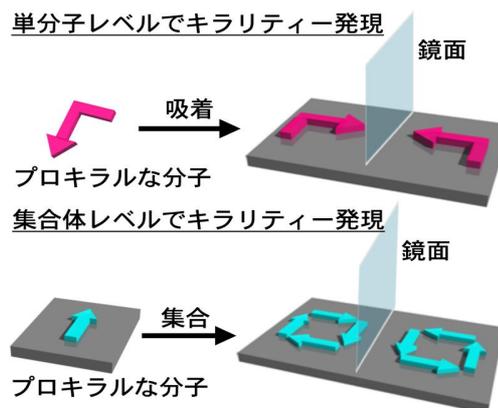


図1. 表面での分子キラリティーの発現。

研究代表者らは以前に、長鎖アルコキシ基が置換した三角形分子 dehydrobenzo[12]annulene (DBA) が有機溶媒とグラファイトとの界面において形成する多孔性の分子集合体の STM による観測を報告した<sup>4,5</sup>。アキラルな DBA の多孔性のハニカム構造には、右巻き (CW) と左巻き (CCW) のキラリティーがあり、それらは等しい割合で形成される。このキラリティーは、6本の側鎖に不斉炭素原子を導入した cDBA-OC12(S) では完全に CW に制御される(図2a,b)<sup>6</sup>。この cDBA-OC12(S) をキラル源として、アキラルな DBA-OC12 に加えて自己集合を調べると、DBA-OC12 が形成するハニカム構造に cDBA-OC12(S) が取り込まれて、CW のハニカム構造が誘起される (Sergeant-Soldiers 機構、図2c,d)。また、アキラルな DBA-OC12 が形成するハニカム構造において、片方のキラルな空孔に、キラル側鎖が置換した DBA 誘導体がゲストとして吸着されて逆のキラリティー (CCW) が誘起されることも報告した (Enantioselective Adsorption 機構、図2e,f)<sup>7</sup>。なお、これら二つのキラリティー誘起機構は競合し、キラル分子とアキラル分子の混合比や濃度、成膜時のアニーグ処理の有無により、どちらかの機構が優先するようになる。

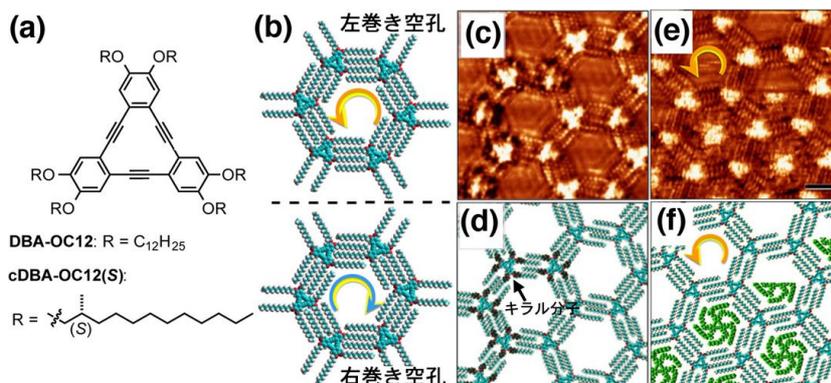


図2. (a) DBA の構造。(b) キラル空孔。(c,d) Sergeant-Soldiers 機構でのキラル誘起の STM 像とモデル。(e, f) cDBA-OC12(S) の空孔での共吸着。

### 2. 研究の目的

表面における分子集合体のキラリティーは、キラル化合物を用いると制御されることが多い<sup>6</sup>。本研究では、上記の研究代表者らの研究成果にもとづき、分子構造の与える多孔性の分子集合体のキラリティーへの影響の精査することを目的とした。

ハニカム構造などの多孔性の分子集合体を作るナノサイズの空孔には、縮環芳香族分子がゲストとして吸着される<sup>5</sup>。これは、空孔を形成する分子とゲスト分子との間に働く相互作用と、ゲスト分子と基板との間に働く相互作用に起因する。この空孔のキラリティーと分子認識能を同時に制御するため、側鎖に極性官能基や立体的に嵩高い部位を導入して、キラル分子を積極的に認識する空孔を表面に構築し、その不斉認識能を調べることにした。

