

機関番号：34506

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550168

研究課題名(和文) 分子接合素子による自己組織化的表面機能化法の開発

研究課題名(英文) Development of surface functionalization methods by the use of molecular connecting modules

研究代表者

檀上 博史 (Danjo, Hiroshi)

甲南大学・理工学部・准教授

研究者番号：70332567

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円、(間接経費) 1,170,000円

研究成果の概要(和文)：金属材料の表面を分子レベルで修飾することは、その物性を調節したり、また新たな機能を付加する上で、最も有効な方法論の一つとして重要視されている。本研究課題では、スピロボラート型環状三量体(TB)を利用した金属基板および金属ナノ粒子の表面修飾法を開発した。具体的にはTBに金属表面への親和性をもつチオアセチル基などのアンカー基を導入し、これによってTBの表面への固定化を試みた。基板上ではTBによる表面修飾の様子が明確には確認できなかったが、金ナノ粒子に対しては、その保護剤として有効に機能しうることを透過電子顕微鏡などによって確認された。

研究成果の概要(英文)：Recently, much attention has been paid to the development of the method for molecular level modification of metal surfaces in the viewpoint of the preparation of highly functional metallic materials. In this study, we have developed the new surface-modification method for metal substrates and metal nanoparticles by the use of cyclic tris(spiroborate)s (TB). To realize the immobilization of TB onto metal surfaces, we have introduced anchor group such as acetylthio group to TB. These TBs have been proven to act as the protective agents for the stabilization of gold nanoparticles, although fixation of TBs on to the metal substrates was still in progress.

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：分子接合素子 スピロボラート スピロオルトカルボナート 表面 ナノ粒子

### 1. 研究開始当初の背景

自己組織化膜(SAM膜)による基板表面の機能修飾や二次元凝集体構築がコストやプロセスの簡便さ、汎用性の高さなどから、近年活発に研究されている。これらは非常に穏和なプロセスで作製することができるため、基板表面に導入できる官能基の制約が小さく、また金属ナノ粒子表面などに対しても容易に適用可能である。超分子ポリマーとSAM膜作製法を組み合わせた表面修飾法も注目されており、表面に対して、段階的に超分子ポリマーを伸長していくことで、構造および機能の多様性やダイナミクスを得ることが可能となる。これまでに、ターピリジン構造を有する tether 分子を金基板表面に固定化し、これを足がかりに配位高分子を伸長させていく手法などが報告されており、表面に伸長した配位高分子鎖の電子移動能について議論されている (*J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2003**, 2069, *Chem. Lett.* **2005**, 534, etc.)

一方申請者は以前に、表裏二面でゲスト分子を認識し、それらを連続的に貼り合わせることで、超分子連鎖構造体の自発構築を誘発する機能性超分子、すなわちツインボウル型分子接合素子(以下TB)について報告している (Figure 1) (*J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 1638)。この分子はテトラヒドロキシピナフルと等量のホウ酸から自己組織化的に得られるスピロボラート型環状三量体であり、機能性高分子材料創製のための新たなツールとして期待される。

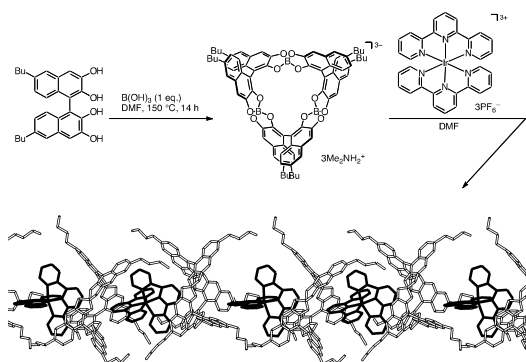


Figure 1. 環状スピロボラート型分子接合素子の調製と、それによる超分子ポリマー構築

### 2. 研究の目的

本研究課題では、TBを利用した金属表面修飾法を確立する。すなわち金属基板および金属ナノ粒子表面のTBによる修飾法を開発するとともに、それらが獲得する物性・機能について、その詳細を明らかにする。具体的にはTBを固体表面へ固定化し、これを基点として表面での超分子鎖伸長を行う (Figure 2)。この固定化連鎖構造中のゲスト分子は、隣接した他のゲスト分子とほぼ van der Waals 接触しているため、電荷や励起状態の非局在化に由来する種々の物性を示し、これが固体表面に対しても、特殊な物性を付与すると期待される。本研究期間内では、主に分子接合素子による固体表面修飾法の確立

