

研究課題別評価書

1. 研究課題名

ヘテロ原子間相互作用に基づく分子集合と機能発現

2. 氏名

小林 健二

3. 研究のねらい

ナノ科学の重要課題の1つとして、分子間相互作用に基づく分子自己集合(自己組織化)と分子配列制御が挙げられる。プログラムされたビルドアップ型ナノ構造の構築には、これまで相補性と方向性を有する水素結合や配位結合が主として利用されてきた。しかし、ナノ科学にブレークスルーを与えるためには、ナノ構造の構築プロセスの制御に新規モチーフを導入することも肝要と考えられる。本研究では、有機元素化学の特性を活かして、ヘテロ原子間相互作用をナノ構造の構築プロセスの新規制御モチーフとして捉え、共有結合に基づく有機合成や水素結合等では成し得ない分子集合体の構築を目的とした。図1に第16族元素の硫黄原子間相互作用と第17族のハロゲン原子間相互作用の模式図を示す。本研究では具体的に、1)硫黄原子間相互作用に基づくアセン環のface-to-face型 π - π スタッキング分子配列制御、2)ハロゲン原子間相互作用に基づくお椀型ミセル分子のキュービックカプセル化に取り組んだ。

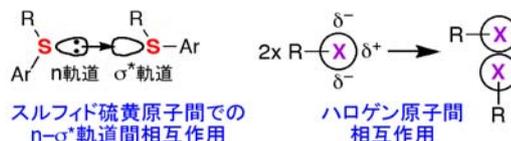


図1. ヘテロ原子間相互作用の模式図

4. 研究成果

【4-1. 硫黄原子間相互作用に基づくアセン環のface-to-face型 π - π スタッキング分子配列制御】

ペンタセンやテトラセンは有機電界効果トランジスタ(OFET)の有力候補として知られている。しかし、ペンタセン等のアセン化合物は結晶や薄膜中でherringbone型パッキング構造をとってしまう。アセン化合物のface-to-face型 π - π スタッキング様式の分子配列制御を実現できれば、分子間でのパイ軌道の重なりは大きくなり、アセンの潜在的機能を最大限に引き出せる可能性がある(図2)。Anthony等は嵩高いトリアルキルシリルエチニル基をペンタセンの6,13-位に導入することにより、ペンタセン環のface-to-face型 π - π スタッキングに成功している。我々は偶然に、9,10-ビス(メチルチオ)アントラセン1が硫黄原子間相互作用を補助的駆動力としてface-to-face型 π - π スタッキングすることを見出した。以上の背景をもとに、メチルチオ基を導入した6,13-ビス(メチルチオ)ペンタセン2aや5,12-ビス(メチルチオ)テトラセン3を合成し(図3)、結晶パッキング構造を調べ、OFET特性を評価することとした。

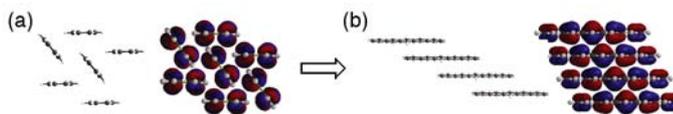
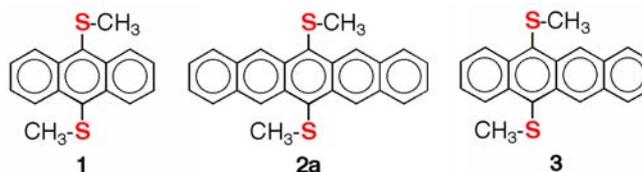
図2. (a) Herringbone型パッキング, (b) Face-to-face型 π - π スタッキング

図3. ビス(メチルチオ)アセン

4-1-1. 合成と性質

6,13-ビス(メチルチオ)ペンタセン2aの合成には1の合成法を適用できなかったため、独自の方法を開発した(図4)。鍵反応は、ルイス酸として ZnI_2 を用いるジオールとメタンチオールとの反応である。この反応によってメチルチオ基を導入後、クロラニルによる脱水素芳香族化によって、2aの合成を達成した。同様の方法により、誘導体2b-eや5,12-ビス(メチルチオ)テトラセン3を合成した。

2aの溶解性は $CHCl_3$ や C_6H_6 中で1mg/mL at rt程度であるが、ペンタンチオールやチオフェノールを導入した2の誘導体はこれら溶媒に非常に良く溶けた。2aの吸収極大は CH_2Cl_2 中で617nmであり、ペンタセンよりも39nm長波長シフトした。理論計算から2aはペンタセンよりも、LUMOで0.230eV,

