

平成 22 年 3 月 31 日現在

研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2008～2009
 課題番号：20750108
 研究課題名（和文）炭素豊富な共役環状化合物による超分子集合の構築とカーボンナノ構造への変換
 研究課題名（英文）Construction of supramolecular assemblies based on carbon-rich conjugated macrocycles and transformation into carbon nanostructures
 研究代表者
 大阪大学・工学研究科・助教 久木 一朗（HISAKI ICHIRO）
 研究者番号：90419466

研究成果の概要（和文）：炭素豊富な共役環状化合物であるデヒドロベンゾアヌレン類に水素結合供与性の置換基を導入したビルディングブロックをもちいて、超分子集合の構築を行った。その結果、アヌレン環が同軸上に積層した一次元積層結晶の形成、集積化条件の違いによる多形結晶の出現、特異なオルガノゲル生成などの新しい分子集合挙動を見出した。また、それぞれの超構造は、アヌレンの配列様式に依存した熱的、光学的、および電気的特性を示すことを明らかにした。さらに、得られた超構造のレーザー照射により、カーボンナノ構造の形成が確認された。

研究成果の概要（英文）：In this study, construction of supramolecular assemblies was performed based on dehydroannulenes, carbon-rich conjugated macrocycles, with substituents capable of hydrogen bonding. As a result, specific superstructures were obtained: they include a co-axially stacked one dimensional structure, polymorphic structures depending upon the assembly conditions, and unusual organogels. we revealed that they exhibit interesting thermal, photophysical, and electronic properties upon the superstructures. Furthermore, laser irradiation yielded carbon nanostructures from the organogels.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2008年度 | 2,200,000 | 660,000 | 2,860,000 |
| 2009年度 | 1,100,000 | 330,000 | 1,430,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,300,000 | 990,000 | 4,290,000 |

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：超分子化学、結晶工学、共役環状分子、電荷移動度、炭素豊富、結晶多形、ゲル

1. 研究開始当初の背景

(1) sp^2 混成炭素で構成されるグラファイト様の炭素クラスター（フラーレン類やカーボン

ナノチューブなど）は、成長著しいナノテクノロジー分野において今後ますます重要となり、ナノ材料、バイオ・医療、エレクトロ

ニクスなどへの幅広い応用が期待されている。ナノチューブの製造法は、用途に応じてレーザー蒸発法や化学的気相成長法により行われ、径や配向のそろったカーボンナノチューブが量産されつつある。しかし依然として、明確な構造をもつカーボンナノストラクチャーの設計および形成は、魅力あるチャレンジングなテーマである。これに対し我々は、ベンゼン環をアセチレンで架橋した、炭素の含有率の高い環状共役化合物であるデヒドロベンゾアヌレン類(以下 DBA と省略)を用いたボトムアップ的手法により、カーボンナノ構造が構築できるのではないかと考えた。これまでに、ある種の DBA 類は、加熱や光照射などの外部刺激による分解反応によって、カーボンクラスター等を与えることが報告されているが、いずれもバルク相での反応であり、明確なナノ構造の単離同定には至っていない。

(2) さらに、DBA 類の超分子集合体は、カーボンナノ構造の前駆体としてだけでなく、機能性材料の観点からも興味をもたれる。DBA は含有炭素の割合(C/H 比)が非常に大きいことに加え、(i) sp^2 炭素と sp^3 炭素からなる混合混成型の電子系であること、(ii) 高い平面性をもつことなどの構造上の特徴から、従来は溶液中での光電子的、電子的性質が研究されてきた。これに対して最近、DBA を用いた超分子集合(液晶、ベシクル、基板上での2次元シートなど)の構築が盛んに報告され始めている。

