

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 19 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24350046

研究課題名(和文) 固液および気液界面における自己集合単分子膜を利用する多孔性二次元ポリマーの合成

研究課題名(英文) Synthesis of Porous Two-Dimensional Polymers Utilizing Self-Assembled Monolayers Formed at Solid-Liquid and Air-Liquid Interfaces

研究代表者

戸部 義人 (Tobe, Yoshito)

大阪大学・基礎工学研究科・教授

研究者番号：60127264

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,300,000円

研究成果の概要(和文)：内部構造に周期性をもつ共有結合で構成される単分子シートは二次元ポリマーとよばれ、様々な用途が期待される新たな合成二次元物質である。本研究では、(1)固液界面において形成される多孔性単分子膜におけるブタジイン部位間の炭素間結合形成反応、(2)同じく固液界面で形成される多孔性単分子膜中のアミノ基と空孔に共吸着されたゲスト分子中のホルミル基との間のイミン結合形成反応、(3)反応性部位としてスチリル基を有するモノマー分子の空気-水の界面におけるLangmuir膜の形成に基づく分子間結合形成の三つの方法を用いて、二次元ポリマーの合成を検討した。その結果、(2)および(3)の方法で有望な結果を得た。

研究成果の概要(英文)：Sheet-like materials of single atom thickness with periodical internal structures are called two-dimensional polymers and have been attracting a great deal of interest with respect to potential applications. In this project, we investigated the synthesis of two-dimensional polymers via three different pathways, (1) C-C bond formation between the butadiyne units of porous molecular networks formed by self-assembly at the liquid-solid interfaces, (2) imine bond formation between the amino groups installed in the porous network formed at the liquid-solid interfaces and the formyl groups of the co-adsorbed guest molecules, (3) linking the monomers having styryl groups self-assembled at the air-water interfaces forming Langmuir membranes. We found positive results indicative of the formation of two-dimensional polymers in the approaches (2) and (3).

研究分野：有機化学

キーワード：二次元ポリマー 自己集合単分子膜 固液界面 気液界面

1. 研究開始当初の背景

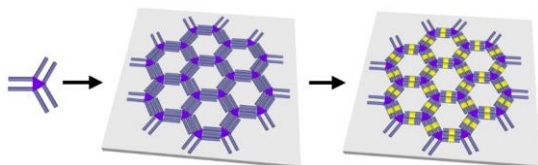
内部構造に周期性をもつ共有結合で構成される単分子シートは二次元ポリマーとよばれ、様々な潜在的な用途が期待される新たな合成二次元物質である。ここ数年間に、異なるバックグラウンドをもつ世界中の幾つかの研究グループにより二次元ポリマーとも考えられる共有結合性単分子シートの合成が達成され、その構造決定が試みられた。現状では、自在にサイズ、物理的性質および機能の設計を可能とする合成法の開発と、得られる二次元ポリマーの構造や性質を評価する方法を確立することが、本分野における未解決の重要な課題となっている。これらの課題が解決できれば、新たな二次元材料の創出が期待されるため、本分野の発展は学界にとどまらず産業界にも大きなインパクトを与えられと考えられる。

二次元ポリマーは有機物と錯体の二種類に大別できる。最近、それぞれの分類において二、三の合成例が報告されたところであるが、まだまだポリマーとよべる大面積かつ構造的に様な物質は極めて限られている。また、2014年には本研究代表者と海外の研究者2名の3名が組織して、二次元ポリマーに関する初の国際会議を開催し、この分野の研究をこれからますます活性化しようとしているところである。

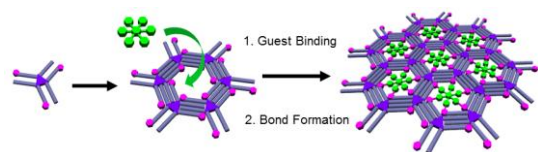
2. 研究の目的

本研究では、研究代表者が推進してきた固液界面におけるアルキル置換デヒドロベンゾ[12]アヌレン(DBA)誘導体の分子自己集合に基づく規則的単分子膜形成に関する研究を進展させることにより、以下の三つのアプローチから共有結合性の二次元有機ポリマーを合成することを目的とした。

(1) 固液界面における三方形分子の自己集合を利用して、構成成分間の共有結合形成反応により、炭素-炭素結合で連結された二次元ポリマーを合成する(下図1)。



(2) 固液界面における三方形分子の自己集合とゲスト分子の取り込み能を利用して、ホスト・ゲスト間の共有結合形成反応により、炭素-窒素結合で連結された二次元ポリマーを合成する(下図2)。

