

Title	アルキル鎖間の相互作用を利用した多孔性二次元分子 配列の制御
Author(s)	田原,一邦;戸部,義人
Citation	大阪大学低温センターだより. 2011, 156, p. 11-15
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/4397
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

アルキル鎖間の相互作用を利用した 多孔性二次元分子配列の制御

基礎工学研究科 †田原 一邦(内線6227)

戸部 義人(内線6225)

[†]E-mail: tahara@chem.es.osaka-u.ac.jp

1.はじめに

ここ最近、固体表面上の二次元空間を場とした有機分子の自己集合による分子配列の形成に注目 が集まっている^[1,2]。この分子配列はトップダウン法では作成することが困難な数 nmのピッチ を有する。そのため、それらを自在に制御する方法は、分子回路や極微反応場の構築、二次元(共 役)ポリマーの合成や有機光電変換素子の効率化につながる基礎技術として期待されている^[3,4]。 特に、数 nmサイズの空孔を周期的に備えた多孔性の分子配列は、空孔への異成分の吸着により多 成分の配列が構築できるため、上記の観点から特に興味が持たれその構築に種々のアプローチが試 みられている^[5]。

筆者らのグループは構造有機化学と有機合成化学を専門としており、これらの知識に基づき精密 に設計を施した有機分子を構成成分として、固体基板と有機溶媒の界面(固液界面)における自己 集合を制御し、特徴的な分子配列を構築するとともにその制御因子の解明を進めている。なお、固 体表面上の分子配列の観察には走査型トンネル顕微鏡(STM)を用いている。本稿では、弱い分 子間に働くvan der Waals相互作用を巧みに利用した分子配列の制御に関する筆者らの研究につい て紹介する^[6]。

2.分子の配列を決める相互作用

固体表面に有機分子を配列させる環境として、主に超高真空条件下と固液界面がある。前者は、 清浄な表面上で幅広い温度範囲において極めて安定にSTM観察を行えるが、有機分子は真空蒸着 により導入されるため、用いる分子には昇華性と熱的安定性が要求される。また、観察までに煩雑 な操作を伴うため、超高真空条件に至るまでにある程度の時間が必要となる。一方、固液界面では 温度範囲は狭まるが、用いる分子には溶解性以外に制限は無く、観察に至る操作も簡便であるため、 効率よく分子配列を観察することができる。欠点として、溶媒の分子配列への影響が無視できず、 系が複雑化し制御が困難になる点がある。筆者らのグループでは構成分子に制限のない、容易に STM観察を行える固液界面での配列形成に焦点を当てている。

固液界面における分子配列を制御するには、構成分子間に働く相互作用、分子と固体基板の間に 働く相互作用、溶媒と分子や溶媒と固体基板の間に働く相互作用について考える必要がある。なお、 多孔性の分子配列の形成には、分子間相互作用の設計が最も重要である。しばしば用いられる分子 間相互作用として、水素結合相互作用や金属配位子間の配位結合相互作用などがある。一方、それ らと比べて弱いvan der Waals相互作用は、相互作用する方向性も定まらないため分子配列の設計 には従来用いられてこなかった。筆者らのグループでは、分子の形や大きさを巧みに設計すること によりこの相互作用が方向性を備えた分子間の接合として働き、多孔性の分子配列が構築できるこ とを明らかにした。

3.アルキル鎖間の相互作用を利用した多孔性分子配列の形成

固液界面における分子配列の初めての STM観察は、van der Waals相互作用によ リラメラ状に配列したアルカンやその誘 導体について行われた[7]。しかし、上 述の通りこの相互作用が分子配列の設計 に意図的に用いられることはなかった。 一方、筆者らはアルキル側鎖(C10側鎖) を有する三角分子デヒドロベンゾ[12] アヌレン(1a, DBA)が、有機溶媒とグ ラファイト界面において側鎖同士の組み 合い (interdigitation)を接合としてハニ カム型に配列することを明らかにした (図1a)^[8]。より小さいもしくは大きい 三角形の共役コアを有する分子では非多 孔性の配列が形成されたことから(図 1b) 共役コアのサイズにより定まる側 鎖間の間隔がアルキル鎖同士の組み合い の形成に重要であることが分かった[9]。 なお、C 10側鎖を有する菱形の縮環型 DBA 2aは、同様に側鎖間の組み合いを 相互作用として、発表当時に例の無かっ た二次元カゴメ型に配列することも明ら



