

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 31 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620063

研究課題名(和文)キラルな表面空孔の不斉識別能と機能化

研究課題名(英文)Studies on chirality recognition in on-surface functionalized homochiral pores

研究代表者

田原 一邦 (Tahara, Kazukuni)

大阪大学・基礎工学研究科・助教

研究者番号：40432463

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：最近、有機分子が固体表面で形成する二次元自己集合体のキラリティーに関する研究が注目されている。本課題では、この表面での分子のキラリティーを利用した材料開発に向け、精密設計された分子でキラルな二次元分子ネットワークに含まれるキラル空孔を機能化し、その不斉認識能をキラルな縮環芳香族化合物をゲスト分子として調べることを目的とした。そのため、デヒドロベンゾ[12]アヌレン誘導体に、2位に不斉炭素原子にヒドロキシ基を導入した分子を新たに合成した。この分子は有機溶媒とグラファイトの界面でホモキラルな多孔性ネットワークを形成することを明らかにした。また、この分子は多孔性の積層膜を形成することも分かった。

研究成果の概要(英文)：Recently, chirality of two-dimensional molecular self-assemblies on surfaces has been paid great attention. This project aims at the functionalization of homochiral on-surface pores and investigation of their chiral recognition abilities using chiral condensed aromatic molecules as guests toward the production of unique materials utilizing on-surface molecular chirality. To this end, we synthesized dehydrobenzo[12]annulene derivatives which have hydroxy groups at the 2-position of each alkoxy chain. STM investigations at the liquid/graphite interface revealed that these molecules formed homochiral porous molecular networks. Moreover, we observed the formation of multi-layered porous structures.

研究分野：物理有機化学、超分子化学、表面化学

キーワード：走査型プローブ顕微鏡 二次元自己集合 キラリティー 固液界面 デヒドロベンゾ[12]アヌレン

1. 研究開始当初の背景

(1)有機分子の固体表面における自己集合による二次元分子ネットワークの形成に関して、分子エレクトロニクス、ナノパターンング、微細反応場などへの応用の期待から、盛んに研究がなされている。なかでも、二次元分子ネットワークが示すキラリティーに特に注目が集まっている。キラリティーの制御に関する基礎研究は盛んになされている一方で、この表面における分子が示すキラリティーを利用した材料開発はこれまでにほとんどなされていない。なお、表面に有機分子により形成される二次元ネットワークは主に走査型トンネル顕微鏡 (STM) により観察される。

(2)以前に研究代表者らは有機溶媒とグラファイトとの界面において長鎖アルコキシ基が置換した dehydrobenzo[12]annulene (DBA) が自己集合により多孔性の二次元分子ネットワークを形成すること、形成された八ニカム構造の空孔に縮環芳香族分子がゲストとして吸着されることを報告した。なお、DBA が形成する空孔にはキラルな右巻きと左巻きの構造があり、それらは異なるドメインとして等しい割合で表面に存在する。一方で、2 位に不斉炭素原子を含むキラルなアルコキシ鎖が置換した DBA 誘導体では、不斉中心に結合したメチル基の立体的な影響により、空孔のキラリティーが完全に制御されることも明らかにしている。

2. 研究の目的

本課題では、表面キラリティーを利用した機能性材料の開発に向けた萌芽研究として、精密に設計された有機分子によりキラルな二次元分子ネットワークに含まれるホモキラルな空孔を機能化して、その不斉認識能を制御するとともに、形成された機能性空孔の不斉認識能を幾つかのキラルな縮環芳香族化合物をゲスト分子として用いて調べることが目的とした。分子の構造と形成されるキラル空孔の不斉認識能について系統的に調査すると共に、固体表面上のキラル空間独特の不斉認識能が発現するか評価した。

3. 研究の方法

DBA 誘導体が有機溶媒とグラファイトとの界面で形成する八ニカム構造に含まれるナノ空孔では、主に縮環芳香族分子などの平面分子がゲストとして吸着される。これは、空孔を形成する分子とゲスト分子に働く相互作用と、ゲストと固体基板に働く相互作用に起因する。本研究では、このナノ空孔へ特異な分子認識の特徴を活かしながら、不斉識別