と、固定化された連鎖体および修飾固体表面の基礎的物性検討を行う。

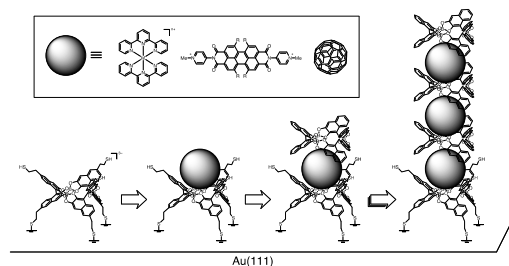


Figure 2. 分子接合素子による金属基板表面での超分子一次元連鎖体の段階的伸長

### 3. 研究の方法

#### (1) TBの合成

各種表面への固定化に利用可能なTBを合成した。すなわちTBを構成するナフタレン環の4位または6位へアンカー基を導入するとともに、多様な機能性ゲスト分子に対応するべく、電気的に中性なTBの調製を新たに検討した。

#### (2) 表面修飾

アンカー基を導入した各種TBを用いた表面修飾について種々検討を行った。表面としては基板およびナノ粒子を用い、それぞれに対してアンカー基導入TBを作用させることで、各種表面へのTBの固定化を試みた。構造評価は各種分光測定に加え、原子間力顕微鏡および透過電子顕微鏡を用いて行った。

### 4. 研究成果

#### (1) TBの合成

アンカー基をもつ各種TBを合成するにあたり、原料となるテトラヒドロキシピナフルのナフタレン環4位および6位への官能基導入法を確立した。基本的に6位へはGrignard クロスカップリングによるホモアリル基導入、また4位へはClaisen 転位によるアリル基導入を行い、各末端アルケニル基に対してヒドロホウ素化-酸化的切断を経てチオアセチル基およびホスフィノ基を導入した (Figure 3)。なおチオアセチル基については、脱アセチル化を行ったところ各種溶媒に不溶性生成物を与えたことから、恐らくジスルフィド結合によるランダムな重合が起こったものと考えられる。そのためこのまま基板修飾に用いることにした。溶解性向上のため、6位にはホモアリル基の他にセチル基などの長鎖アルキル基を導入したのも併せて合成した。またアンカー基の配向制御などの観点から、4位にチエニル基を導入したのも合成した。この場合、4位を事前にオルトリチオ化の後にポリリ化し、宮浦-鈴木カップリングによって2-および3-チエニル基を導入した。さらにフラーレンをはじめとする多様な機能性ゲスト分子に対応するため、電気的に中性なTBである、環状スピロオルトカルボナート型TBの合成を行った。原料としては環状スピロボラートと同様テトラヒドロキシピナフルを用い、オルト炭酸テトラ

フェニルまたはジクロロジフェノキシメタンを C<sub>1</sub>源として用いることで、低収率ながらスピロオルトカルボナート結合による環化三量体を得た (Scheme 1)。なおスピロボラートの場合とは異なり、スピロオルトカルボナート環化では二量体が主生成物として得られることも確認された。スピロオルトカルボナート型 T B の分子認識能を評価したところ、結晶構造中でフラーレンを表裏二面で認識することが確認された (Figure 4)。