図1.(a) 三角DBA 1a-hの構造式と1aが形成するハニカム型 分子配列と分子モデル。(b) 三角コアサイズと組み合 い形成との関係。(c) 菱形縮環型DBA 2a-dの構造式と 2aが形成するカゴメ型の配列。

かにした(図1c)^[10]。ハニカム構造とカゴメ構造がそれぞれ形成されたのは、分子の共役コアの対称性が反映された結果である。

ついで、様々な大きさの空孔の形成を目的として、鎖長の異なるDBA誘導体を用いて同様に配 列形成について検討した。その結果、より長い側鎖を有するDBA誘導体 1d-hでは非多孔性のリニ ア構造が形成される傾向があることが分かった(図2a,b)。なお、リニア構造ではDBAの六本のア ルキル鎖の二本が表面に吸着されずに溶媒中に存在し、結果として分子同士が密に配列している。 しかし、驚いたことに溶液の溶質濃度を低下させると、これら分子においても多孔性のハニカム構造が形成されることが分かった(図2c)^[11]。半定量的な熱力学モデルにより、表面におけるハニカム構造とリニア構造の被服率と溶質濃度の関係を分析し、両構造の相対的な安定性について考察した結果、鎖長が長くなるにつれリニア構造が安定化されることが分かった。また、溶質濃度を調整することで全てのDBA誘導体においてハニカム構造が形成された。導入した側鎖の長さに応じて頂点間の距離が2.6 nmから7.5 nmの六角ナノ空孔を構築することができた。



図2.(a, b) DBA 1dが形成するリニア構造のSTM画像と分子モデル。1dの二本のアルキル鎖は溶媒に配向している。(c) DBA 1c-1fが形成するハニカム構造の表面被服率の濃度依存性。

4. 空孔へのゲスト分子の共吸着による多成分配列の形成

アルキル鎖間の組み合いから形成されるDBAの多孔性配列は、水素結合や配位結合で形成され る多孔性配列よりも空孔の形状が柔軟に変化できるため、特異な分子認識が起こる可能性がある。 上述のように、長い側鎖に置換されたDBAはリニア型の配列を安定に形成する。しかし、コロネ ン(3)が共存すると、その空孔への共吸着に伴いハニカム型の配列へ変化することが明らかとな った^[12]。これは二次元分子配列がinduced-fit機構に従って柔軟に変化する初めての例である。また、 より大きいゲスト分子4を用いると、空孔サイズの認識に基づいて数分布の狭いゲスト分子クラス ターが吸着されることも分かった(図3b)。さらに、van der Waals相互作用によるDBAの配列とゲ スト分子間の水素結合相互作用を組み合わせることで、三成分(1b,3 および5)からなる配列が 形成された(図3c)^[13]。また、同様のアプローチにより縮環型DBA 2bのカゴメ構造を基に、四成 分(2b,3,5 および6)からなる分子配列が形成されることを明らかにした(図3d)^[14]。これら多 成分の配列の形成には、異なる相互作用を組み合わせたこととゲスト分子と空孔の間の大きさと形 状の一致が極めて重要である。

5.ホモキラルな空孔の構築

分子が固体表面に吸着されると、対称性の減少に伴い二次元キラリティーが発現する^[15]。アキ ラルなDBAは二種のアルキル基の組み合い方により、エナンチオマーの関係にあるキラルな空孔 から成るドメインを1:1の割合で形成する(図4b)。空孔外周に位置したアルキル鎖の方向で右



図 3 .(a) ゲスト分子の構造式。(b) ナノグラフェン 4 がDBAのハニカム構造の空孔に吸着された様子。(c) 三成分分子配列のSTM画像とモデル。(d) 四成分分子配列のSTM画像。