HOMOで0.128eV下がり、HOMO-LUMOギャップは0.102eV狭くなっていた。また、遮光下空気飽和溶液中での半減期は、ペンタセンで2.5hに対し、**2a**は170h以上あり空気に対する安定性が飛躍的に向上した。固体状態では、**2a**は遮光下空气中で安定である。**3**は、溶解性が高く、吸収極大はテトラセンより35nm長波長シフトし、遮光下では空気飽和溶液中でも非常に安定であった。

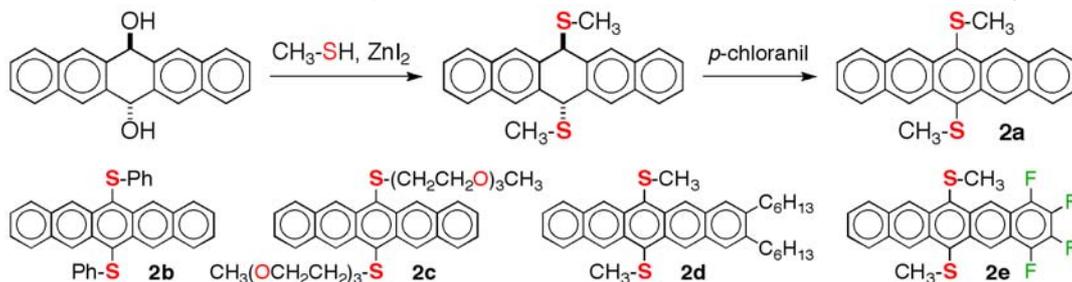


図4. 6,13-ビス(メチルチオ)ペンタセン**2a**の合成とその誘導体**2b-e**

4-1-2. 結晶構造

1,2,4-トリクロロベンゼンから熱再結晶することにより、**2a**と**3**の単結晶を得た。X線結晶構造解析の結果、**2a**、**3**共にS...S相互作用とS...C π 相互作用を補助的駆動力として、face-to-face型 π - π スタッキングすることがわかった(図5)。**2a**では、ペンタセン環同士の面間距離は3.39Åであり、分子長軸に対し3.64Å、分子短軸に対し1.19Åスリップしていた。ペンタセン環カラム内ではS...S相互作用は見られなかったが、S...C π 相互作用(3.61Å)が存在することがわかった。そして、ペンタセン環カラム間で弱いながらS...S相互作用(4.297Å)が働いていた。**3**では、テトラセン環の面間距離=3.35Å、分子長軸スリップ=3.54Å、短軸スリップ=1.07Åで、S...C π 相互作用(3.52Å)が働いていた。そして、テトラセン環カラム間でS...S相互作用(3.370, 3.733Å)が働いていた。以上のことから、herringbone型パッキング構造をとってしまうアセンにメチルチオ基という小さな官能基を導入することにより、S...S相互作用とS...C π 相互作用によって、アセン環のパッキング構造をパイ軌道の重なり大きいface-to-face型 π - π スタッキング様式に分子配列制御できることがわかった。

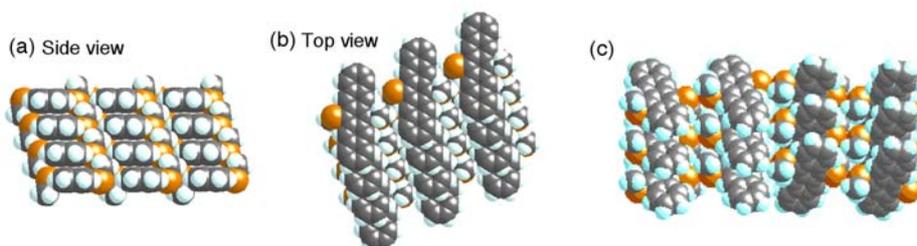


図5. 単結晶X線構造解析:(a,b) **2a** and (c) **3**

4-1-3. 分子ナノワイヤ

OTS-SiO₂基板上に**2a**を真空蒸着すると、幅60nm、長さ1-2mmのナノワイヤ結晶に成長することがわかった(図6a)。また、共通のソース・ドレイン電極間に**2a**の二本のナノワイヤ結晶を接合し、それぞれにW探針を近づけてトップゲート電極とし、二つのトップゲート電極から独立にゲート電圧を印加したところ(図6b)、四つの値(on/on, off/on, on/off, off/off)を取り得る多値論理デバイスの動作を示すことがわかった(図6c)。