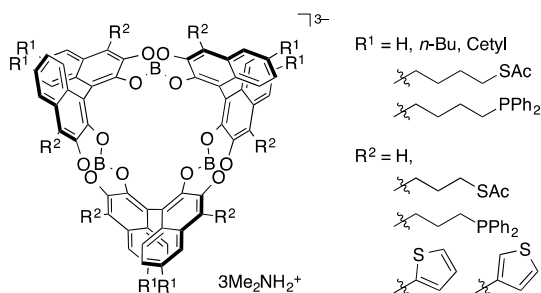
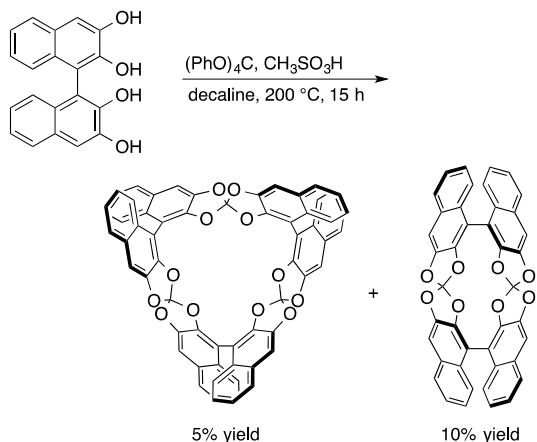


Figure 3. 各種アンカー基導入型スピロボラート T B の構造



Scheme 1. スピロオルトカルボナート型 T B の合成

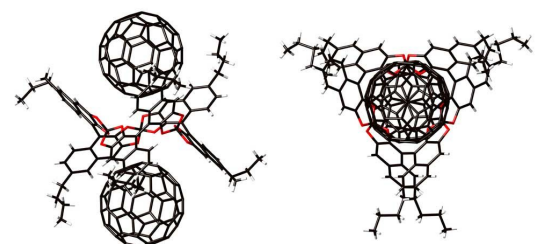


Figure 4. スピロオルトカルボナート型 T B とフラーレン C<sub>60</sub> との包接錯体の結晶構造

## (2) 表面修飾

始めに基板表面への T B の固定化を試みた。アンカー基としてチオアセチル基をもつ T B を用い、基板として Au(111)基板を用いた。T B のクロロホルム溶液に Au 基板を浸漬することで、基板表面への自己組織化膜の形成を検討した。AFM による観察を行ったところ、全体的に不規則な微細構造が確認されたが、T B の単分子膜を示唆する構造体は見られなかった。断面プロファイルを確認したと

ころ、5 nm 以上の高さのものがほとんどであり、多分子が積層した構造であることが示唆された。

一方ナノ粒子表面への修飾についても検討を行った。T B 共存下でナノ粒子調製を行う方法 (方法 1) と、あらかじめ調製した金ナノ粒子に T B を添加し、配位子交換により表面への T B 導入を行う方法 (方法 2) の二種類を試みた。方法 1 では、塩化金酸を原料とし、還元剤として水素化ホウ素ナトリウム、溶媒にトルエンを用い、-50 °C にて反応を行った。保護剤として何も入れない条件では、ナノ粒子構造は見られず、バルク上の金が析出するのみであったが、チオアセチル基をもつ T B を共存させた場合には、粒径が 6 nm 程度までの金ナノ粒子の精製が透過電子顕微鏡観察によって確認された。このことから T B が金ナノ粒子の保護剤として機能していることが明らかとなった。一方方法 2 では、1 nm 程度の粒径をもつウンデカゴールド (Au<sub>11</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>8</sub>Cl<sub>3</sub>) およびトリデカゴールド ([Au<sub>13</sub>(dppe)<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub>) を調製し、これらを T B で処理することで配位子交換による表面修飾を試みた。ウンデカゴールドとチオアセチル化 T B を共存させた場合、局所的にはあるがナノ粒子が一次的に連鎖した構造が透過電子顕微鏡観察によって確認された (Figure 5)。このことから T B がウンデカゴールドに対して分子接合素子として振る舞っていることが示唆された。一方トリデカゴールドを用いた場合、連鎖構造などは確認されなかったものの、<sup>1</sup>H NMR におけるピークシフトより、T B のキャビティ内部にトリデカゴールドが認識されている可能性が示唆された。これらのことから、T B は金ナノ粒子の表面修飾および配列制御に対して有効な方法論となり得ることが確認された。