巻きおよび左巻きのキラルな空孔を見分けることができる。一方、アルキル鎖の2位に不斉中心を 組み込んだDBA(S)7では、ホモキラルな右巻きの空孔のみから成るドメインだけが形成されるこ とを明らかにした(図4a,c)。さらに、長さおよび不斉中心の絶対配置が異なるアルキル側鎖を持 つキラルなDBA(R,S)8をアキラルな1 cの配列に少量(9 mol%)添加することにより、階層的な構 造認識により二次元キラリティーが右巻き構造へ完全に誘起されることが分かった^[16]。



図4.(a) 不斉中心を含む側鎖を有するDBAの構造式。(b) アキラルなDBA 1cが形成するハニカム構造の STM画像。画像上が左巻き、下が右巻きのハニカム構造からなるドメイン。白線はドメイン境界を表す。 (c) キラルなDBA (*S*)7によるホモキラルな空孔の形成とキラルなDBA (*R*,*S*)8による1cのハニカム構 造へのキラル誘起の模式図。

6.おわりに

筆者らのグループでは設計された有機分子を用いて、弱いvan der Waals相互作用を巧みに操り、 多孔性の分子配列を形成させた。また、その過程でいくつかの重要な配列制御因子を明らかにした。 しかし、より複雑かつ階層的な配列を自在に構築するには、固液界面における化学反応の利用を含めた、先駆的な構造制御法を確立する必要がある。筆者らのグループではより精密に設計された有機分子を用いて高度な配列制御を達成するとともに、特徴的な機能性を示す分子配列の構築を目指して研究を進めている。

参考文献

- [1] J. V. Barth, Annu. Rev. Phys. Chem. 2007, 58, 375.
- [2] S. De Feyter, Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, 7298.
- [3] J. V. Barth, G. Costantini, K. Kern, *Nature* 2005, 437, 671.
- [4] L. Bartels, *Nature Chem.* 2010, 2, 87.
- [5] T. Kudernac, S. Lei, J. A. A. W. Elemans, S. De Feyter, Chem. Soc. Rev. 2009, 38, 402.
- [6] K. Tahara, S. Lei, J. Adisoejoso, S. De Feyter, Y. Yobe, Chem. Commun. 2010, 46, 8507.
- [7] J. P. Rabe, S. Buchholz, Science 1991, 253, 424.
- [8] K. Tahara, S. Furukawa, H. Uji-i, T. Uchino, T. Ichikawa, J. Zhang, W. Mamdouh, M. Sonoda, F.
 C. De Schryver, S. De Feyter, Y. Tobe, *J. Am Chem. Soc.* 2006, 128, 16613.
- [9] K. Tahara, C. A. Jhonson II, T. Fujita, M. Sonoda, F. C. De Schryver, S. De Feyter, M. M. Haley, Y. Tobe, *Langmuir*, 2007, 23, 10190.
- [10] S. Furukawa, H. Uji-i, K. Tahara, T. Ichikawa, M. Sonoda, F. C. De Schryver, Y. Tobe, S. De Feyter, J. Am Chem. Soc. 2006, 128, 3502.
- [11] S. Lei, K. Tahara, F. C. De Schryver, M. van der Auweraer, Y. Tobe, S. De Feyter, *Angew. Chem.* Int. Ed. 2008, 47, 2964.
- [12] S. Furukawa, K. Tahara, F. C. De Schryver, M. van der Auweraer, Y. Tobe, S. De Feyter, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 2831.
- [13] S. Lei, M. Surin, K. Tahara, J. Adisoejoso, R. Lazzaroni, Y. Tobe, S. De Feyter, *Nano Lett.* 2008, 8, 2541.
- [14] J. Adisoejoso, K. Tahara, S. Okuhata, S. Lei, Y. Tobe, S. De Feyter, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 7353.
- [15] J. A. A. W. Elemans, I. De Cat, H. Xu, S. De Feyter, Chem. Soc. Rev. 2009, 38, 722.
- [16] K. Tahara, H. Yamaga, E. Ghijsens, K. Inukai, J. Adisoejoso, M. O. Blunt, S. De Feyter, Y. Tobe, *Nature Chem.* 2011, 3, 714.