

---

分子三脚の自己組織化に基づく  
秩序配列単分子膜の開発

---

18550124

平成18年度～平成19年度科学研究費補助金  
(基盤研究(C)) 研究成果報告書

平成20年5月

研究代表者 北川 敏 一  
三重大学大学院工学研究科教授

## <はしがき>

本研究は、ダイヤモンドの炭素骨格の最小単位であるアダマンタンをコアに用いた三脚形トリチオールを金属結晶表面に化学吸着させ、自己組織化に基づいて高秩序配列した単分子膜を開発すること、また個々の三脚分子をナノスケールのアンカー（土台）として用いることにより機能性 $\pi$ 共役系分子を金属基板上に配列させ、高機能性単分子膜を創製することを目的とした。これを実現するために、分子三脚－機能分子ユニット連結体の合成と、その単分子膜の各種表面解析法による特性評価を行った。三脚形アンカーの上部に機能分子ユニットを結合して単分子膜を作製すれば機能ユニットの密集を避けることができるため、各ユニットは膜上で相互作用による摂動を受けず高い独立性を維持できると期待される。また、分子ユニットは基板となる固体表面から垂直方向に伸びる結合軸で固定されるため、その配向が厳密に制御できる。

3個のSH基を持つ分子を金属表面に3点吸着させて強固な金属－分子接合を実現しようとする研究は、すでに国内外の数グループの研究者により行われている。しかし、三脚形分子の単分子膜において構成分子の配列を明確に観測することは困難であり、規則配列が確認されたものは我々の知る限り当研究で扱うアダマンタン三脚の単分子膜のみである。この分子三脚を用いて機能分子ユニットの規則配列を達成した本研究の成果は、機能性単分子膜開発の分野に大きな進展をもたらしたと考えている。

## 研究組織

研究代表者：北川 敏一（三重大学大学院工学研究科教授）

研究分担者：高橋 康丈（富山大学大学院医学薬学研究部教授）

研究分担者：平井 克幸（三重大学生命科学研究支援センター准教授）

## 交付決定額（配分額）

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合 計
平成18年度	2,300,000	0	2,300,000
平成19年度	1,400,000	420,000	1,820,000
総 計	3,700,000	420,000	4,120,000

## 研究発表

### (1) 雑誌論文

1. Takao Okazaki, Shusaku Mandai, Toshikazu Kitagawa, and Ken'ichi Takeuchi, "Synthesis of Disubstituted Homodiamantanes by Acylative Ring Expansion Using Benzoyl Trifluoromethanesulfonate," *Sci. Tech. Adv. Mater.*, 査読有り, vol. 7, 2006, 531-535.
2. Satoshi Katano, Yousoo Kim, Hiroaki Matsubara, Toshikazu Kitagawa, and Maki Kawai, "Hierarchical Chiral Framework Based on a Rigid Adamantane Tripod on Au(111)," *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有り, vol. 129, 2007, 2511-2515.

### (2) 学会発表

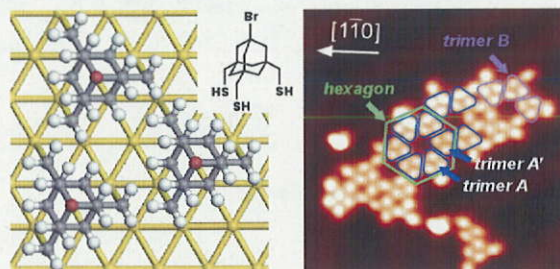
1. 北川敏一、松原寛明、井戸本祐一、小松紘一、「金(111)面上におけるアダマンタン分子三脚-フェロセン連結化合物の自己組織化単分子膜の作製と電気化学的特性」、第18回基礎有機化学連合討論会、2006年10月7日、九州産業大学、福岡市
2. 北川敏一、「Monoalkylated Fullerene Cations」, 4th Heron Island Conference on Reactive Intermediates and Unusual Molecules、2007年7月14日、Heron Island, Australia
3. 北川敏一、「Monoalkylated Fullerene Cations」, 12th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, ISNA-12、2007年7月24日、淡路夢舞台国際会議場、淡路市
4. 宮崎友貴、早川幾麻、秋江大輔、平井克幸、北川敏一、「活性種孤立化のための自己組織化単分子膜の作製」、第57回有機反応化学討論会、2007年9月30日、広島大学、東広島市
5. 宮崎友貴、早川幾麻、秋江大輔、平井克幸、北川敏一、「活性種孤立化のための自己組織化単分子膜の作製」、第38回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2007年11月10日、三重大学、津市
6. 北川敏一、「Adamantane Tripod as an Anchor for Functional Molecules and Its Ordered Monolayer on Au(111)」, CREST Workshop on Molecular Nano-Electronic Devices, MNED、2007年11月19日、京大会館、京都市
7. 片野 諭、金 有洙、北川敏一、川合真紀、「Hierarchical Chiral Framework Based on a Rigid Adamantane Tripod on Au(111)」, 15th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM15)、2007年12月6日、熱川ハイツ、伊豆熱川

8. 宮崎友貴、平井克幸、北川敏一、「三脚形トリチオールトリプチセン連結体の合成と金(111)面上における自己組織化単分子膜の形成」、日本化学会第 88 春季年会、2008 年 3 月 26 日、立教大学池袋キャンパス
9. 長谷隆啓、早川幾麻、北川敏一、「オリゴ (p-フェニレンエチニレン) をリンカーとする三脚形トリチオール-フェロセン連結体の合成と金(111)面上における単分子膜の電気化学的性質」、日本化学会第 88 春季年会、2008 年 3 月 26 日、立教大学池袋キャンパス
10. 中西志茉、水野 綾、北川敏一、「かさ高い置換基をもつアダマンタン分子三脚の合成と金(111)面上への単分子膜の形成」、日本化学会第 88 春季年会、2008 年 3 月 29 日、立教大学池袋キャンパス