能の付与するため、官能基化されたキラルな側鎖を DBA 誘導体に導入することにした。

新たに設計した DBA 誘導体はこれまでに確立された合成法に基づき合成することにした。また、DBA 誘導体が有機溶媒とグラファイトとの界面で自己集合により形成する二次元分子ネットワークは STM により調査した。

4. 研究成果

八ニカム構造の空孔のキラリティーと化学的な環境を制御することを目的として、DBA 誘導体の六つの側鎖の 2 位にヒドロキシ基が置換した不斉炭素原子を含む分子 1-(S) および 1-(R) を設計した。これら分子ではヒドロキシ基が空孔の周囲に配置されるため、その極性相互作用によりゲスト分子が認識されると期待した。この分子に導入するキラルな側鎖は、光学活性なコバルトサレン錯体を触媒とするエポキシドの速度論的光学分割、続く臭素化反応、側鎖部位のヒドロキシ基を保護して合成した。次に、合成した側鎖とジヨードカテコールとの反応によりジアルコキシジヨードベンゼン誘導体を合成した。菌頭反応によりヨウ素をエチニル基に置換し、続く三量化反応により DBA 誘導体を合成した。最後に保護基を除去し目的の側鎖の 2 位にヒドロキシ基が置換した DBA 誘導体 1-(S) および 1-(R) を合成した。

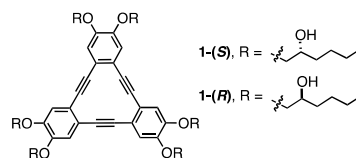


図 1. DBA 1-(S) および 1-(R)

続いて、合成した 1 の有機溶媒とグラファイトとの界面における二次元自己集合を走査型トンネル顕微鏡 (STM) により調査した。1-オクタノールを溶媒として用いて、種々の濃度に調整した 1-(S) および 1-(R) の溶液を用いて二次元自己集合を調査したところ、これら分子が八ニカム型の二次元分子ネットワークを形成することが明らかとなった (図 2)。形成された八ニカム構造のキラリティーを評価したところ、1-(S) では右巻き空孔からなる大きなドメインが、1-(R) は左巻きの大きなドメインがそれぞれ形成されることが分かった。

(a) (b)

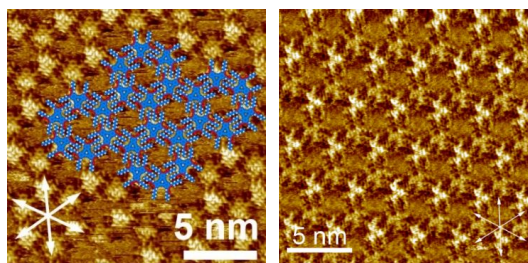


図 2. 1-(S) (a) および 1-(R) (b) が 1-オクタノール/グラファイト界面で形成する右巻きおよび左巻きのハニカム構造の STM 画像。

次に 1-フェニルオクタンを溶媒として同様の検討を行ったところ、1-(S) は右巻き空孔からなるハニカム構造を形成し、1-(R) は左巻きの空孔からなるハニカム構造を形成することが分かった。

一方、1,2,4-トリクロロベンゼン (TCB) を溶媒として、低濃度のサンプル溶液を用いると、1-(S) では右巻きの、1-(R) では左巻きの単層膜がそれぞれ形成されるものの、高濃度のサンプル溶液を用いると意外にも多層膜が形成が示唆される結果が得られた。多層膜の形成についてより明確な証拠を得ることを目的に、低濃度の 1-(S) と 1-(R) の混合溶液を用いて単層膜を形成させた後に、1-(R) を添加する実験を行ったところ、左巻きの六角構造のドメインで選択的な積層膜の成長が見られた。また、STM 測定におけるバイアス電圧値に依存したコントラストの変化が観察された (図 3)。以上のことから TCB 中では多層膜が形成されることが確かめられた。また、STM 画像の分析から一層目の DBA 誘導体のハニカム構造に完全に重なるように二層目が位置していることが示唆された。多層膜の形成は、ヒドロキシ基同士の水素結合相互作用および、TCB の空孔への共吸着が駆動力になっていると考えられる。なお、このような多孔性の多層膜形成は、これまでほとんど報告されていない。今後は、多孔性の積層膜へのゲスト共吸着により、多成分からなる積層膜の形成が期待される。

