

## 二国間交流事業 共同研究報告書

平成23年4月14日

独立行政法人日本学術振興会理事長 殿

共同研究代表者所属・部局 大阪大学・大学院基礎工学研究科

職・氏名 <sup>(ふりがな)</sup> 教授・戸部 <sup>とべ</sup> 義人 <sup>よしと</sup>

1. 事業名 相手国 ( ベルギー ) との共同研究 振興会対応機関 ( FWO )

2. 研究課題名 空孔を有する2次元分子ネットワークの制御：空孔の形成、機能、反応

3. 全採用期間

平成21年4月1日 ~ 平成23年3月31日 ( 2年0ヶ月 )

4. 研究経費総額

(1) 本事業により交付された研究経費総額 5,000千円

初年度経費 2,500千円、 2年度経費 2,500千円、 3年度経費 0千円

(2) 本事業による経費以外の国内研究経費総額 30,300千円

## 5. 研究組織

### (1) 日本側参加者

氏名 (ふりがな)	所属・職名	研究協力テーマ
たはら かずくに 田原 一邦	大阪大学大学院基礎工学研究科・助教	全ての研究テーマ
いぬかい こうじ 犬飼 晃司	大阪大学大学院基礎工学研究科・大学院生	外部刺激に応答して開閉する空孔の構築
まつした みのる 松下 稔	大阪大学大学院基礎工学研究科・大学院生	多成分から形成されるネットワークの構築に関する研究
ごとうだ じゅん 後藤田 潤	大阪大学大学院基礎工学研究科・大学院生	多成分から形成されるネットワークの構築に関する研究
やまが ひろゆき 山家 裕之	大阪大学大学院基礎工学研究科・大学院生	多孔性分子ネットワークのキラル制御に関する研究
いたの しんたろう 板野 慎太郎	大阪大学大学院基礎工学研究科・大学院生	多孔性分子ネットワークの空孔における化学反応に関する研究
はすい けんすけ 蓮井 堅佑	大阪大学大学院基礎工学研究科・大学院生	多成分から形成されるネットワークの構築に関する研究

### (2) 相手国側研究代表者

所属・職名・氏名 ルーバンカトリック大学化学科、分子・ナノ物質分野 教授 Steven De Feyter

### (3) 相手国参加者（代表者の氏名の前に○印を付すこと）

氏名	所属・職名（国名）	研究協力テーマ
○ Steven De Feyter	ルーバンカトリック大学、化学科・教授（ベルギー）	全ての研究テーマ
Shengbin Lei	ルーバンカトリック大学、化学科・上級博士研究員（ベルギー）	多成分から形成されるネットワークの構築に関する研究
Min Li	ルーバンカトリック大学、化学科・博士課程学生（ベルギー）	多成分から形成されるネットワークの構築に関する研究
Jinne Adisoejoso	ルーバンカトリック大学、化学科・博士課程学生（ベルギー）	多成分から形成されるネットワークの構築に関する研究
Tatyana Balandina	ルーバンカトリック大学、化学科・博士課程学生（ベルギー）	多成分から形成されるネットワークの構築に関する研究
Elke Ghijsens	ルーバンカトリック大学、化学科・博士課程学生（ベルギー）	多孔性分子ネットワークのキラル制御に関する研究
Matthew Blunt	ルーバンカトリック大学、化学科・博士研究員（ベルギー）	多孔性分子ネットワークの空孔における化学反応に関する研究