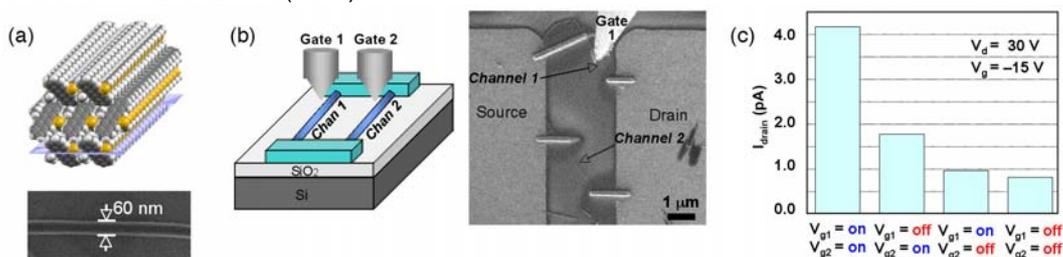


図6. (a) 真空蒸着による**2a**のナノワイヤ結晶成長、(b,c) **2a**の多値論理デバイス

4-1-4. 有機電界効果トランジスタ(OFET)特性

溶液塗布法によりSiO₂-Si上にボトムコンタクト型OFET素子を作製し測定を行ったところ、**2a**は $\mu = 1.3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $I_{\text{on}}/I_{\text{off}} = 1.9 \times 10^5$, $V_{\text{th}} = -5.8 \text{ V}$ 、**2d**は $\mu = 6.9 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $I_{\text{on}}/I_{\text{off}} = 2.7 \times 10^6$, $V_{\text{th}} = -0.65 \text{ V}$ 、**3**は $\mu = 4.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $I_{\text{on}}/I_{\text{off}} = 1.0 \times 10^4$, $V_{\text{th}} = -1.7 \text{ V}$ となり、いずれも良好なOFET特性を示すことがわかった。しかし、この結果はペンタセンを凌駕する値ではない。原因の1つは、異方性の高い結晶性に基づく**2**、**3**の製膜性の悪さである。今後、製膜性を改善する分子設計が必要である。

4-1-5. テトラセンの2,8-および2,9-位の選択的官能基化とパイ共役拡張型テトラセンへの展開

テトラセンの2,8-および2,9-位の選択的官能基化は先例がなかった。本研究の途上で、Ir触媒存在下でテトラセンとビス(ピナコラート)ジボロンを反応させると、テトラセンの2,8-および2,9-位が直接ホウ素化された**4a**と**4b**の1:1混合物を生成し、再結晶により**4a**と**4b**を分離精製できることを見出した(図7)。**4a**と**4b**は、パイ共役拡張型テトラセン誘導体を合成するための有用なビルディングブロックとなる。一例として、2,8-および2,9-ジチエニルテトラセン**5a**、**5b**、ならびに、さらにパイ共役拡張した**6**、**7**の合成を達成した。

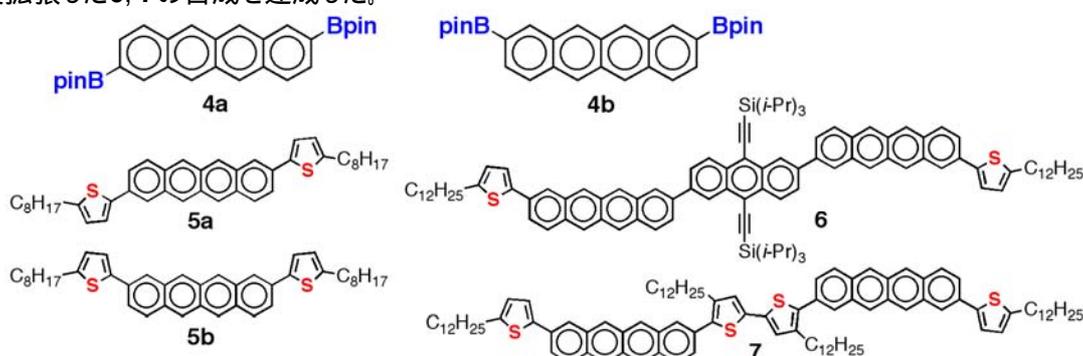


図7. 2,8-および2,9-ビス[(ピナコラート)ボリル]テトラセン**4a**、**4b**とパイ共役拡張型テトラセン誘導体**5-7**

[4-2. ハロゲン原子間相互作用に基づくお椀型ミセル分子のキュービックカプセル化]