### 3. 研究の方法

表面で多孔性の分子集合体を作る DBA 誘導体は新たに合成するか、以前に合成されたものを使用した。これら化合物を高沸点溶媒である 1-フェニルオクタン (PO) または 1,2,4-トリクロロベンゼン (TCB) に溶かし、その溶液を高配向性グラファイト (HOPG) に滴下して生じた界面において分子集合体を作成した。分子集合体の調製には、場合によってはアニ

ーリング処理を施した。形成された分子集合体は STM により有機溶媒とグラファイトとの界面で、室温で観測した。

#### 4. 研究成果

##### (1) DBA 誘導体の持つキラル側鎖の数とアキラル側鎖長が与える分子集合体のキラリティーへの影響<sup>8)</sup>

六つのキラル側鎖が置換した cDBA-OC12(S) は、固液界面において CW のホモキラルなハニカム構造を形成することを報告した。ここでは、キラルな側鎖と、アキラルな側鎖が交互に置換した cDBA-OC12(S)-OC12 と cDBA-OC12(S)-OC13 を新たに合成し、それらの固液界面における自己集合を走査型トンネル顕微鏡 (STM) により調べた。

cDBA-OC12(S)-OC12 は、固液界面で CCW のハニカム構造を有利に形成した。この結果は、六つのキラル側鎖が置換した cDBA-OC12(S) が CW 構造のみを形成したことと異なる。キラル側鎖の本数の違いが、DBA 分子間でアルキル側鎖が組み合う際の立体的な環境に違いを生じ、形成されるハニカム構造の安定性が変化し、キラリティーの反転を引き起こしたと考えられる。一方、cDBA-OC12(S)-OC13 は、固液界面において CW のハニカム構造を形成した。この場合、長い OC13 側鎖が、DBA 分子間でアルキル側鎖が組み合う際に外側に配置されるため、cDBA-OC12(S)-OC12 とは反対の CW のハニカム構造が形成されたと考えられる。長い OC13 の側鎖が外側に配置されたのは、分子がより高密度で表面上に充填されるためである。これらの実験結果は、モデル化合物による分子力学計算で見積もられたエネルギーからも支持された。

次に、キラルな cDBA-OC12(S)-OC12 と cDBA-OC12(S)-OC13 をキラル源として使い、アキラルな DBA-OC12 の形成するハニカム構造のキラリティーへの影響について調べた。その結果、どちらのキラル分子についても、キラルな DBA 単独で優先的に形成するキラルな構造が、Sergeant-Soldiers 機構によりアキラルな DBA のハニカム構造に誘起されることがわかった。

このように、キラルなアルキル側鎖の数のみならず、アキラルなアルキル側鎖長も形成される多孔性の分子集合体のキラリティーに影響することを明らかにした。これらの結果は、表面における分子集合体のキラリティー制御に重要な知見となる。

##### (2) キラルな DBA 分子の STM 画像中での特異なコントラストの調査<sup>9)</sup>

アキラルな DBA-OC12 とキラルな cDBA-OC12(S) の混合物の STM 画像中には、DBA 分子の三角形のπ共役コアの周囲が暗く観測される画像が得られることがある (図 2c)。この暗い部分に囲まれた分子は、キラルな cDBA-OC12(S) であることが分かっているが、周囲が暗く画像化される原因は不明であった。そこで、第一原理計算により STM 画像のシミュレーションを行なった。不斉炭素原子に結合したメチル基が溶媒側 (表面から上側) に配向している場合、印加するバイアス電圧より STM 画像のコントラストが変化することがわかった。これは、シグマ超共役と、表面と分子との小さい電子カップリングに起因すると考察した。