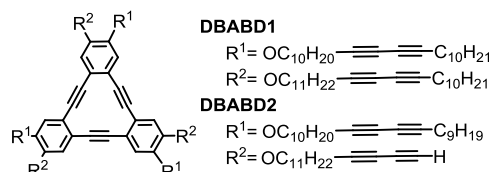


(3) 気液界面において自己集合単分子膜を形成し、分子間反応により二次元ポリマーに

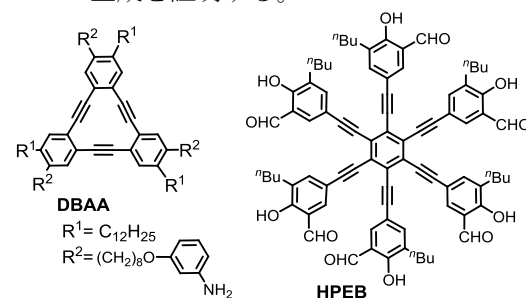
変換する分子を分子設計からはじめる。それを実験的に検証することで、二次元ポリマーの合成方法論を確立する。

3. 研究の方法

(1) 固液界面において自己集合しハニカム型の単分子膜を形成するビルディングブロックとして、アルキル鎖の途中にブタジイン部位を含む **DBABD1** を合成し、そのトポケミカル反応によるブタジイン部位間の結合形成反応について検討する(図1)。STM観測に基づく予備的知見から **DBABD1** は非常に安定なハニカムネットワークを形成することを見出していたが、その条件の最適化を行うとともに、光照射ならびにSTMチップからのパルス印加により炭素-炭素結合形成による二次元ポリマーの合成を目指す。また、反応が起こることで生じる歪みのためにネットワーク構造を維持できなくなることが考えられるので、鎖長が異なりより活性が高いと期待される **DBABD2** についても検討する。



(2) 固液界面における自己集合によりハニカム型の単分子膜を形成するDBAの末端に反応性のアミノ基を導入した **DBAA** を合成する。**DBAA** が形成する空孔にゲスト分子としてホルミル基を有する6置換ベンゼン誘導体 **HPEB** を共吸着させ、酸触媒や熱反応によるホスト・ゲスト間でのイミン結合形成反応を生起し二次元ポリマーを合成する(図2)。固液界面におけるホスト・ゲスト錯体形成ならびに共有結合形成については主にSTM観測に基づいて行い、XPSの解析とあわせて二次元ポリマーの生成を証明する。



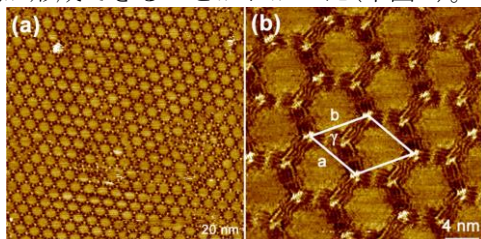
(3) まず、二次元ポリマーの合成に適した反応性部位をもち、空気-水の界面でLangmuir膜を形成する三方形の分子設計を行う。コアになる芳香環としてベンゼンやトリフェニレンを想定し、反応性部位としてはスチリル基や桂皮酸エステルなどを利用することとし、合成方法の検討や集合体の構造のモデリングに基づき、ターゲットを絞る。絞り込んだ候補化合物の合成を行い、Langmuir膜の形成とその同定を行う。また固体基板上への転写によりLangmuir-Blodgett膜(LB膜)を作成し、AFMなどを用いた分析を行うとともに、

光照射などにより分子間結合形成を誘起し、二次元ポリマーの合成を目指す。

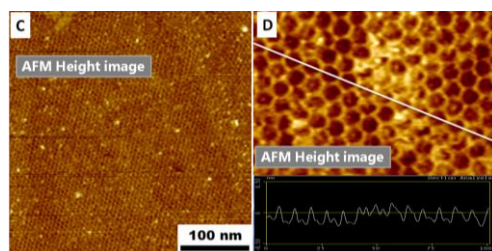
二次元ポリマーが合成できた場合は、海外の研究協力者との連携の下に、二次元ポリマーの構造的規則性を証明するとともに、未知の物性を明らかにする。