通常ミセルは中心が詰まっている。ミセル中心が明確なナノ空間を有するカプセル状のミセルの構築は、薬物送達システムの展開に有用と考えられる。6分子のカリックスレゾルシンアレーンは、水飽和クロロホルム中で8分子の水をリンカーとして水素結合し、1375Å³の巨大内孔を有する球状6量体カプセルに分子自己集合することが知られている。しかし、水素結合ゆえに水中ではカプセル形成は起こらない。本研究では、お椀型芳香環キャビティーの上椀に4つのハロゲン基(Br, I)をもち、肝細胞指向性の高いガラクトースをクラスター化したガラクトースデンドロン側鎖Rを下椀に4つ有する水溶性テトラハロキャビタンド**8**を合成し、ミセル化と疎水部ミセル中心でのハロゲン原子間相互作用を駆動力として、水中でのキュービックカプセル(球状6量体カプセル)への分子自己集合とゲスト包接を目的とした(図8)。

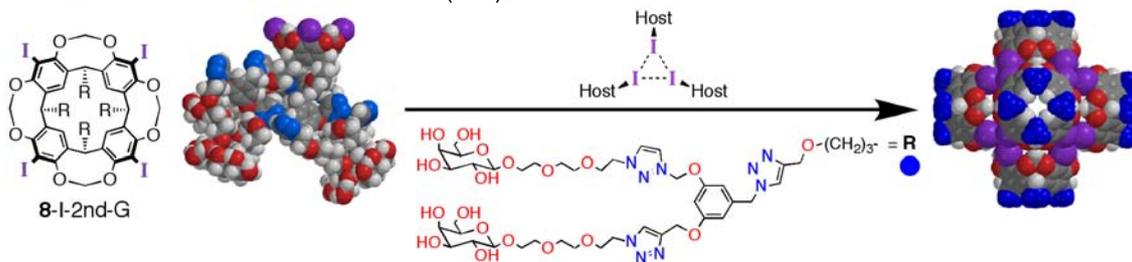
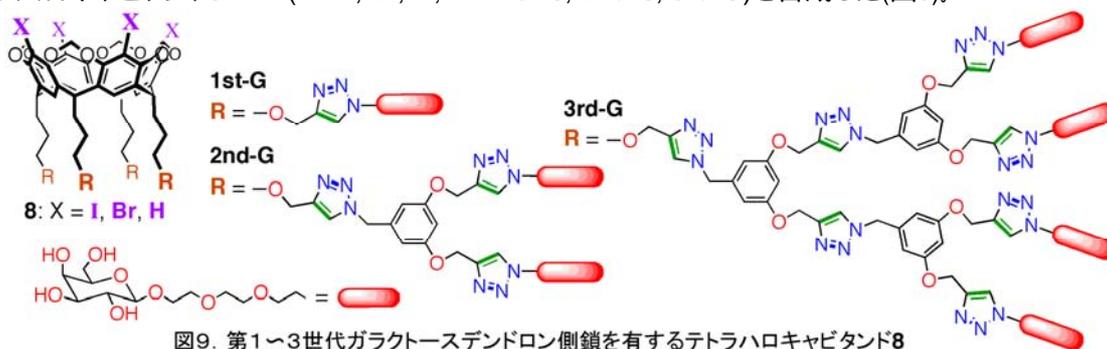


図8. 第2世代ガラクトースデンドロン側鎖を有するテトラハロキャビタンドの水溶液中でのキュービックカプセルへの分子自己集合

4-2-1. 合成

側鎖末端にアルキニル基を有するテトラハロキャビタンドと末端にアジド基を有する第1~3世代ガラクトースデンドロンとのクリック反応により、各世代のガラクトースデンドロン側鎖を有するテ