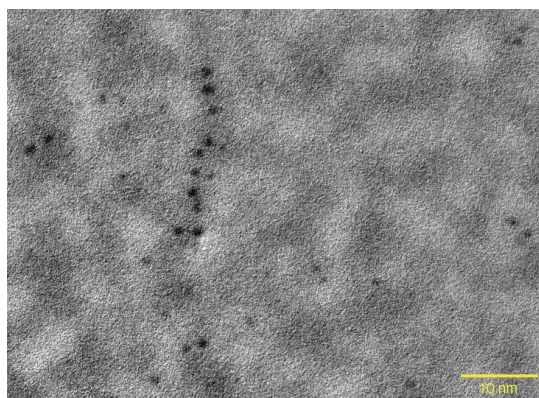


Figure 5. 一次元連鎖した金ナノ粒子の透過電子顕微鏡像

## 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 11 件)

Selective acylation of the phenolic hydroxyl of (hydroxyalkyl)phenols by using vinyl

carboxylates as acyl donors in the presence of rubidium fluoride  
Toshifumi Miyazawa,\* Masato Yamamoto, Hiroshi Danjo  
*Monatsh. Chem.* **2013**, *144*, 1351-1354 (査読有)  
DOI: 10.1007/s00706-013-1019-2  
Preparation of Tris(spiroorthocarbonate) Cyclophanes as Back to Back Ditopic Hosts  
Hiroshi Danjo,\* Kazuhisa Iwaso, Masatoshi Kawahata, Kazuaki Ohara, Toshifumi Miyazawa, Kentaro Yamaguchi  
*Org. Lett.* **2013**, *15*, 2164-2167 (査読有)  
DOI: 10.1021/ol4006882  
Chemoselective acylation of (hydroxyalkyl)phenols catalyzed by *Candida antarctica* lipase B  
Toshifumi Miyazawa,\* Masato Yamamoto, Hiroshi Danjo  
*Biotechnology Lett.* **2013**, *35*, 625-630 (査読有)  
DOI: 10.1007/s10529-012-1124-z  
A Crystal Structure of Methanesulfonate Salt of 4-(N-Methyl)pyridinium Boronic Acid  
Satoshi Iwatsuki,\* Yuki Kanamitsu, Hidetaka Ohara, Masatoshi Kawahata, Hiroshi Danjo, Koji Ishihara  
*X-ray Struct. Anal. Online* **2012**, *28*, 63-64(査読有)  
DOI: 10.2116/xraystruct.28.63  
Polymorphisms of Aromatic Sulfonamides with Fluorine Groups  
Sho Terada, Kosuke Katagiri, Hyuma Masu, Hiroshi Danjo, Yoshihisa Sei, Masatoshi Kawahata, Masahide Tominaga, Kentaro Yamaguchi, Isao Azumaya\*  
*Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 2908-2916 (査読有)  
DOI: 10.1021/cg300098q  
Tris(spiroborate)-type Anionic Nanocycles  
Hiroshi Danjo,\* Natsuyo Mitani, Yusuke Muraki, Masatoshi Kawahata, Isao Azumaya, Kentaro Yamaguchi, Toshifumi Miyazawa  
*Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 1529-1532  
DOI: 10.1002/asia.201200162 (査読有)  
「分子接合素子」～自己修復材料への新しいトリガー分子としての可能性～  
檀上博史  
*MATERIAL STAGE*, **12**(4), 61-64 (2012) (査読無)  
A Crystal Structure of Methanesulfonate Salt of 3-(N-Methyl)pyridinium Boronic Acid  
Satoshi Iwatsuki,\* Yuki Kanamitsu, Hiroshi Danjo, Koji Ishihara  
*X-ray Struct. Anal. Online* **2011**, *27*, 61-62(査読有)  
DOI: 10.2116/xraystruct.27.61  
分子接合素子による超分子ポリマー作製  
檀上博史

化学工業, **62**(12), 942-947 (2011) (査読無)  
環状スピロボラート型分子接合素子によるメタロ超分子ポリマーの作製  
檀上博史  
高分子, **60**(7), 459-460 (2011) (査読無)  
分子接合素子による新規ポリマー材料の作製  
檀上博史  
プラスチック, **62**(7), 53-55 (2011) (査読無)

[学会発表](計27件)