#### 4. 研究成果

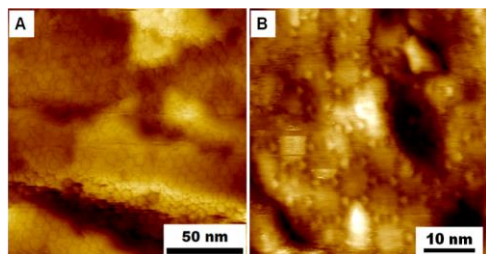
(1) **DBABD1** がトリクロロベンゼン (TCB) とグラファイト (HOPG) の界面でハニカム構造を形成する条件を最適化した。その結果、 $10^{-6}$ M の希薄溶液で比較的構造欠陥のない単分子膜が形成できることがわかった(下図 3)。



固体表面での反応を効率よく行わせるため、溶媒を除去したあとでも集合体構造が保たれるかについて調べるため、上澄み液を基板を水につけることで除去した後、風乾した HOPG 基板の STM 観測を行った。その結果、超分子構造が保持されていることが AFM に基づき明らかとなった(下図 4)。



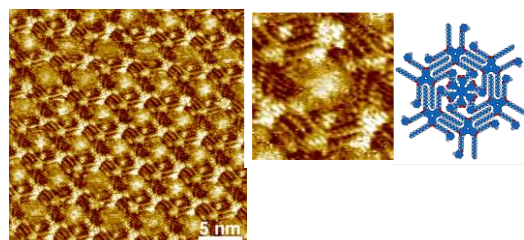
この単分子膜はグラフェン基板上でも形成されることがわかった。特に銅基板上の単層グラフェンは下地の銅基板の起伏が激しいにもかかわらず、連続的にネットワークを保持しており、この超分子系の安定性を示すものである(下図 5)。



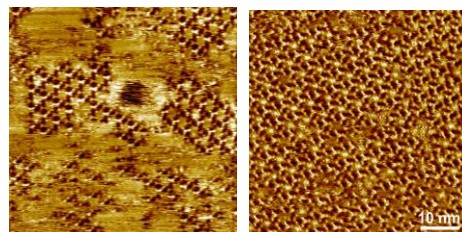
**DBABD1** が形成する単分子膜に対して、種々の条件下で光照射や熱による炭素-炭素結合形成を試みたが、反応後の STM 観測では規則的な構造は観測されなかった。これは結合形成に伴う超分子構造のひずみが大きいため分子配列が保持されないためだと考え、新たに **DBABD2** を設計し合成した。**DBABD2** において一方異のブタジイン末端は水素で終端

しており、より高い反応性をもたらす。またもう一方のアルキル末端の炭素数を **DBABD1** より一つ減らして、結合形成後のひずみを軽減する設計になっている。**DBABD2** も同様に TCB/HOPG 界面でハニカム型の多孔性分子ネットワークを形成することを明らかにした。溶媒を除去した乾燥膜に対して光照射したところ、**DBABD1** の場合とは異なり、短時間の照射ではハニカム構造が保持されていることがわかった。これが二次元ポリマーであるかどうかについて確認を進めている。

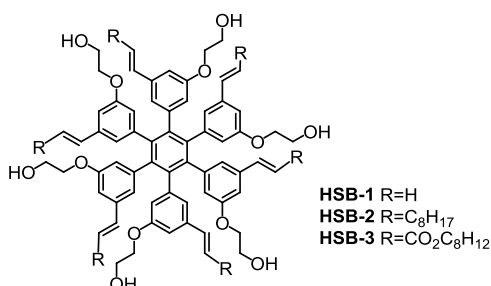
(2) まず **DBAA** が 1-フェニルオクタン (PO) と HOPG の界面においてハニカム型の分子ネットワークを形成し、6 置換ベンゼン誘導体 **HPEB** の共存下では **HPEB** が空孔に共吸着されることを STM 観測に基づいて明らかにした(下図 6: 右は拡大図とモデル)。統計的解析の結果、77%の空孔がゲスト分子により占められていることがわかった。