超分子集合において顕著な物性を発現させるためには、分子構造だけでなく分子の集合様式が非常に重要になるため、分子配列制御の確立は重要な課題である。

2. 研究の目的

(1) 本研究は DBA を、非共有結合的な相互作用によって分子にあらかじめプログラムした通りに自己組織化させて前駆構造を構築し、これを外部刺激によりカーボンクラスターへと変換することによって、「カーボンナノ構造」へと導くことを最終的な目的とする。この目的のために、まず分子間に働く相互作用と分子配列との関係を明らかにし、超分子構造構築の指針を示す。

(2) また、固体において顕著な物性を発現させるためには分子構造だけでなく分子の集合様式にも大きく依存するため、DBA の分子集合体の電子的、光電子的特性と分子配列の関係を明らかにすることは、機能性材料の開発においては重要な課題であり本研究の目的である。

3. 研究の方法

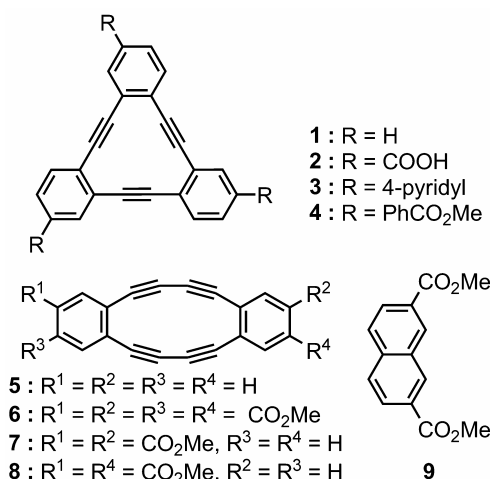


図 1. 本研究で用いた化合物.

- (1) ベンゼン環が三つあるいは二つ縮環した 12 員環の DBA 分子(TDBA 1 あるいは DDBA 5 と省略)に水素結合供与基を導入した誘導体 2-4, 6-8 (図 1 参照) を合成した。
- (2) DBA 分子の自己組織化の条件を検討した。
- (3) DBA 集合体の構造を解析し同定した。
- (3) DBA 集合体の物理的物性の調査および分子配列と物性の相関の解明を行った。
- (4) 集合体のカーボンナノ構造への変換条件を検討した。

4. 研究成果

(1) TDBA の周囲にカルボキシル基を導入した誘導体 2 を合成し、その水素結合によってアヌレン環の配列制御を試みた。2 を DMSO より再結晶すると一次元状にパイ平面が大きく重なった分子配列をもつ結晶 2•(3DMSO) が得られた。一般に TDBA などの平面共役炭化水素はヘリングボーン様に結晶化することが多いが、本系ではカルボキシル基に水素結合した DMSO 分子の立体的効果によりこの特異的な一次元分子集合体を与えたと考えられる(図 2)。

この一次元状の超分子集合様式に起因した物理物性を調べるために、2•(3DMSO) およびヘリングボーン構造の 1 の結晶を用いて蛍光スペクトルを測定した。溶液中での非常に

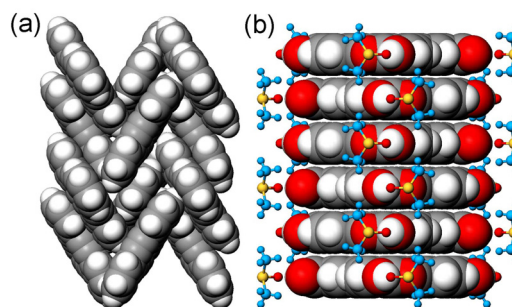


図 2. TDBA 1(a)と 2•(3DMSO) (b)の結晶構造.