## 6. 研究概要（研究の目的・内容・成果等の概要を簡潔に記載してください。）

最近、分子の自己集合を利用した固体表面におけるナノ構造の形成に関する研究に多大な関心が集まっている。この方法で作成される 10 nm 以下のナノパターンを利用した、分子エレクトロニクス、極微反応場、有機薄膜材料などの開発につながる基礎技術として期待されているためである。中でも、多孔性の二次元分子ネットワークの空孔への異分子の共吸着による多成分ネットワークの形成や、多様な官能基の配置による機能化に多大な関心が集まっている。このような背景のもと、本研究代表者と相手国側研究代表者 Steven De Feyter は共同して、過去 6 年間に渡り長鎖アルコキシ基を有するデヒドロベンゾ[12]アヌレン (DBA) が形成する多孔性二次元分子ネットワークの構造制御と機能化に関する研究を遂行してきた。本課題は、この共同研究をさらに発展させ、協力関係をさらに強めることを目的として平成 21 年度より実施した。具体的には、①多成分 (最大 4 成分) からなる分子ネットワークの構築、②外部刺激に応答して開閉する空孔の構築、および③多孔性ネットワークにおける化学反応の探求について取り組んだ。

課題①については、菱形の縮環型 DBA が形成するカゴメ型の多孔性分子ネットワークが形成する 2 種類の空孔に対して、3 成分のゲスト分子を同時に共吸着させ、世界で初めて 4 成分からなる二次元分子ネットワークの構築に成功した。この成果は、Angew. Chem. Int. Ed. 誌に掲載されるとともに、表紙として採択され広く紹介された。他にも、異なる鎖長を有する 2 種類の DBA 誘導体の混合挙動や、菱形と三角形の DBA 分子の混合挙動についても調査し、2 成分以上の DBA 誘導体が形成するネットワークの構造制御に関する興味深い知見を得た。また、長鎖アルキル基を有するブタジインで架橋された四角形マクロサイクルが、側鎖に働くエーテル基間の双極子相互作用を駆動力として、交互に配列したネットワークを形成することも明らかにした。このように、多成分分子の表面配列に関して世界をリードする成果を得た。

課題②については、精密な設計に基づき新たに合成した分子により、二次元空孔の内部に光や熱で異性を起こすアゾベンゼン部位を配置させることに成功した。このアゾベンゼン部位が *trans* 配置をとる場合には、内部空孔にコロネン分子が一分子だけ吸着された。しかし、このアゾベンゼンに対して紫外光を照射しその一部を *cis* 配置に異性化させたところ、一部の空孔では吸着されるコロネンの数が 2 ～ 4 個に増加した。これは一部のアゾベンゼン部位の異性化により、空孔のサイズと形状が変化したためであると考えられる。異性化の効率は低いものの、光照射により空孔の大きさを変化させる機能をもつ多孔性分子ネットワークの構築に成功した。

課題③については、空孔内におけるゲスト分子間の化学反応や空孔を形成する DBA 誘導体自身の化学反応を利用して、表面においてのみ形成される新奇構造の構築について検討した。そのため、いくつかの新たな化合物を合成し、その固液界面における化学反応性について調査した。現在のところ目的の達成には至っていないが、重要な結果をいくつか得ており、今後の進展が十分に期待できる。

研究の遂行に当たり、構造有機化学を専門とする大阪大学の研究チームが分子合成を担当し、表面における単分子膜の STM 観察は物理化学を専門とするルーバン大学の研究チームが主に担当した。また、一部の STM 観察については大阪大学の研究チームにおいても実施した。研究期間中は、電子メールやインターネット電話を通じて密に連絡をとりあい、表面観察の結果を即座に分子設計にフィードバックできる体制を維持した。また、代表者の研究チームから、代表者および田原が毎年ルーバン大学を訪問し研究打ち合わせするとともに、大学院生の後藤田および山家がそれぞれ一月間ルーバン大学に滞在し STM 観察を行った。また、相手国側研究チームからは De Feyter 教授が 22 年度に 4 日間大阪大学に滞在して研究打ち合わせを行った。また、大学院生の Adisoejoso および Balandina 氏が大阪大学にそれぞれ一月間滞在して STM 観察を行った。予想以上の研究の進展があった課題について検討するため、グローバル COE の支援の下に Ghijsens 氏も約 2 週間大阪に滞在し STM 観測を行った。このような盛んな学術交流により異分野融合が進み、両チームの連携が強まることで強力に研究を推進することができた。