

平成 21 年 5 月 15 日現在

研究種目：基盤研究 (A)
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18205007
 研究課題名（和文）アセチレン誘導体の電子的・構造的特性を活用する新奇分子・分子集合体の創出
 研究課題名（英文）Creation of Novel Molecules and Molecular Assemblies Utilizing Electronic and Structural Characteristics of Acetylene Derivatives
 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

研究成果の概要：これまでになく新奇な分子構造をもち、新しい光学材料や分子機械の構成単位になりうる有機化合物を、アセチレン誘導体の反応性を利用することにより合成した。また、明確な平面構造をもつ環状アセチレン誘導体の構造を利用することにより、分子が固体の表面上に整然と並んだ 2 次元集合体を形成することに成功した。これはナノスケールでの固体表面のパターニングを可能とするボトムアップ技術の発展に大きく寄与する成果である。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	16,700,000	5,010,000	21,710,000
2007 年度	12,000,000	3,600,000	15,600,000
2008 年度	10,100,000	3,030,000	13,130,000
総計	38,800,000	11,640,000	50,440,000

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：パイ共役系、アセチレン、2次元結晶、自己集合、走査型トンネル顕微鏡、固液界面、キラリティ、環状化合物

1. 研究開始当初の背景

基礎有機化学の分野において芳香族性という概念の理論的、実験的検証を目的として新奇な人工分子が合成されてきた。このような純粋化学の研究を目的とする人工分子の創出がきっかけとなり、有機伝導体、磁性体、光学材料などの機能を有する有機化合物が誕生し、たとえばエレクトロニクス材料に代表されるように機能性有機材料は現代の情報化社会を支えている。この分野は今日も著しい発展をとげているが、有用な物質は幾つかの基本構造に限られるようになり、より高度な機能性物質を開拓し新たな段階へとステップアップするには、構造および物性の観点から従来知られていない新奇な有機分子

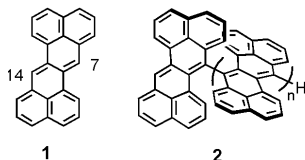
やその集合体の創出が強く求められていた。このような背景のもと、本研究は本研究代表者が 10 年以上にわたって取組んできたアセチレンの反応化学と構造化学に関する知見に基づいて、新奇分子の創出ならびに新奇分子集合体の形成を目的として計画したものである。

2. 研究の目的

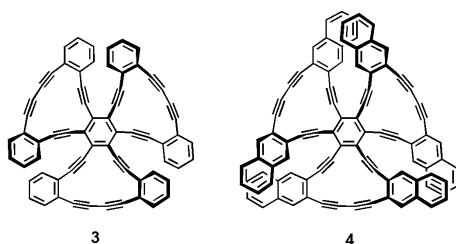
(1) 研究目的の一つは、電気物性とキロプティカル物性を併せもつ新奇なパイ電子系の創出である。すなわち、立体的に近接したアセチレンの環化反応を用いて、電気化学的に活性でありしかも非平面構造あるいはねじれ構造を有するキラルなパイ電子系を合成

し、電気と光の組み合わせにより生じる新奇物性を調べることを目的とした。

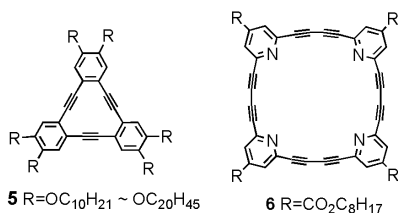
① 具体的には、ゼトレン**1**の7, 14位に官能基をもつ誘導体を環状アセチレン誘導体から誘導する方法を開発し、それが連結されたねじれキラルオリゴマー**2**を合成する計画をたてた。



② また、分子機械の構成要素になりうるねじれキラル系として、プロペラ構造を有する環状アセチレン化合物**3**およびその類縁体**4**の合成と光学異性についても検討することにした。



(2) 第二の研究目的は、固液界面における自己組織化の制御、すなわち2次元結晶工学の開拓である。ここでは、特異な形と電子的性質をもち、自在に修飾可能な平面π電子系環状アセチレンを設計・合成し、それらが溶液とグラファイトの界面において形成する2次元結晶を走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いて観測することにより、構造パターンと分子構造の関係について調べ、2次元結晶の制御方法を確立することを目的とした。さら