ラハロキャピタンド**8-X-Y** (X = I, Br, H; Y = 1st-G, 2nd-G, 3rd-G)を合成した(図9)。



4-2-2. 会合・ピレン包接挙動

動的光散乱(DLS)測定により、水中における**8-X-Y**の会合体の平均粒径は1~0.01mMでは濃度依存性は殆ど見られず、また、X = Hが最も粒径が小さく、かつ、世代の減少に伴い粒径が増加することがわかった(H-2nd-G < I-3rd-G ≤ I-2nd-G ≤ I-1st-G, 図10a)。この結果とモノマーの分子サイズを考慮すると、**8-I-2nd-G**のキュービックカプセル化が示唆された。また、**8-X-Y**は水に不溶性ピレンを溶解させ、その包接量はH-2nd-G << I-1st-G < I-3rd-G < I-2nd-Gの順に増加することが紫外-可視吸収測定から判明した(図10b)。それに対し、蛍光スペクトルでは、ピレンのモノマー発光はI-3rd-G > H-2nd-G > I-1st-G > I-2nd-Gの順に減少し、I-2nd-Gにおいてのみピレンの2量体会合に基づくエキシマー発光が観測された(図10c)。以上の結果から、ホスト**8-X-Y**のX,Yによって**8**の集合様式・ピレン包接能は変化し、特に、**8-I-2nd-G**はキュービックカプセル化することがわかった(図8)。**8-I-2nd-G**のキュービックカプセルは、表面に48個のガラクトースを集積している。

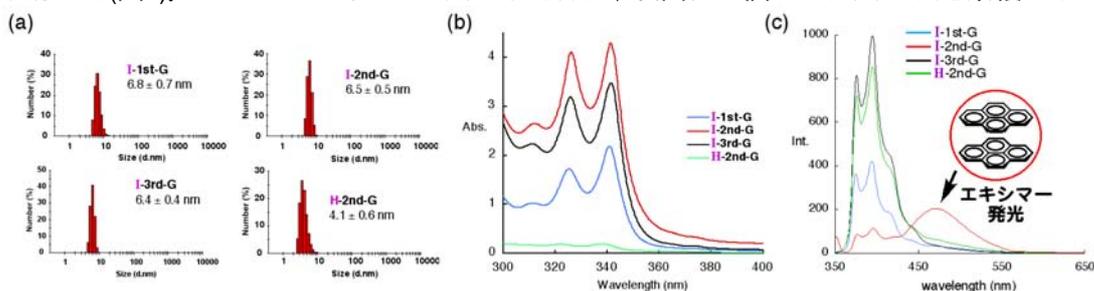


図10. **8-X-Y** (1 mM in H₂O)の会合挙動:(a) DLS, ピレン包接時の(b) 紫外-可視吸収, (c) 蛍光スペクトル

5. 自己評価

本研究では、有機元素化学の特性を活かして、ヘテロ原子間相互作用をナノ構造の構築プロセスの新規制御モチーフとして捉え、これまでに先例のない、[1]硫黄原子間相互作用に基づくアセン環のface-to-face型π-πスタッキング分子配列制御、[2]ハロゲン原子間相互作用に基づくお椀型ミセル分子のキュービックカプセル化に取り組み、機能性発現に関しては道半ばであるが、構造制御に関しては当初目標を達成できたと思う。

テーマ1では、6,13-ビス(メチルチオ)ペンタセン**2a**とその誘導体**2b-e**や5,12-ビス(メチルチオ)テトラセン**3**の合成に成功し、**2a**, **3**共にS...S相互作用とS...Cπ相互作用を補助的駆動力として、face-to-face型π-πスタッキングすることを明らかにした。即ち、herringbone型パッキング構造をとってしまうアセンにメチルチオ基という小さな官能基を導入することにより、S...S相互作用とS...Cπ相互作用によって、アセン環のパッキング構造をパイ軌道の重なりサイズの大きいface-to-face型π-πスタッキング様式に分子配列制御できることの普遍性を示すことができた。**2a**, **3**共に良好な有機電界効果トランジスタ(OFET)特性を示したが、ペンタセンを凌駕する値ではなかった。原因の1つは、異方性の高い結晶性に基づく**2a**, **3**の製膜性の悪さである。今後、製膜性を改善する分子設計が必要である。一方、この性質を利用し、**2a**の真空蒸着によるナノワイヤ結晶の作製と多値論理デバイス動作の提示に成功した。

テーマ2では、第1～3世代のガラクトースデンドロン側鎖を有するテトラハロキャビタンド**8-X-Y** (X = I, Br, H; Y = 1st-G, 2nd-G, 3rd-G)の合成に3年近くかかってしまったが、ミセル化と疎水部ミセル中心でのハロゲン原子間相互作用を駆動力として、ホスト**8-I-2nd-G**はキュービックカプセル化すること、**8-X-Y**のX,Yによって**8**の集合様式・ピレン包接能が変化することを明らかにした。