類似した両者のスペクトルとは異なり、固体蛍光では、 $2 \cdot (3\text{DMSO})$ は1に比べて長波長側に54 nmシフトした弱くブロードなスペクトルを与えた。さらに $2 \cdot (3\text{DMSO})$ および1の単結晶を用いたキャリア移動度を、光パルス照射下での時間分解マイクロ波伝導度測定法により求めたところ、 $2 \cdot (3\text{DMSO})$ は1よりも5倍大きな値($\Sigma\mu = 1.5 \times 10^{-1} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)をカラム軸方向において示した。一方、カラム軸に直交する方向では、一桁ほど小さな移動度($1.3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)を与えた。このように大きな異方性をもつ単結晶の電荷移動度は、これが初めてである。

以上のように、上記の蛍光挙動の変化およびキャリア移動度に現れた非常に顕著な異方性は、一次元状に高度に配列した超分子構造によるものである。

(2) また、TDBA に pyridyl 基あるいは methoxycarbonylphenyl 基を導入した3あるいは4は、クロロホルム共存下で C_3 対称性を維持したまま共平面構造を形成して結晶化することを見出した(図3a,b)。分子の対称性がそのまま結晶構造の対称性に反映される、いわゆる”Symmetry Carry-over Crystallization”は、固体材料のデザインの観点から興味もたれる現象であるため、本系の分子間に働く相互作用を詳細に評価した。TDBA 3および4の窒素や酸素原子の孤立電子対と静電的に陽性な芳香環水素とが弱い水素結合(CH/N, CH/O相互作用)を形成して共平面性を維持すると共に、クロロホルムが、共平面内の C_3 対称の空隙を埋め、結晶の安定化に寄与している。特に興味深いことは、クロロホルムの水素原子がTDBAの π 電子で囲まれた C_3 対称ポケットにはまり込み、 CHCl_3 -TDBA会合体を形成していることである(図3b)。クロロホルムの塩素原子は、TDBAのベンゼン環上に位置し、三回対称軸がクロロホルムのC-H結合軸およびTDBAコアの中心を通っている。この錯形成により、層は隣接する上下の層とその三回対称軸を共有して積層することができる。つまり、クロロホルムは、三回対称軸をもつ共平面層構造を誘起するのみならず、結晶の対称性を左右する層の重なり方にも大きく寄与する。 CHCl_3 -TDBA会合体の形成には、以下の二つの相互作用が寄与すると考えられた。すなわち、酸性度の高いクロロホルムの水素とTDBAの π 電子との(静電的な性質の強い)CH/ π 相互作用と、クロロホルムの塩素原子とTDBAのベンゼン環とはたらく分散力である。MP2およびDFT法(cc-pVTZレベル)を用いて、これらを定量的に評価したところ、分散力(-10.6 kcal/mol)が静電的相互作用(-2 kcal/mol)にくらべて、その寄与が非常に大きいことが分かった(図4)。

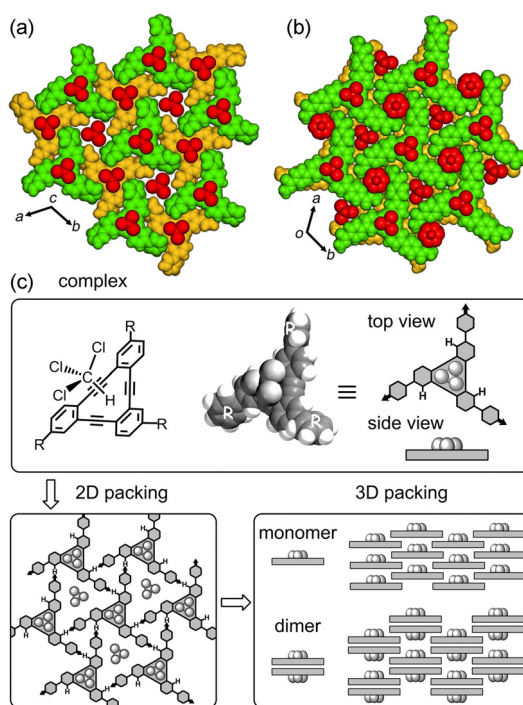


図3. TDBA 3(a)と4(b)の結晶構造および、クロロホルム包接結晶の階層的な解釈。

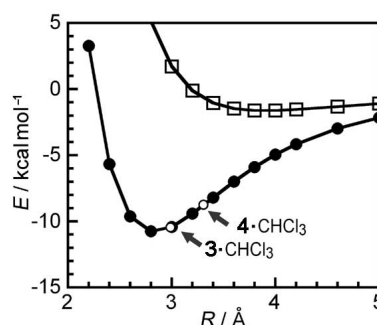


図4. TDBA とクロロホルムの会合体が示すポテンシャル曲線。□: DFT法, ●: MP2法, ○: 実際に結晶中で観測された距離に対応する点。(RはTDBA平面とクロロホルムの炭素間の距離をしめす。)