に、吸着分子のもつ固有の空間や2次元結晶構造中に形成されるナノスペースの形と大きさの制御を行い、基板上におけるホスト-ゲスト化学に展開することを目的とした。ここでは、平面構造をもつ三角形の環状アセチレン**5**と四角形の化合物**6**を形が明確なビルディングブロックとして用いることにした。

3. 研究の方法

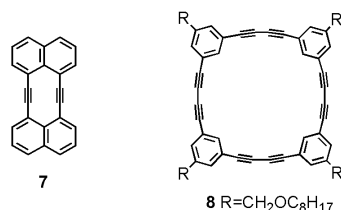
(1) ① ゼトレン誘導体はこれまで合成が報告されていない環状アセチレン**7**から合成する計画をたてた。化合物**7**は室温下では安定であると予想し、穏和な条件下での触媒的カップリング反応により合成した。

② プロペラ形化合物**3**、**4**の合成はこれまでに研究代表者の開発した方法を用いて合成した。その光学異性現象については、動的NMRやキラルHPLCを用いて検討した。

(2) ① 長さの異なるアルキル鎖をもつ三角形分子**5**の誘導体を合成し、それがグラファイトと有機溶媒の界面で形成する集合体の形をSTMを用いて観測した。溶媒やその濃度の効果について検討した。

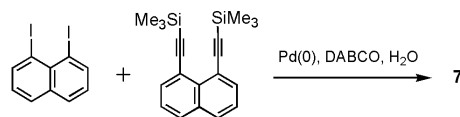
② 三角形分子**5**が形成する2次元の空孔に適合する種々のゲスト分子を加え、空孔への共吸着が起こるかどうか、またゲスト分子の形や大きさだけでなく取り込まれるゲスト分子の数に対する選択性の有無について調査した。

③ 空孔内部に向けたドナー性置換基をもつ四角形分子**6**が固液界面で形成する分子集合体に電子不足ゲスト分子が取り込まれるかどうかをSTMを用いて調べた。さらに**6**と少し異なる構造をもつ四角形分子**8**が交互に並んだ2次元集合体の形成の可能性についても調べた。



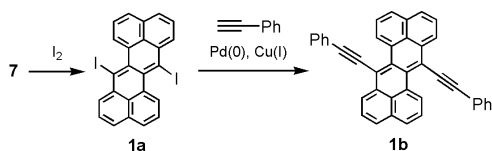
4. 研究成果

(1) ① ゼトレン誘導体の合成：ゼトレン誘導体の前駆体となる環状アセチレン化合物**7**の合成は、ジヨードナフタレンとジエチルナフタレンとのパラジウム触媒による室温下でのクロスカップリング反応により合成することとし、反応条件の検討を行った。非常に多くの反応条件を検討した結果、トリメチルシリル基で保護されたジエチルナフタレンを反応系中でシリル基を外しながらジヨードナフタレンとカップリングを行うという方法により、収率の点ではまだ不十分ではあるが、初めて目的の**7**を合成することに成功した(式1)。



式1 環状アセチレン**7**の合成

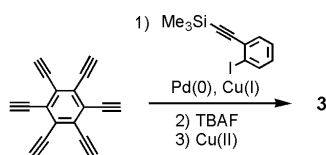
続いて環状アセチレンにヨウ素を作用させることにより、期待したように環形成が起こり、7, 14-ジヨードゼトレン**1a**が良好な収率で得られた。これに対して、たとえばフェニルアセチレンをカップリングすることにより、空气中で酸化されやすい7, 14位を保護したエチニル誘導体**1b**に導いた(式2)。



式2 ゼトレン誘導体の合成

ようやくジヨードゼトレン **1a** が得られたので、目的のキラルオリゴマー **2** の合成に着手するところであり、新奇なねじれキラル系構築に向けた基盤を築いた。