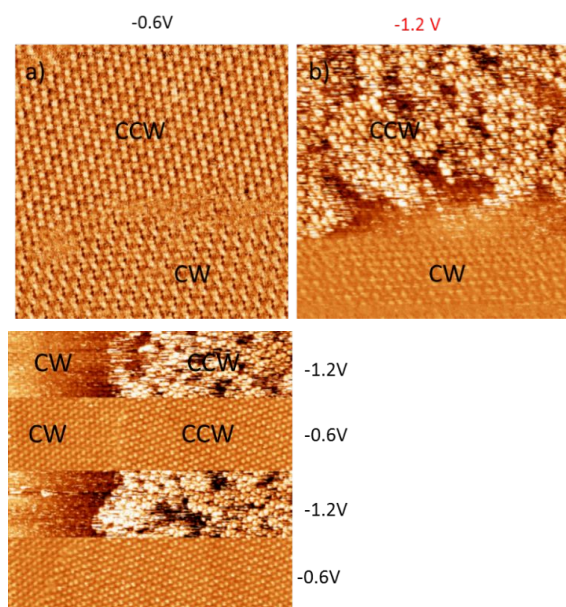


図 3. 1-(S) と 1-(R) の混合物が TCB/グラファイト界面で形成する二次元自己集合の STM 画像。(a) 低濃度で得た STM 画像。(b) (a) へ 1-(R) の TCB 溶液を加えた後の画像。(c) バイアス電圧依存性。

最後に形成された 1-(S) と 1-(R) のハニカ

ム構造に対して、キラルなアミノヘリセン 2 およびヒドロキシヘリセン 3 をゲストとして用いて、キラルな空孔の不斉識別能が働くか調べた。しかしながら不斉識別能は観測されなかった。今後は、不斉識別能を向上させるため、官能基をアルキル鎖の末端に導入した分子を合成し、同様の検討を行う予定である。

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 3 件)

Elke Ghijsens, Hai Cao, Oleksandr Ivasenko, Yuan Fang, Kazukuni Tahara, Yoshito Tobe, Steven De Feyter, Towards Enantioselective Adsorption in Surface-Confined Nanoporous Systems, Chemical Communication, 査読有, 51, 2015, 4766-4769. DOI:10.1039/c4cc08826c

Andrea Minoia, Iris Destoop, Elke Ghijsens, Steven De Feyter, Kazukuni Tahara, Yoshito Tobe, Design of Efficient Sergeant Molecules for Chiral Induction in Nano-Porous Supramolecular Assemblies, RSC Advances, 査読有, 5, 2015, 6642-6646. DOI:10.1039/C4RA11269E

Yuan Fang, Elke Ghijsens, Oleksandr Ivasenko, Hai Cao, Aya Noguchim Kunal S. Mali, Kazukuni Tahara, Yoshito Tobe, Steven De Feyter, Dynamic Control over Supramolecular Handedness by Selecting Chiral Induction Pathways at the Solution-Solid Interface, Nature Chemistry, 査読有, 8, 2016, Advance online publication. DOI: 10.1038/NCHEM.2514

[学会発表] (計 6 件)

田原一邦, Yuan Fang, Ghijsens Elke, Ivasenko Oleksadr, Cao Hai, 野口綾, Kunal S. Mali, Steven De Feyter, 戸部義人, 固液界面における二次元自己集合体のキラリティー反転: 競合する二つのキラリティー誘起経路, 2015 年 9 月 25 日, 愛媛大学 (愛媛県松山市).

Benjamin D. Lindner, Yuan Fang, Kazukuni Tahara, Steven De Feyter, Yoshito Tobe, Substituent Induced Control of Porous Multi-Layer Growth at Liquid/Solid Interface, The 16th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, 2015 年 7 月 7 日, Madrid (Spain).

Kazukuni Tahara, Benjamin D. Lindner, Yuan Fang, Steven De Feyter, Yoshito

Tobe, Studies on Construction of Porous Multi-Layered Film at Liquid/Solid Interfaces, 日本化学会第95春季年会, 2015年3月29日, 日本大学(千葉県船橋市).

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感情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, 2015年3月29日, 日本大学(千葉県船橋市).

武田浩志, 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, 2015年3月28日, 日本大学(千葉県船橋市).

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0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

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