(3) DDBA 5に弱い水素結合を与えるメチルエステル基を導入した誘導体を用い、それらの分子集合挙動と超構造に依存した物性について研究を行った。四つのメチルエステルで修飾したフタル酸メチルエステル誘導体6を結晶化することにより、三種類の多形結晶を得ることに成功した。これらの多形結晶は、フタル酸エステルの自由度の高い配座変換によってもたらされている。得られた三つの多形結晶において、6はそれぞれヘリングボーン、平行パイスタッキング型、ジグザグパイスタッキング型に充填されている。したが

って、6 の分子内の高反応性ブタジイン部分の環境も多形結晶間では大きく異なる。実際、これらの結晶は、構成分子が同じであるにもかかわらず、全く異なる反応臨界温度を示した(図 5)。

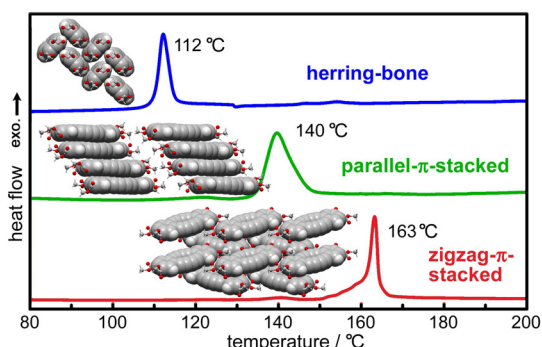


図 5. DDDBA 5 の三つの結晶多形と、それらの反応臨界温度

(4) さらに、5 をコアにもつ低分子有機ゲル化剤を用い次元制御された超構造を構築するため、分子の非対称性と双極子モーメントに着目した誘導体 7 を設計した。従来の低分子ゲル化剤として機能する分子は、そのほとんどが長鎖アルキル基やステロイド骨格、あるいは自己相補的な水素結合供与基を有している。一方、7 は、そのような置換基をもたず、二つのメチルエステル基を同じ側にもつ単純な分子である。しかし、非中心対称性の分子構造のために、7 は分子の短軸方向に双極子モーメントをもち、これにより π/π および双極子-双極子相互作用による一次元状の異方的な分子の集合が期待できた。

実際、7 をクロロホルムに加熱溶解させた後に急冷するとゲルを与え、このゲル化は 7 の可溶性なほすべての溶媒に対して起こった。特に、1,2-ジクロロエタンに対しては、0.11 wt%の最低ゲル化濃度を示した。SEM および AFM 測定より、7 はおよそ 50–150 nm の幅をもつテープ状の超構造を形成し、それらが三次元状に絡み合って溶媒を保持しゲルを与えることが明らかとなった。

アヌレン 7 の 1,2-ジクロロエタン溶液の温度依存 UV-vis スペクトルを測定した。昇温とともに 300–500 nm で濃色効果が確認され、一方でゲル状態の -5°C で観測された 510 nm 付近の吸収帯が減衰し、ゲル-ゾル転移温度においてほぼ消滅した(図 6)。濃度依存蛍光スペクトルでは、高い濃度において 400–500 nm の蛍光帯の著しい消光が観測された(図 7)。以上の結果より、7 はアヌレン環同士が π スタックにより重なり、分子集合を構築していることが示唆された。