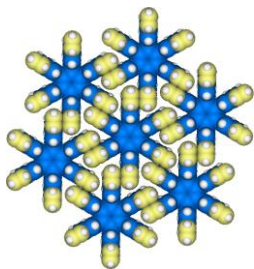
ここにトリフルオロ酢酸 (TFA) を加えて 5 時間放置したのち STM を観測すると、約 30%のゲストが明確な六方形に観測された(右図 7)。これはホストのアミノ基とゲストのホルミル基の間でイミン結合が形成され、ゲストが空孔内で固定化されことを示している。TFA の添加前後でのホストネットワークの収縮について STM を用いて解析した結果も、上記のことを支持した。さらに、**DBAA** の単分子膜を PO で洗浄するとほとんどのネットワークが洗い流されるのに対し(下図 8 左)、**DBAA** と **HPEB** のホスト・ゲスト系を TFA 処理した後の試料を洗浄しても、ほとんどのネットワークが保持されたことも(下図 8 右)、分子間結合の形成を示唆している。XPS による詳細な確認が必要ではあるが、上記の結果は二次元ポリマーの形成を強く示唆するものである。



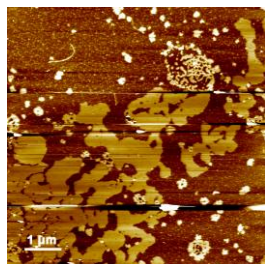
(3) 反応性部位を備えたいくつかのビルディングブロックの分子設計を検討した結果、ヘキサスチルベンゼン誘導体 **HSB-1** に行き着いた。この分子は、空気/水界面において疎



水性のビニル部と親水性のエチレングリコール部が中心ベンゼン環に対して反対側に配向した配座をとると予想され、隣接分子のビニル基間の光 [2+2] 付加反応が起こればクロスリンクした二次元ポリマーが合成できると考えた(右図9)。



そこで、**HSB-1** を合成し、空気/水界面における自己集合について  $\pi$ -A 曲線の解析ならびに BAM 観測に基づき検討したところ、Langmuir 膜が形成されていることが明らかになった。まだ不完全ではあるが、マイカ上への転写によりマイクロメートルサイズの LB 膜が形成されることを AFM 観測に基づいて明らかにした(右図10)。照射による二次元ポリマーへの変換ならびに、**HSB-1** を修飾したアルキル誘導体 **HSB-2** やケイ皮酸誘導体 **HSB-3** の合成も検討した。



以上の結果は今後の二次元ポリマーの合成に重要な知見を与えるものである。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 17 件)

- ① Elke Ghijens, Jinne Adisojoso, Hans Van Gorp, Iris Destoop, Aya Noguchi, Oleksandr Ivashenko, Kazukuni Tahara, Mark Van der Auweraer, Yoshito Tobe, Steven De Feyter, On the Stability of Surface-Confined Nanoporous Molecular Networks, *J. Chem. Phys.*, 査読有, 142, 2015, 101932. DOI: 10.1063/1.4913657.
- ② Shen-Long Lee, Jinne Adisojoso, Yuan Fang, Kazukuni Tahara, Yoshito Tobe, Steven De Feyter, Efficient Screening of 2D Molecular Polymorphs at the Solution-Liquid Interface, *Nanoscale*, 査読有, 7, 2015, 5344-5349. DOI: 10.1039/c4nr06808d.
- ③ Elke Ghijens, Hai Cao, Aya Noguchi, Oleksandr Ivashenko, Yuan Fang, Kazukuni Tahara, Yoshito Tobe, Steven De Feyter, Towards Enantioselective Adsorption in Surface-Confined Nanoporous Systems, *Chem. Commun.*, 査読有, 51, 2015, 4766-4769. DOI: 10.1039/C4CC08826C.
- ④ Kazukuni Tahara, Keisuke Katayama, Matthew O. Blunt, Kohei Iritani, Steven De Feyter, Yoshito Tobe, Surface-Confined Pores: Guest Binding Directed by Lateral Noncovalent Interactions at the Solid-Liquid Interfaces, *ACS Nano*, 査読有, 8, 2014, 8683-8694. DOI: 10.1021/nn503815q.
- ⑤ Kazukuni Tahara, Jinne Adisojoso, Koji Inukai, Shengbin Lei, Aya Noguchi, Bing Li, Willem Vanderlinden, Steven De Feyter, Yoshito Tobe, Harnessing a Diacetylene Unit: A Molecular Design for Porous Two-Dimensional Network Formation by Self-Assembly of Alkoxy Dehydrobenzo[12]annulene Derivatives at the Liquid/Solid Interface, *Chem. Commun.*, 査読有, 50, 2014, 2831-2833. DOI: 10.1039/C3CC47849H.
- ⑥ Ging Li, Kazukuni Tahara, Jinne Adisojoso, Willem Vanderlinden, Kunnal Mali, Stephen De Gendt, Yoshito Tobe, Steven De Feyter, Supramolecular Porous Networks on Graphene, *ACS Nano*, 査読有, 7, 2014, 10764-10772. DOI: 10.1021/nn4039047.
- ⑦ Elke Ghijens, Oleksandr Ivashenko, Kazukuni Tahara, Hiroyuki Yamaga, Shintaro Itano, Tanya Balandina, Yoshito Tobe, Steven De Feyter, A Tale of Tails: Alkyl Chain Directed Formation of 2D Porous Networks Reveals Odd-Even Effects and Unexpected Bicomponent Phase Behavior, *ACS Nano*, 査読有, 7, 2014, 8031-8042. DOI: 10.1021/nn4032036.
- ⑧ Matthew O. Blunt, Jinne Adisojoso, Kazukuni Tahara, Keisuke Katayama, Mark Van der Auweraer, Yoshito Tobe, Steven De Feyter, Temperature-Induced Structural Phase Transition in a Two-Dimensional Self-Assembled Network, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 135, 2013, 12068-12075. DOI: 10.1021/ja405585s.
- ⑨ Kazukuni Tahara, Koji Inukai, Jinne Adisojoso, Hiroyuki Yamaga, Tanya Balandina, Matthew O. Blunt, Steven De Feyter, Yoshito Tobe, Tailoring Surface-Confined Nanopores with Photoresponsive Groups, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, 52, 2013, 8373-8376. DOI: 10.1002/anie.201303745.
- ⑩ Iris Destoop, Elke Ghijens, Keisuke