② プロペラ形化合物の合成：ベンゼン環が末端に縮合したプロペラ形化合物 **3** を、ヘキサエチニルベンゼンと *o*-エチニルヨードベンゼンとのクロスカップリング、エチニル末端保護基の除去、酸化的分子内カップリングを経て合成することに成功した(式3)。



式3 プロペラ形化合物3の合成

化合物 **3** の単結晶X線構造解析により、実際にこの化合物が大きく歪んだプロペラ構造をもっていること、結晶中では *P*型と *M*型の二つのエナンチオマーがペアを形成していることを明らかにした(図1)。しかし、キラル HPLC によるそれらの光学分割を試みたが、分離するには至らなかった。一方、温度可変 NMR の結果から、ラセミ化の反転障壁が小さいことが示唆されたので、次に反転の活性化エネルギーがより大きいと期待されるナフタレン縮合体 **4** を、**3** と同様の方法により合成した。この場合も温度可変 NMR から、反転障壁が小さいことが示唆され、アセチレン結合の柔軟性のために、反転の遷移状態における大きなひずみを乗り越えることができることが明らかとなった。以上の結果は分子機械を設計する上で重要な知見を与えるものである。

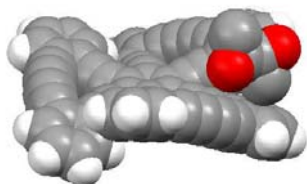


図1. プロペラ形化合物 **3** の結晶構造 (右上は溶媒のアセトン分子)

(2) ① 三角形分子の固液界面における2次元集合体形成：炭素数が10から20までの長さの異なるアルキル鎖をもつ三角形分子 **5** の誘導体を合成し、それがグラファイトと主に1,2,4-トリクロロベンゼン(TCB)との固液

界面で形成する集合体の形をSTMを用いて観測した。その結果、六角形の空孔を有するハニカム形あるいはより分子が密に詰まったリニア形の分子ネットワークが形成され、アルキル鎖が長くなるにつれ後者の構造が形成されやすいことを見出した(図2、3)。これは van der Waals 力に基づく分子間相互作用と分子-基板間相互作用のバランスによって説明される。

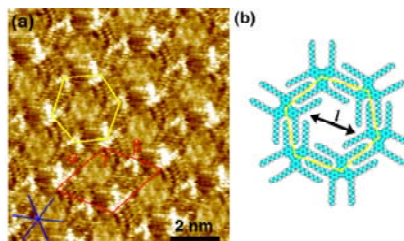


図2 (a) 三角形分子 **5** (R=C10H21) の TCB-グラファイト界面におけるハニカム形分子ネットワークの STM 像 (b) ネットワークモデル

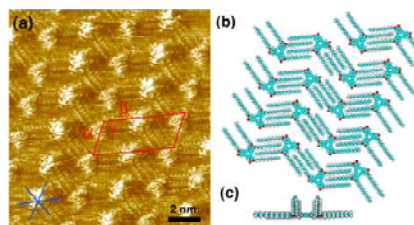


図3 (a) 三角形分子 **5** (R=OC14H29) の TCB-グラファイト界面におけるリニア形分子ネットワークの STM 像 (b), (c) ネットワークモデル

さらに、溶液の濃度の効果について検討したところ、 10^{-4} M ではリニア形分子ネットワークのみを形成する炭素数20のアルキル鎖をもつ三角形分子においても、濃度を 10^{-6} M まで希薄にするとハニカム構造のみを形成することがわかった(図4)。これは、2次元分子ネットワークの構造を溶質の濃度で制御できることを見出した画期的な発見であり、すでに幾つかのレビューで紹介され高く評価されている。

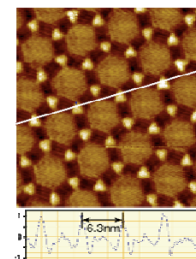


図4 三角形分子 **5** (R=OC20H21) の TCB-グラファイト界面におけるハニカム形分子ネットワークの STM 像とその高さ情報

また、二つの三角が縮合したひし形分子 **9** の場合には、六角形と三角形の2種類の空孔を有するカゴメ形の分子ネットワークができることを見出した(図5)。カゴメ構造はスピンプラステーションの観点から3次元結晶系では多大の関心がもたれている構造であるが、**9** のカゴメ構造は2次元の系に