DDDBA 7 の分子構造と自己集合挙動との関

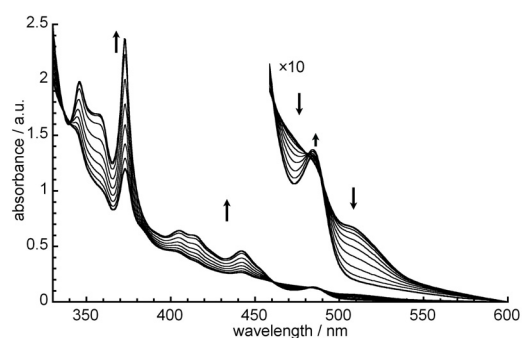


図 6. DDDBA 5 ゲルの温度依存 UV-vis スペクトル。

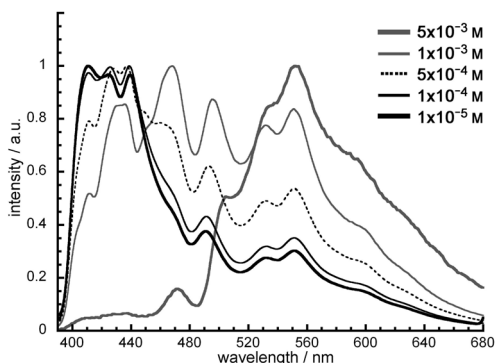


図 7. DDDBA 5 ゲルの濃度依存蛍光スペクトル。

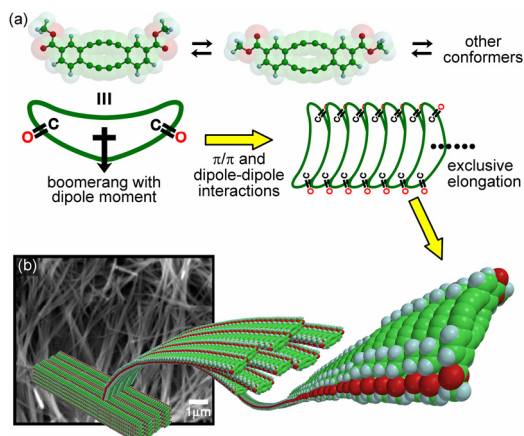


図 8. (a) ブーメラン型 DDDBA 7 による一次元繊維超構造の生成モデルと、(b) ゲルの SEM 像。

係を明らかにするため、アンチ異性体 8 およびジイン部分を除いたナフタレン誘導体 9 を用いてそれぞれの分子集合挙動を比較した。アンチ異性体 8 はゲルではなく結晶を与えた。 C_{2h} 対称性のとき双極子モーメントは 0 になるため双極子間の相互作用による異方的な分子集積が起こらなかったと考えられる。ナフタレン誘導体 9 はメチルエステルの配座の違いにより二つの多形結晶を与え、前者は H-type、後者は J-type のパイ平面の重なりを持つカラム構造を得た。これらの X 線回折パターンを、7 の 1,2-ジクロロエタンから得たゲルのパターンと比較することにより、ゲ

ルは in-in 配座の 7 が同一方向にずれながら積層する J-type の超構造をもつことが示唆された。以上より、本研究で生成したゲルは、in-in 配座をもつブーメラン型の 7 が、 π/π 相互作用と双極子-双極子相互作用の効果的な作用により異方的に集積した結果生成したと結論付けた (図 8)。

さらに生成したゲルを乾燥させ、レーザー光を照射すると炭化し、繊維状のカーボンナノ構造が形成されることが顕微鏡観察より確認された。

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)

Ichiro Hisaki, Hirofumi Senga, Yuu Sakamoto, Seiji Tuzuki, Norimitsu Tohnai, Mikiji Miyata, Specific Interaction between Chloroform and the Pockets of Triangular Annulene Derivatives Providing Symmetry Carry-Over Crystallization, Chem. Eur. J., 査読有, Vol.15, 2009, 13336-13340.

Ichiro Hisaki, Hajime Shigemitsu, Yuu Sakamoto, Yasuchika Hasegawa, Yasuo, Okajima, Kazunori Nakano, Norimitsu Tohnai, Mikiji Miyata, Octadehydrodibenzo[12]annulene-Based Organogels: Substituted Two Methyl Ester Groups Prevent Crystallization and Promote Gelation, Angew. Chem. Int. Ed., 査読有, Vol.48, 2009, 5465-5469.