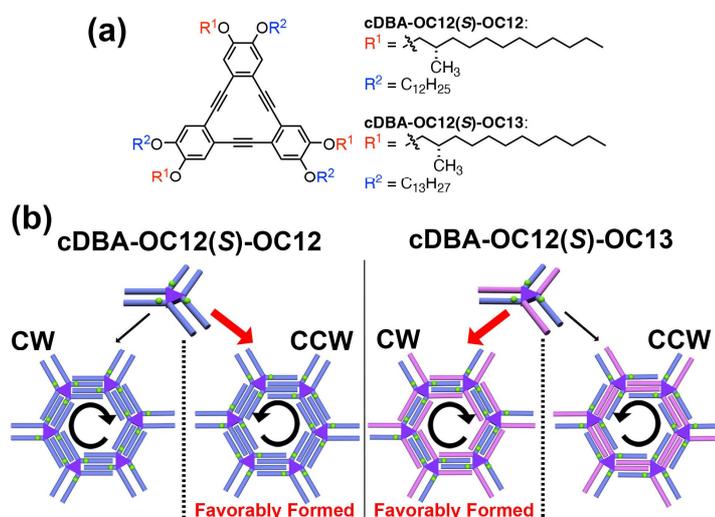


図 3. (a) cDBA-OC12(S)-OC12 と cDBA-OC12(S)-OC13 の構造式。 (b) cDBA-OC12(S)-OC12 と cDBA-OC12(S)-OC13 が形成するハニカム構造のキラリティー。

### (3) 立体的または化学的に修飾されたホモキラリ 空孔の構築

アキラルな DBA 分子が形成するナノサイズの空孔には、ゲストとして平面の縮環芳香族分子が共吸着されることがわかっている<sup>5</sup>。さらにこの空孔を、極性官能基により機能化してゲスト認識能を変調できることも報告している<sup>10,11</sup>。これらのことから、八ニカム構造のキラリティーを制御しつつ、空孔の立体的または化学的な環境を変化させた空孔の構築を検討した。

cDBA-OC12(S)では、不斉炭素原子にメチル基が置換していた。立体的な環境を変化させるため、メチル基よりもかさ高いフェニル基を側鎖の不斉炭素原子に導入することにした。なお、不斉炭素原子は、種々の化学変換において副反応を生じない、DBA 骨格に結合した酸素原子から 4-位に導入することにした。具体的には、cDBA-OC6Ph(S)-OC6 を設計した。市販品から多段階の化学変換により cDBA-OC6Ph(S)-OC6 を合成した。

cDBA-OC6Ph(S)-OC6 は、P0 とグラファイトとの界面においては溶質濃度により異なる分子集合体を形成した。高濃度 ( $4.3 \times 10^{-4}$  M) では、分子が密に充填した Linear 構造が主に形成された。中間濃度領域 ( $2.0 \times 10^{-5} \sim 2.0 \times 10^{-6}$  M) では、Linear 構造に加えて八ニカム構造が観測された。このとき、CW と CCW の八ニカム構造のどちらも存在した。低濃度 ( $2.0 \times 10^{-7}$  M) では、CW 構造のみのホモキラリな八ニカム構造の形成が観測された。一方、cDBA-OC6Ph(S)-OC6 は、TCB とグラファイトとの界面では溶質濃度によらず CCW のホモキラリな八ニカム構造を形成した。用いる溶媒により、形成される八ニカム構造のキラリティーが反転することが分かった。これは、溶媒分子が空孔内部にゲストとして共吸着される際に、一方のキラリな空孔が相対的に有利になるためだと考察している。

次に、ホモキラリかつ機能化された空孔の構築を目指し、官能基としてピリジル基を備えた空孔の構築を検討した。初めに、三つのアルキル側鎖の末端にピリジル基を持つ、アキラルな DBA-OC6Py-OC10 を合成し、その自己集合を検討することにした。市販品から多段階の化学変換により目的化合物を合成した。DBA-OC6Py-OC10 の P0 とグラファイトの界面における分子集合体を調べたところ、八ニカム構造を形成することがわかった。さらに、ピリジル基は設計通りに空孔の周囲に配置していた。今後は、ピリジル基の置換していない残り三つの側鎖に不斉炭素原子を導入して、八ニカム構造のキラリティーを単一に制御する計画である。