おける初めての例であり、その後立て続けに類似構造の報告がなされる契機となった。

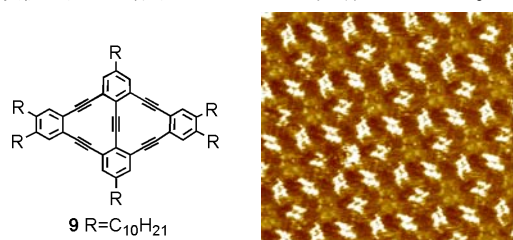
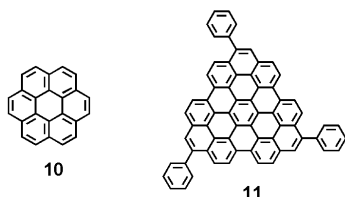


図5 ひし形分子9のTCB-グラファイト界面におけるカゴメ形分子ネットワークのSTM像

②三角形分子が固液界面において形成する空孔への異分子取り込み：三角形分子5が形成する2次元の空孔に適合するゲスト分子として約1 nmの大きさをもつ六角形の分子コロネン10と約2 nmの大きさの三角形のナノグラフェン11を用い、空孔への共吸着についてSTM観測に基づき調査した。その結果、コロネン10は比較的アルキル鎖の短い三角形分子5のハニカム形空孔に取り込まれるが、鮮明なイメージが得られないことから、共吸着された分子数を特定することはできず、これは空孔内で速く動いているためであると結論された(図6)。



一方、ナノグラフェン11を用いた場合は、そのイメージが明確に観測され、取り込まれる11の分子数と5のアルキル鎖の間に明確な関係があることを明らかにした(図7)。

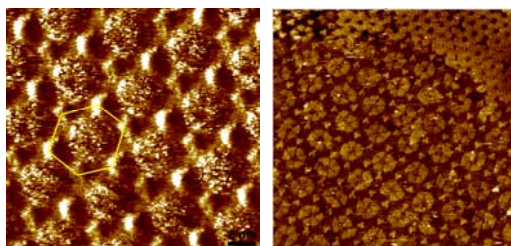
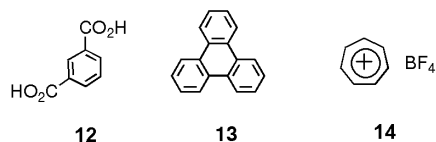


図6 (左) 三角形分子5 (R=OC14H29)のTCB-グラファイト界面におけるハニカム形分子ネットワークと共吸着された複数のコロネン分子10のSTM像

図7 (右) 三角形分子5 (R=OC20H41)のTCB-グラファイト界面におけるハニカム形分子ネットワークと共吸着された6分子のナノグラフェン分子11のSTM像

次に1種類のゲストだけではなく、2種類のゲスト分子が5のハニカム構造に取り込まれるかどうかについて調査した。その結果、イソフタル酸12とコロネン10が6:1のモル比で形成する分子クラスターがC10のアルキル鎖を有する5のハニカム構造に共吸着



されることを見出した(図8)。さらに、C12のアルキル鎖をもつひし形分子9の六角形の空孔にイソフタル酸12とコロネン10が取り込まれ、三角形の空孔にはトリフェニレン13が取り込まれて、結果的に4種類の分子から構成される分子ネットワークを観測することに初めて成功した(図9)。これらの成果は、2次元空間におけるホスト-ゲスト化学という未開拓の研究領域を拓くものであり学術的にも重要な意義があるが、分子の自己組織化を用いたボトムアップ型ナノテクノロジーの発展にも貢献するものである。

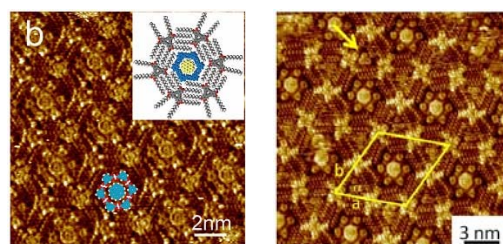


図8 (左) 三角形分子5 (R=OC10H21)のTCB-グラファイト界面におけるハニカム形分子ネットワークと共吸着されたイソフタル酸12とコロネン分子10の分子クラスターのSTM像。右上はネットワークモデル