## 研究成果

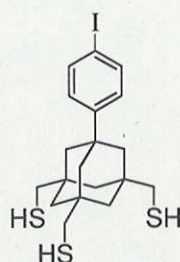
### 1. Au 基板上におけるアダマンタン分子三脚の単分子膜の精密解析

アダマンタンの3個の橋頭位炭素に  $\text{CH}_2\text{SH}$  基を結合した分子三脚の Au(111) 表面における単分子膜について、超高真空 STM による分子配列の精密解析を行い、膜上の配列パターンを明らかにした。



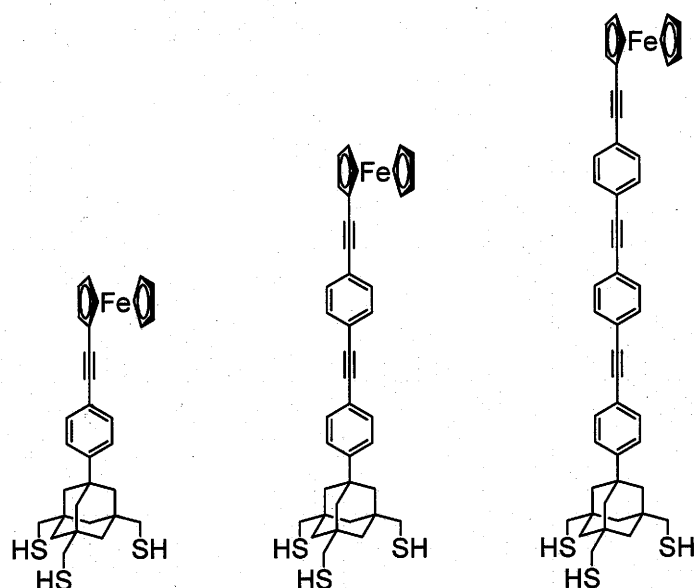
### 2. 三脚分子上部への芳香環の導入

上述の分子三脚のアダマンタン骨格の上部に、p-ヨードフェニル基を結合した分子（下図参照）を、アダマンタンを出発物質とする7段階の合成経路により良好な収率で合成した。遷移金属触媒を用いたクロスカップリング反応により、この分子の上部のフェニル基に様々な  $\pi$  共役機能分子ユニットを高収率で結合することが可能であり、この手法で広範囲の分子三脚-機能ユニット連結系が合成可能となった。



### 3. 分子三脚-フェロセン連結分子の合成とその単分子膜の作製および評価

上記の手法でアダマンタン分子三脚とフェロセンを、フェニレンエチニレン基を介して連結した分子を園頭カップリング反応により合成した。Au(111) 面上にこの分子の単分子膜を作製し、その特性を分光学的および電気化学的な手法により分析した。まず、反射 IR スペクトルおよび XPS 分析により、分子中の3個の SH 基がすべて Au と結合しており、三脚分子が基板に3点結合により吸着していることが確認できた。また、膜上のフェロセンの酸化還



元挙動を調べるため、膜を形成した Au 基板を作用電極とするサイクリックボルタンメトリーを行った結果、つぎの 2 点が明らかとなった。

- (i) フェロセンユニットの表面密度は、直鎖アルカンチオール自己組織化単分子膜の 1/3 という高密度である。
- (ii) フェロセンユニット間の間隔が、アンカーである三脚の分子サイズの効果のため広がり、分子間の相互作用はほとんど無視できるほど小さい。

また、この連結体のリンカーであるフェニレンエチニレン基を伸張して、ビス（フェニレンエチニレン）およびトリス（フェニレンエチニレン）リンカーによる分子伸張型連結体を合成した。それぞれの自己組織化単分子膜の電気化学的測定の結果、フェロセンユニットの表面密度はリンカーの伸張にかかわらず上記 (i) の密度に保たれることが示された。すなわち、アダマンタン炭素骨格の剛直性とオリゴ（フェニレンエチニレン）リンカーの硬い棒状構造により、長いリンカーを用いた場合でもフェロセンユニットを一定間隔で強固に固定できることが明らかとなった。また、膜上のフェロセンユニット間の相互作用はリンカーの伸張によらず (ii) と同様にほぼゼロであることが明らかとなった。

以上の結果、分子三脚をアンカーとして使用することにより、機能性  $\pi$  共役分子ユニットを互いに孤立した状態で高密度に配置して単分子膜を作製できることが示された。各ユニットの独立性が保持できることから、本研究で開発した分子三脚は、分子メモリーの構成要素として有用であることが示された。

#### 4. 占有面積拡張型分子三脚の合成と単分子膜の作製

1～3で述べたアダマンタン分子三脚の3つの脚のそれぞれに2個のメチル基を結合した、新しい三脚形トリチオール合成に成功した。この三脚では、6個のメチル基が分子の周囲に張り出しているため単分子膜を形成した際に分子占有面積が増大し、その結果隣接分子間距離は広がる。実際に単分子膜を作製して電気化学測定を行った結果、膜上の分子間距離はメチル基を持たない場合に 8.7 Å であるのに対して 10.9 Å に広がることを確認できた。これにより、大きなサイズの機能分子を三脚上に結合して各分子を孤立した状態で単分子膜を形成できることが示された。