Katayama, Kazukuni Tahara, Kunnal Mali, Yoshito Tobe, Steven De Feyter, Solvent-Induced Homochirality in Surface-Confined Low-Density Nanoporous Molecular Networks, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 134, 2012, 19568-19571. DOI: 10.1021/ja309673t.

- ⑪ Tanya Balandina, Kazukuni Tahara, Nadia Sandig, Matthew O. Blunt, Jinne Adisojoso, Shengbin Lei, Francesco Serbetto, Yoshito Tobe, Steven De Feyter, The Role of Substrate in Directing the Self-Assembly of Multicomponent Supramolecular Networks at the Liquid-Solid Interface, *ACS Nano*, 査読有, 6, 2012, 8381-8389. DOI: 10.1021/nm303133r.

ほか6件

[学会発表] (計 46 件)

- ① 玉岡章宏、田原一邦、戸部義人、固液界面におけるジアセチレンの光橋架け反応を利用した多孔性二次元ポリマーの合成に関する研究、日本化学会第95春季年会、日本大学(船橋市)、2015年3月26-29日
- ② 入谷康平、田原一邦、戸部義人、固液界面における亜鉛ポルフィリン環状配列の構築とフラーレンの結合に関する研究、日本化学会第95春季年会、日本大学(船橋市)、2015年3月26-29日
- ③ 池田元城、山家裕之、入谷康平、田原一邦、戸部義人、オリゴエーテル部位が配置された二次元空孔の構築とそのゲスト認識能、日本化学会第95春季年会、日本大学(船橋市)、2015年3月26-29日
- ④ 武田浩史、Michael Kather, 田原一邦、戸部義人、固液界面におけるブタジイン架橋六角形ピリジンマクロサイクルの二次元自己集合とそのゲスト認識能、日本化学会第95春季年会、日本大学(船橋市)、2015年3月26-29日
- ⑤ 入谷康平、田原一邦、戸部義人、固液界面における亜鉛ポルフィリン環状配列の構築とフラーレンの結合に関する研究、日本化学会第95春季年会、日本大学(船橋市)、2015年3月26-29日
- ⑥ 戸部義人, Creation of Exotic  $\pi$ -Conjugated Organic Molecules and their Assemblies, 日本化学会第95春季年会、日本大学(船橋市)、2015年3月26-29日
- ⑦ Kazuki Kunimoto, Kazukuni Tahara, Yoshito Tobe, Toward Synthesis of Two-Dimensional Polymer at Air/Water Interface Using Amphiphilic molecule Having Photo-Reaction Units, The 9th International Symposium on Integrated Synthesis (ISIS-9)、淡路夢舞台国際会議場(淡路市)、2014年11月14-15日
- ⑧ 武田浩史、Michael Kather, Magali Moelgen, 後藤田潤、田原一邦、戸部義人、固液界面におけるブタジイン架橋六角形ピリジンマクロサイクルの二次元自己集合、第25回基礎有機化学討論会、東北大学(仙台市)、2014年9月7-9日
- ⑨ Yoshito Tobe, Formation of 2D Polymer via Host-Guest Chemistry at Solid-Liquid Interface, International Symposium on Synthetic Two-Dimensional Polymers, ETH-Zürich, (Zürich, Switzerland), 2014年6月2-3日
- ⑩ Kazukuni Tahara, Kazuki Kunimoto, Yoshito Tobe, Synthesis and Self-Assembly of Amphiphilic Molecule Having Photoreactive Units toward Synthesis of Two-Dimensional Polymer at Air/Water Interface, International Symposium on Synthetic Two-Dimensional Polymers, ETH-Zürich, (Zürich, Switzerland), 2014年6月2-3日