図9 (右) ひし形分子5 (R=C12H25)のTCB-グラファイト界面におけるカゴメ形分子ネットワークと六角形の空孔に共吸着されたイソフタル酸12とコロネン分子10の分子クラスターと三角形の空孔に共吸着されたトリフェニレン13のSTM像

③四角形分子の固液界面における異分子取り込みと交互配列制御：空孔内部に向けたドナー性置換基をもちエステル鎖で置換された四角形分子6が、1,2,4-トリクロロベンゼンとグラファイトの固液界面において、アルキル鎖間のvan der Waals力による分子間相互作用に基づいてリニア形の分子ネットワークを形成すること、およびゲスト分子として6と溶液中で錯形成することがわかっているトロピリウム塩14を加えると、トロピリウムイオンが6の空孔に取り込まれることをSTM観測により見出した(図10)。

さらに6のピリジン環の代わりにベンゼン環をもち、エステル鎖の代わりにエーテル鎖をもつ四角形分子8の混合物に6のマーカとしてトロピリウム塩14を加えた混合物を先と同様の条件下でSTM観測すると、6と8が直線状に交互に並んだ分子ネットワークを形成することを見出した(図11)。このような交互配列の形成は、6のエステル部分と8のエーテル部分の間の双極子-双極子相互作用によるものと解釈されるが、これは異成分分子の2次元配列制御に新たな

指針を与える重要な知見である。今後は、従来用いられている水素結合、配位相互作用、van der Waals 力に加え、双極子-双極子相互作用を利用することにより、多数の成分から構成されるより複雑な2次元分子集合体構造が形成されるものと期待される。

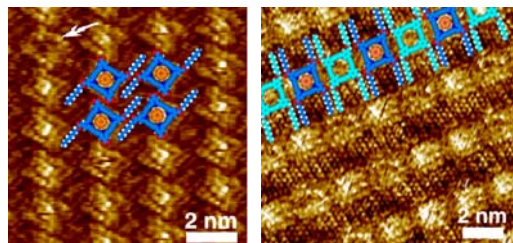


図10 (左) 四角形分子6のTCB-グラファイト界面におけるリニア形分子ネットワークと分子空孔内に取り込まれたトロピリウムイオンのSTM像。分子モデルを重ねてある。

図11 (右) 四角形分子6と8とトロピリウム塩14の混合物のTCB-グラファイト界面における直線状の交互配列分子ネットワークのSTM像。分子モデルを重ねてある。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計20件)