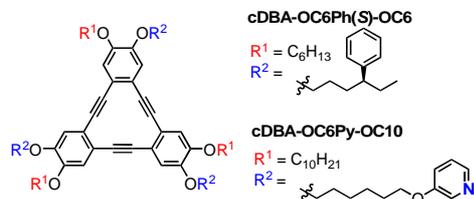


図 4. cDBA-OC6Ph(S)-OC6 と DBA-OC6Py-OC10。

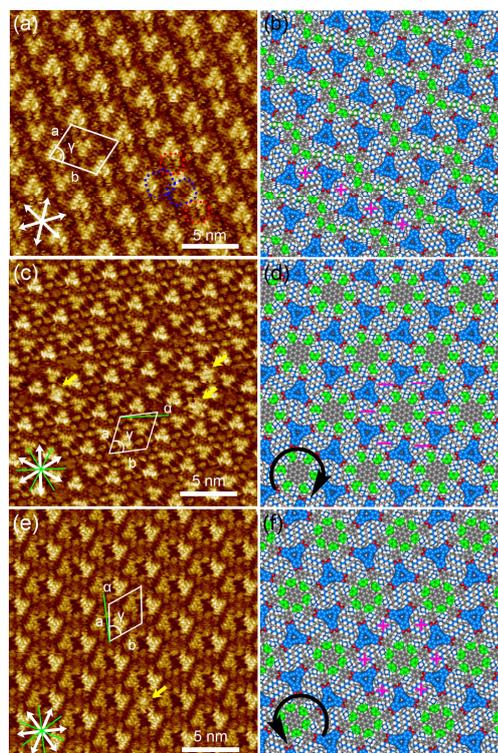


図 5. cDBA-OC6Ph(S)-OC6 が形成する Linear 構造、CW と CCW の八ニカム構造。

<引用文献> 1. Ernst, K.-H. Molecular Chirality at Surface. *Phys. Status Solidi B* **2012**, *249*, 2057-2088.

2. Raval, R. Chiral Expression from Molecular Assemblies at Metal Surfaces: Insights from Surface Science Techniques. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 707-721.

3. Dutta, S.; Gellman, A. J. Enantiomer Surface Chemistry: Conglomerate versus Racemate Formation on Surfaces. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 7787-7839.

4. Tahara, K.; Furukawa, S.; Uji-i, H.; Uchino, T.; Ichikawa, T.; Zhang, J.; Mamdouh, W.; Sonoda, M.; De Schryver, F. C.; De Feyter, S.; Tobe, Y. Two-Dimensional Porous Molecular Networks of Dehydrobenzo[12]annulene Derivatives via Alkyl Chain Interdigitation. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16613-16625.

5. Tobe, Y.; Tahara, K.; De Feyter, S. Adaptive Building Blocks Consisting of Rigid Triangular Core and Flexible Alkoxy Chains for Self-Assembly at Liquid/Solid