環状スピロボラートを保護剤とする金ナノ粒子の調製および表面修飾の検討  
松本智博、岸本友輔、檀上博史、鶴岡孝章、赤松謙祐、宮澤敏文  
日本化学会第94春季年会(平成26年3月27日～30日、名古屋大学東山キャンパス)  
アミド基を有する環状スピロボラート型分子接合素子の開発と連鎖挙動評価  
仲谷瑞貴、川西裕子、檀上博史、宮澤敏文、小原一朗、川幡正俊、山口健太郎  
日本化学会第94春季年会(平成26年3月27日～30日、名古屋大学東山キャンパス)  
環状スピロボラート型分子接合素子の官能基化  
中川十志、檀上博史、宮澤敏文、小原一朗、川幡正俊、山口健太郎  
日本化学会第94春季年会(平成26年3月27日～30日、名古屋大学東山キャンパス)  
環状スピロボラート型分子接合素子を利用した中空型ピーポッドナノチューブの創製  
竹住勇人、村木裕亮、森井晶夫、檀上博史、須藤孝一、内藤宗幸、宮澤敏文  
日本化学会第94春季年会(平成26年3月27日～30日、名古屋大学東山キャンパス)  
多段型スピロボラートナノサイクルの調製および分子認識能評価  
貴傳名祐希、野ヶ峯亜由美、檀上博史、宮澤敏文  
日本化学会第94春季年会(平成26年3月27日～30日、名古屋大学東山キャンパス)  
環状スピロボラート型分子接合素子を利用したピーポッド型ナノチューブの創製  
村木裕亮、森井晶夫、竹住勇人、檀上博史、須藤孝一、内藤宗幸、宮澤敏文  
日本化学会第94春季年会(平成26年3月27日～30日、名古屋大学東山キャンパス)  
大環状スピロボラート分子の創製と分子認識能評価  
橋本祐希、森田健太郎、木谷和弘、檀上博史、宮澤敏文

日本化学会第9 4 春季年会(平成 26 年 3 月 27 日~30 日、名古屋大学東山キャンパス)

多段型スピロボラートナノケージの調製および構造評価

貴傳名祐希、増田勇貴、藤原尚嗣、檀上博史、宮澤敏文、小原一朗、川幡正俊、山口健太郎

第 2 4 回基礎有機化学討論会(平成 25 年 9 月 5 日~7 日、学習院大学目白キャンパス)

水素結合能を有する環状スピロボラート型分子接合素子の開発

仲谷瑞貴、中川十志、本間亮介、川西裕子、檀上博史、宮澤敏文、小原一朗、川幡正俊、山口健太郎

第 2 4 回基礎有機化学討論会(平成 25 年 9 月 5 日~7 日、学習院大学目白キャンパス)

スピロボラート型ナノチューブの創製

森田健太郎、橋本祐希、檀上博史、宮澤敏文、小原一朗、川幡正俊、山口健太郎

第 2 4 回基礎有機化学討論会(平成 25 年 9 月 5 日~7 日、学習院大学目白キャンパス)

スピロボラート型ナノサイクルの調製と分子認識挙動評価

野ヶ峯亜由美、檀上博史、川幡正俊、小原一朗、山口健太郎、宮澤敏文

日本化学会第9 4 春季年会(平成 25 年 3 月 22 日~25 日、立命館大学びわこくさつキャンパス)

環状スピロボラート型分子接合素子を利用したピーポッド型ナノチューブの調製

村木裕亮、森井晶夫、檀上博史、川幡正俊、山口健太郎、宮澤敏文

日本化学会第9 4 春季年会(平成 25 年 3 月 22 日~25 日、立命館大学びわこくさつキャンパス)

環状スピロボラートを保護剤とする金ナノ粒子の調製および配列制御の検討

岸本友輔、檀上博史、鶴岡孝章、赤松謙祐、宮澤敏文

日本化学会第9 4 春季年会(平成 25 年 3 月 22 日~25 日、立命館大学びわこくさつキャンパス)

環状スピロボラート型分子接合素子の調製と分子認識挙動評価

岩曾一恭、檀上博史、川幡正俊、小原一朗、山口健太郎、宮澤敏文

日本化学会第9 4 春季年会(平成 25 年 3 月 22 日~25 日、立命館大学びわこくさつキャンパス)