Ichiro Hisaki, Norie Shizuki, Kazuaki Aburaya, Masanori Katsuta, Norimitsu Tohnai, Mikiji Miyata, Structures of Brucinium Cholate: Bile Acid and Strychnine Derivatives Meet in the Crystals, Cryst. Growth Des., 査読有, Vol.9, 2009, 1280-1283.

Ichiro Hisaki, Yuu Sakamoto, Hajime Shigemitsu, Norimitsu Tohnai, Mikiji Miyata, Conformational Polymorphism of Octadehydrodibenzo[12]annulene with Methyl Phthalate Moieties, Cryst. Growth Des., 査読有, Vol.9, 2009, 414-420.

Ichiro Hisaki, Yuu Sakamoto, Hajime Shigemitsu, Norimitsu Tohnai, Mikiji Miyata, Shu Seki, Akinori Saeki, Seiichi Tagawa, Superstructure-Dependent Optical and Electrical Properties of Unusual Face-to-Face π -Stacked One-Dimensional Assembly of Dehydrobenzo[12]annulene in Crystalline State, Chem. Eur. J., 査読有, Vol.14, 2008, 4178-4187.

Ichiro Hisaki, Norimitsu Tohnai, Mikiji Miyata, Supramolecular Tilt Chirality in

Crystals of Steroids and Alkaloids, Chirality, 査読有, Vol.20, 2008, 330-336.

[学会発表](計 8 件)

久木 一郎・重光 孟・藤内 謙光・宮田 幹二, 超音波を駆動力とするオクタデヒドロ[12]アヌレン超分子ゲルの構造転移、第 90 回日本化学会春季年会、2010 年 3 月 27 日、大阪

久木 一郎・重光 孟・藤内 謙光・宮田 幹二, デヒドロベンゾアヌレン誘導体を基盤とした新規超分子ゲル：構造とその物性、高分子討論会、2009 年 9 月 18 日、熊本

Ichiro Hisaki, Hajime Shigemitsu, Norimitsu Tohnai, Mikiji Miyata, Dehydrobenzoannulene-based organogels: Construction of self-assembled one-dimensional nanostructures, ISNA-13, 13th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, 2009 年 7 月 19 日、Luxembourg

久木 一郎, 志築宣江, 藤内謙光, 宮田幹二, 高度非対称なキラル化合物による共結晶化と超構造の階層的な理解、シンポジウム モレキュラー・キラリティー、2009 年 5 月 13 日、大阪

久木 一郎, 坂本 悠, 重光 孟, 藤内 謙光, 宮田 幹二, オクタデヒドロジベンゾ[12]アヌレン誘導体の超分子集合とゲル化、第 89 回日本化学会春季年会、2009 年 3 月 28 日、千葉

久木 一郎, 坂本 悠, 重光 孟, 千賀 寛文, 藤内 謙光, 宮田 幹二, デヒドロベンゾ[12]アヌレンの一次元超分子集合の構築と物性、高分子討論会、2008 年 9 月 25 日、大阪

久木 一郎, 坂本 悠, 重光 孟, 千賀 寛文, 藤内 謙光, 宮田 幹二, デヒドロベンゾ[12]アヌレン誘導体の結晶における光物性、光化学討論会、2008 年 9 月 11 日、大阪

Ichiro Hisaki, Norimitsu Tohnai, Mikiji Miyata, Supramolecular Tilt Chirality in Crystals of Steroids and Alkaloids, Chirality 2008, 2008 年 7 月 9 日、Geneva, Switzerland

[その他]

ホームページ等

http://www.mls.eng.osaka-u.ac.jp/~mol_rec/

6. 研究組織

(1) 研究代表者

久木 一郎 (HISAKI ICHIRO)

大阪大学・工学研究科・助教

研究者番号：90419466