- Interfaces. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2016**, *89*, 1277-1306.
6. Tahara, K.; Yamaga, H.; Ghijsens, E.; Inukai, K.; Adisoejoso, J.; Blunt, M. O.; De Feyter, S.; Tobe, Y. Control and Induction of Surface-Confined Homochiral Porous Molecular Networks. *Nature Chem.* **2011**, *3*, 714-719.
7. Fang, F.; Ghijsens, E.; Ivasenko, O.; Cao, H.; Noguchi, A.; Mali, K. S.; Tahara, K.; Tobe, Y.; De Feyter, S., Dynamic Control over Supramolecular Handedness by Selecting Chiral Induction Pathways at the Solution-Solid Interface. *Nature Chem.* **2016**, *8*, 711-717.
8. Tahara, K.; Noguchi, A.; Nakayama, R.; Ghijsens, E.; De Feyter, S.; Tobe, Y. Reversing the Handedness of Self-Assembled Porous Molecular Networks by the Number of Identical Chiral Centres. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 7733-7738.
9. Sanz-Matias, A.; Ivasenko, O.; Fang, Y.; De Feyter, S.; Tahara, K.; Tobe, Y.; Harvey, J. N. Computational Insight into the Origin of Unexpected Contrast in Chiral Markers as Revealed by STM. *Nanoscale* **2018**, *10*, 1680-1694.
10. Tahara, K.; Katayama, K.; Blunt, M. O.; Iritani, K.; De Feyter, S.; Tobe, Y. Functionalized Surface-Confined Pores: Guest Binding Directed by Lateral Noncovalent Interactions at the Solid-Liquid Interface. *ACS Nano* **2014**, *8*, 8683-8694.
11. Iritani, K.; Ikeda, M.; Yang, A.; Tahara, K.; Anzai, M.; Hirose, K.; De Feyter, S.; Moore, J. S.; Tobe, Y. Electrostatically Driven Guest Binding in a Self-Assembled Porous Network at the Liquid/Solid Interface. *Langmuir* **2018**, *34*, 6036-6045.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Tahara Kazukuni, Nakayama Ruri, Maeda Matsuhiro, De Feyter Steven, Tobe Yoshito	4. 巻 123
2. 論文標題 Alkoxy Chain Number Effect on Self-Assembly of a Trigonal Molecule at the Liquid/Solid Interface	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 27020-27029
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b08084	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Anzai Masaru, Iyoda Masahiko, De Feyter Steven, Tobe Yoshito, Tahara Kazukuni	4. 巻 56
2. 論文標題 Trapping a pentagonal molecule in a self-assembled molecular network: an alkoxyated isosceles triangular molecule does the job	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 in press
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC01823F	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Tahara Kazukuni, Noguchi Aya, Nakayama Rui, Ghijsens Elke, De Feyter Steven, Tobe Yoshito	4. 巻 in press
2. 論文標題 Reversing the Handedness of Self-Assembled Porous Molecular Networks by the Number of Identical Chiral Centres	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 in press
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201902565	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Sanz-Matias Ana, Ivasenko Oleksandr, Fang Yuan, De Feyter Steven, Tahara Kazukuni, Tobe Yoshito, Harvey Jeremy N.	4. 巻 10
2. 論文標題 Computational insight into the origin of unexpected contrast in chiral markers as revealed by STM	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 1680 ~ 1694
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c7nr07395j	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Fang Yuan, Tahara Kazukuni, Ivashenko O Aleksandr, Tobe Yoshito, De Feyter Steven	4. 巻 122
2. 論文標題 Structural Insights into the Mechanism of Chiral Recognition and Chirality Transfer in Host?Guest Assemblies at the Liquid/Solid Interface	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 8228 ~ 8235
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.7b11717	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 小澤優、De Feyter Steven、戸部 義人、田原 一邦
2. 発表標題 固液界面におけるキラルな二次元多孔性分子集合体とそのゲスト分子認識
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 安在賢・山形恭平・伊與田正彦・田原一邦
2. 発表標題 基板表面に対して不整合な形状を持つ平面 共役分子の固液界面における二次元自己集合
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Nakayama Ruri, Kobayashi Hanaka, De Feyter Steven, Tobe Yoshito, Tahara Kazukuni
2. 発表標題 Self-Assembly of Dehydrobenzo[12]annulene Derivatives Having Three Long Linear Alkyl Chains and Short Substituent Groups at Liquid/Solid Interfaces
3. 学会等名 The fourth edition of Scanning Probe Microscopy on Soft and Polymeric Materials (SPMonSPM 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中山 瑠梨、小林 花佳、De Feyter Steven、戸部 義人、田原 一邦
2. 発表標題 長短の異なる置換基を持つデヒドロベンゾ[12]アヌレン誘導体の二次元自己集合に関する研究
3. 学会等名 日本化学会秋季事業 第8回 CSJ化学フェスタ2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中山瑠梨、小林花佳、DE FEYTER, Steven、戸部義人、田原一邦
2. 発表標題 長短の二つの置換基を交互に有するデヒドロベンゾ[12]アヌレン誘導体の二次元自己集合に関する研究
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

明治大学理工学部応用化学科機能有機化学研究室 <a href="http://www.isc.meiji.ac.jp/~physorgchem/index.html">http://www.isc.meiji.ac.jp/~physorgchem/index.html</a>
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
ベルギー	KU Leuven - University of Leuven			
その他の国・地域、台湾	National Chiao Tung University			