スピロボラート型ナノケージの調製と会合挙動評価

増田勇貴、須賀雄紀、檀上博史、川幡正俊、小原一朗、山口健太郎、宮澤敏文

日本化学会第9 4 春季年会(平成 25 年 3 月 22 日~25 日、立命館大学びわこくさつ

キャンパス)

スピロボラート型ナノケージの分子認識挙動評価

増田勇貴、須賀雄紀、檀上博史、川幡正俊、山口健太郎、宮澤敏文

第 2 4 回基礎有機化学討論会(平成 24 年 9 月 19 日~20 日、京都テルサ)

環状スピロボラート型二面性ホスト分子の分子認識挙動評価

岩曾一恭、平田和也、檀上博史、川幡正俊、山口健太郎、宮澤敏文

第 2 4 回基礎有機化学討論会(平成 24 年 9 月 19 日~20 日、京都テルサ)

スピロボラート型ナノケージの創製と構造・機能評価

檀上博史、増田勇貴、須賀雄紀、川幡正俊、山口健太郎、宮澤敏文

第 9 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム(平成 24 年 5 月 26 日~27 日、北海道大学札幌キャンパス)

環状スピロボラートを保護剤とする金ナノ粒子の調製および配列制御の検討

岸本友輔、檀上博史、鶴岡孝章、赤松謙祐、宮澤敏文

第 9 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム(平成 24 年 5 月 26 日~27 日、北海道大学札幌キャンパス)

環状スピロボラート型ナノケージの調製と分子認識挙動評価

岩曾一恭、檀上博史、川幡正俊、山口健太郎、宮澤敏文

日本化学会第9 2 春季年会(平成 24 年 3 月 25 日~28 日、慶応大学日吉キャンパス)

②① スピロボラート型ナノケージの調製と高次構造体形成能評価

増田勇貴、檀上博史、川幡正俊、山口健太郎、宮澤敏文

日本化学会第9 2 春季年会(平成 24 年 3 月 25 日~28 日、慶応大学日吉キャンパス)

②② 環状スピロボラート型分子接合素子を利用したピーポッド型ポリマーの作製

森井晶夫、檀上博史、宮澤敏文

日本化学会第9 2 春季年会(平成 24 年 3 月 25 日~28 日、慶応大学日吉キャンパス)

②③ キラル環状スピロボラート型ナノケージの調製と構造評価

岩曾一恭、檀上博史、川幡正俊、山口健太郎、宮澤敏文

第 5 回バイオ関連化学シンポジウム(平成 23 年 9 月 12 日~14 日、つくば国際会議場)

②④ プレニル記を有する環状スピロボラート型分子接合素子の分子認識能評価

増田勇貴、檀上博史、川幡正俊、山口健太郎、宮澤敏文

第 5 回バイオ関連化学シンポジウム(平成 23 年 9 月 12 日~14 日、つくば国際会議場)

②⑤ 環状スピロボラート型シクロファンを保護剤とした金属ナノ粒子調製の検討

岸本友輔、檀上博史、鶴岡孝章、赤松謙祐、縄舟秀美、川幡正俊、山口健太郎、宮澤敏

文

第5回バイオ関連化学シンポジウム(平成23年9月12日～14日、つくば国際会議場)

- ②6 環状スピロポラート型分子接合素子を利用したピーポッド型ポリマーの作製  
森井晶夫、檀上博史、川幡正俊、山口健太郎、宮澤敏文

第5回バイオ関連化学シンポジウム(平成23年9月12日～14日、つくば国際会議場)

- ②7 環状スピロポラート型分子接合素子によるメタロ超分子ポリマー作製と重合度制御

檀上博史、平田和也、野田勝紀、内山進、川幡正俊、東屋功、山口健太郎、宮澤敏文  
第7回ホスト・ゲスト化学シンポジウム  
(平成23年5月28日～29日、広島大学東広島キャンパス)

〔図書〕(計1件)

「分子接合素子」とタッチパネル部材への応用の可能性

檀上博史

スマートフォン・タッチパネル部材の最新技術便覧

技術情報協会、2013、pp.521-524

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chem.konan-u.ac.jp/yuhki/>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

檀上 博史 (DANJO, Hiroshi)

甲南大学・理工学部・准教授

研究者番号：70332567