- ① 2D Crystal Engineering: a Four-Component Architecture at a Liquid-Solid Interface, Adisoejoso, J.; Tahara, K.; Okuhata, S.; Lei, S.; Tobe, Y.; De Feyter, S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有り, (2009) 印刷中
- ② Donors and Acceptors Based on Triangular Dehydrobenzo[12]annulenes: Formation of Triple-Layered Rosette Structure by a Charge Transfer Complex, Tahara, K.; Fujita, T.; Sonoda, M.; Shiro, M.; Tobe, Y. *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有り, **130**, 14339-14345 (2008).
- ③ Programmable Hierarchical Three-Component 2D Assembly at a Liquid-Solid Interface: Recognition, Selection, and Transformation, Lei, S.; Surin, M.; Tahara, K.; Adisoejoso, J.; Lazzaroni, R.; Tobe, Y.; De Feyter, S. *Nano Lett.*, 査読有り, **8**, 2541-2546 (2008).
- ④ Giant Molecular Wheels in Giant Voids; Two-Dimensional Molecular Self-Assembly Goes Big, Tahara, K. (1番目); Tobe, Y. (8番目); De Feyter, S., ほか6名, *Chem. Commun.*, 査読有り, 3897-3899 (2008).
- ⑤ Molecular Clusters in Two-Dimensional Surface-Confined Nanoporous Molecular Networks: Structure Rigidity and Dynamics, Tahara, K. (2番目); Tobe, Y. (7番目); De Feyter, S. ほか5名, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有り, **130**, 7119-7129 (2008).
- ⑥ Site-Selective Guest Inclusion in Molecular Networks of Butadiyne-Bridged Pyridino and Benzo Square Macrocycles on a Surface, Tahara, K. (1番目); Hirose, K.; De Feyter, S.; Tobe, Y. (11番目), ほか7名, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有り, **130**, 6666-6667 (2008).
- ⑦ One Building Block, Two Different Supramolecular Surface-Confined Patterns: Concentration in Control at the Solid/Liquid Interface, Lei, S.; Tahara, K.; De Schryver, F. C.; Van der Auweraer, M.; Tobe, Y.; De Feyter, S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有り, **47**, 2964-2968 (2008).
- ⑧ Synthesis of Dehydrobenzo[18]annulene Derivatives and Formation of Self-Assembled Monolayers: Implications of Core Size on Alkyl Chain Interdigitation, Tahara, K. (1番目); De Feyter, S.; Tobe, Y. (8番目); ほか5名, *Langmuir*, 査読有り, **23**, 10190-10197 (2007).
- ⑨ Structural Transformation of a Two-Dimensional Molecular Network in Response to Selective Guest Inclusion, Furukawa, S.; Tahara, K.; De Schryver, F. C.; Tobe, Y.; De Feyter, S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有り, **56**, 2831-2834 (2007).
- ⑩ Two-Dimensional Porous Molecular Networks of Dehydrobenzo[12]annulene Derivatives via Alkyl Chain Interdigitation, Tahara, K. (1番目); De Feyter, S.; Tobe, Y. (11番目), ほか8名, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有り, **128**, 16613-16625 (2006).
- ⑪ Molecular Geometry Directed Kagomé and Honeycomb Networks: toward Two-Dimensional Crystal Engineering, Tahara, K.; Tobe, Y. (7番目); De Feyter, S., ほか5名, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有り, **128**, 3502-3503 (2006).

[学会発表] (計36件)

- ① Ordering Two-Dimensional Arrangement of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface-Confined Molecular Networks, Tobe, Y., Okazaki Conference 2009, Okazaki, Feb. 21-23, 2009.
- ② 菱形の形状を有する縮環型デヒドロベンゾ[12]アヌレンの多孔性2次元分子ネットワーク: 構造とゲスト共吸着, 田原一邦, 第19回基礎有機化学討論会, 吹田, Oct. 3-5, 2008.

- ② Supermolecular Chemistry on the Surface: Self-assembly and Molecular Recognition of Triangular Molecules, 第1回有機 π 電子系シンポジウム, 戸部義人, 東京, Dec. 7-8, 2007
- ④ Covalent and Noncovalent Assemblies of Dehydrobenzoannulenes, Tobe, Y., 232nd ACS National Meeting, San Francisco, Sept. 10-14, 2006.

[図書] (計2件)

- ① Cyclic Arylalkynes, Tobe, Y.; Umeda, R., Science of Synthesis, Vol. 43, Polyynes, Arynes, and Alkynes, pp 393-433, Thieme, 2008.
- ② ポリインの合成, 戸部義人, 梅田壘, 電子共役系有機材料の創製・機能開発・応用, pp 98-105, シーエムシー, 2008.

[その他]

ホームページ

<http://www.supra.chem.es.osaka-u.ac.jp/index-j.html>

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

(3) 連携研究者

なし
研究協力者
De Schryver, Frans C.
ルーバン大学・化学科・教授
De Feyter, Steven
ルーバン大学・化学科・教授
Lei, Shengbin
ルーバン大学・化学科・博士研究員
ほかルーバン大学博士研究員1名、学生3名
梅田 壘 (UMEDA RUI)
大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教
山口 結 (YAMAGUCHI YUI)
大阪大学・大学院基礎工学研究科・学生
藤田 匠 (FUJITA TAKUMI)
大阪大学・大学院基礎工学研究科・学生
ほか大阪大学学生8名