- ⑪ 国元一樹、田原一邦、戸部義人、気液界面における二次元ポリマーの合成を指向した光反応性部位をもつ両新媒性分子の合成に関する研究、日本化学会第94春季年会、名古屋大学(名古屋市)、2014年3月27-30日
- ⑫ 田原一邦、Bing Li, Jinne Adisojoso, Willen Vanderinden, Stefan De Gendt, Steven De Feyter, 戸部義人、Porous Molecular Networks on Graphene Formed by Self-Assembly of Dehydrobenzo[12]annulene Derivatives, 日本化学会第94春季年会、名古屋大学(名古屋市)、2014年3月27-30日
- ⑬ 入谷康平、田原一邦、戸部義人、亜鉛ポルフィリン部位を空孔に配置した多孔性二次元分子配列の構築とそのゲスト認識能に関する研究、日本化学会第94春季年会、名古屋大学(名古屋市)、2014年3月27-30日
- ⑭ Yoshito Tobe, Adaptable Molecular Building Block in On-Surface Self-Assembly, 247th ACS Meeting, Dallas Convention Center (Dallas, USA), 2014年3月16-20日
- ⑮ Kazukuni Tahara, Koji Inukai, Keisuke Katayama, Jinne Adisojoso, Matthew O. Blunt, Steven De Feyter, Yoshito Tobe, Tailoring Surface-Confined Nanopores within 2D Porous Molecular Networks, 247th ACS Meeting, Dallas Convention Center (Dallas, USA), 2014年3月16-20日
- ⑯ Yoshito Tobe, An Approach to Periodically Ordered Modification of Graphene via Non-Covalent Interactions, 2nd Erlangen Symposium

on Synthetic Carbon Allotropes,  
University of Erlangen-Nürnberg,  
(Erlangen, Germany), 2013年9月29日  
-10月2日

- ⑰ 羽田晃輔、田原一邦、戸部義人、カルベン前駆体として光反応性ジアジリンを有する二次元多孔性分子ネットワークの形成と反応性についての研究、第24回基礎有機化学討論会、学習院大学（東京都）、2013年9月5-7日
- ⑱ Yoshito Tobe, Host-Guest Chemistry in Two-Dimensional Space, 8th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry, Gateway Marriott (Arlington, USA), 2013年7月7-11日
- ⑲ Kohei Iritani, Kazukuni Tahara, Yoshito Tobe, Construction of Functionalized Two-Dimensional Pores by Zinc Porphyrin Units, 8th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry, Gateway Marriott (Arlington, USA), 2013年7月7-11日
- ⑳ 戸部義人、固体表面における多孔性二次元分子集合体の形成と制御、第23回基礎有機化学討論会、京都テルサ（京都市）、2012年9月19-21日
- ㉑ 金子恭平、太田雄介、田原一邦、戸部義人、イミン形成反応を利用した固液界面における二次元ポリマーの号背に関する研究、第23回基礎有機化学討論会、京都テルサ（京都市）、2012年9月19-21日
- ㉒ 田原一邦、Matthew O. Blunt, Steven De Feyter, 戸部義人、温度によって誘起される二次元自己集合ネットワークの構造相転位、日本化学会第93春季年会、立命館大学（草津市）、2013年3月22-25日
- ㉓ 入谷康平、田原一邦、戸部義人、金属ポルフィリン部位を空孔に配置した多孔性二次元分子配列の構築、日本化学会第93春季年会、立命館大学（草津市）、2015年3月22-25日

ほか23件

〔その他〕

ホームページ等

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

## 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) 連携研究者

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