6. 研究総括の見解

ヘテロ原子間相互作用をナノ構造構築プロセスの新規制御モチーフとして捉え、水素結合等では成し得ない分子集合体の構築を目指した研究を行い、Herringbone型パッキング構造をとるアセンにメチルチオ基を導入することにより、硫黄原子間相互作用に基づくFace-to-face型 π - π スタッキングの分子配列制御に成功した。しかし、機能は期待したほど発現しなかった。一方、ヨード原子間相互作用とミセル化により、ガラクトースデンドロン側鎖を有するお椀型テトラヨードキャビタンドの水中での分子集合キュービックカプセル化を成し遂げた。ヘテロ原子の特性を生かして、機能分子の配列をさせる当初の目的は達成しており、さらなる展開を期待する。

7. 研究成果リスト

A さきがけの個人研究者が主導で得られた成果

(1) 論文(原著論文)発表

【国際】

- ・ K. Kobayashi^{*}, R. Shimaoka, M. Kawahata, M. Yamanaka, K. Yamaguchi, "Synthesis and Cofacial π -Stacked Packing Arrangement of 6,13-Bis(alkylthio)pentacene", *Org. Lett.*, 8, 2385-2388 (2006).
- ・ M. Yamanaka, Y. Yamada, Y. Sei, K. Yamaguchi, K. Kobayashi^{*}, "Selective Formation of Self-Assembling Homo or Hetero Cavitand Cage via Metal Coordination Based on Thermodynamic or Kinetic Control", *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 1531-1539 (2006).
- ・ K. Kobayashi^{*}, R. Kitagawa, Y. Yamada, M. Yamanaka, T. Suematsu, Y. Sei, K. Yamaguchi, "Orientational Isomerism Controlled by the Difference in Electronic Environments of a Self-Assembling Heterodimeric Capsule", *J. Org. Chem.*, 72, 3242-3246 (2007).
- ・ N. Nishimura, K. Kobayashi^{*}, "Self-Assembly of a Cavitand-Based Capsule by Dynamic Boronic Ester Formation", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 6255-6258 (2008).
- ・ Y. Wakayama^{*}, R. Hayakawa, T. Chikyow, S. Machida, T. Nakayama, S. Egger, D. G. de Oteyza, H. Dosch, K. Kobayashi^{*}, "Self-Assembled Molecular Nanowires of 6,13-Bis(methylthio)pentacene: Growth, Electrical Properties, and Applications", *Nano Lett.*, 8, 3273-3277 (2008).

(2) 学会発表

口頭発表(国際)

- ・ K. Kobayashi^{*}, Y. Yamada, M. Yamanaka, "Unsymmetrical Nanospace: Self-Assembling Heterodimeric Capsule", The First Joint International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry, 2006.

ポスター発表(国際)

- ・ K. Kobayashi^{*}, R. Shimaoka, M. Kawahata, M. Yamanaka, K. Yamaguchi, "Synthesis and Cofacial π -Stacked Packing Arrangement of 6,13-Bis(alkylthio)pentacene", 2nd International Symposium of Core-to-Core Program on Main Group Chemistry, 2006.
- ・ K. Kobayashi^{*}, H. Kitagawa, Y. Kobori, K. Yoza, "Guest-Encapsulation Behavior in a Self-Assembled Unsymmetrical Nano-Space", The 3rd Joint International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry, 2008.

口頭発表(国内)

- ・ 小林健二^{*}, 島岡怜史, 内田義孝, 山中正道, 川幡正俊, 山口健太郎, "6,13-ビス(アルキ

- ルチオ)ペンタセン誘導体の合成と分子集合”, 第18回基礎有機化学連合討論会, 2006.
- ・ 小林健二, 木元孝和, 川幡正俊, 山口健太郎, “ビス(メチルチオ)テトラセンの合成と性質”, 第34回有機典型元素化学討論会, 2007.

(3) 招待講演

【国際】

- ・ K. Kobayashi, “Unsymmetrical Nanospace: Orientational Isomerism of Unsymmetrical Guests Encapsulated in Self-Assembling Heterodimeric Capsules”, The 232nd ACS Conference, 2006.

【国内】

- ・ 小林健二, “6,13-ビス(アルキルチオ)ペンタセン誘導体の合成と分子配列制御”, 第55回高分子討論会, 2006.
- ・ 小林健二, “ヘテロ原子間相互作用に基づく分子配列制御”, 特定領域研究「元素相乗系化合物の化学」第2回若手コロキウム, 2007.
- ・ 小林健二, “ヘテロ原子間相互作用に基づくアセンの分子配列制御”, 第4回有機元素化学セミナー, 2007.
- ・ 小林健二, “分子デバイスを指向した分子自己集合”, 物質・材料研究機構, 2008.

(B) その他の主な成果

なし