

機能性分子創製グループ

教授：戸部義人， 准教授：廣瀬敬治

助教：田原一邦、梅田 壘

URL: <http://cobalt.chem.es.osaka-u.ac.jp/tobe/jap/index-e.htm>

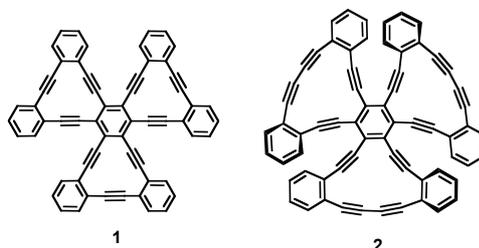
E-mail: tobe@chem.es.osaka-u.ac.jp



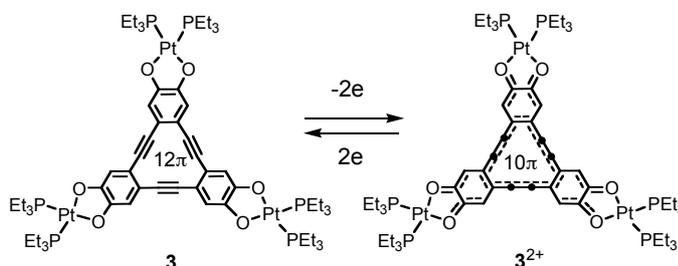
新奇的な構造を有する共役パイ電子系の合成

我々は、ナノテクノロジーへの応用が期待され新しい光電子機能を有する物質の開拓を目的として、分子サイズがナノメータ領域に達し全く新奇的な構造を有する共役パイ電子系化合物の合成と物性に関する研究を行っている。特に、 sp 混成と sp^2 混成炭素で構成され二次元あるいは三次元的に拡張された構造をもつ共役系に焦点を絞って研究を行っている。

たとえば、三つのデヒドロベンゾ[12]アヌレン ([12]DBA) から構成され未知の二次元炭素ネットワークであるグラフィンの部分構造を有する三方形分子 **1** を、独自の合成ルートを開拓することによって合成した。この分子は、平面に固定された構造によってパイ電子の非局在化が効率的に起こるため、炭化水素としては比較的大きな2光子吸収断面積を示すことがわかった。三つのデヒドロベンゾ[14]アヌレン ([14]DBA) から構成される化合物

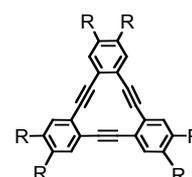


2 は、 C_{3v} 対称のプロペラ形非平面構造をもつ。この化合物は、キラルなプロペラ構造をもち分極しやすい[14]DBAユニットから構成されているために、固体表面上に固定することにより、外部刺激により一方向に回転する分子モーターの部品として機能することが期待される。さらに、DBA骨格をもち酸化還元活性な新しい遷移金属配位子を開発する目的で、カテコール型[12]DBAをリガンドとする白金 (I I) 錯体 **3** を合成し、その電気化学的および化学的酸化還元挙動を解明した。



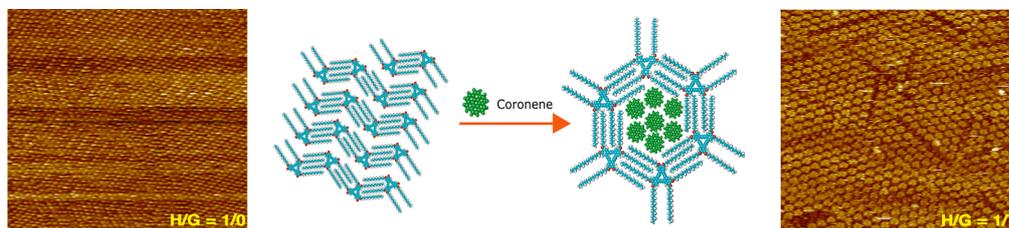
剛直な構造を有するマクロサイクルの自己集合

最近、固体表面における分子ビルディングブロックの自己集合により、精密に制御された二次元分子ネットワークを形成する研究が精力的に行われている。特に、分子そのものが持つキャビティや分子間に形成される空隙のような多孔性二次元ネットワークとよばれる分子ネットワークは、将来ナノテクノロジーへの応用が期待される1分子素子の整列を制御するテンプレートとして機能する可能性があるため、多大の関心もたれている。我々は、高配向性グラファイト (HOPG) と1,2,4-トリクロロベンゼン (TCB) との界面において大きな空隙をもつ分子ネットワークを構築する目的で、種々の長さのアルコキシ基が三角形のDBA骨格の周囲に結合した[12]DBA誘導体 **4 a ~ f** の自己集合挙動を、走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いて観察した。その結果、アルキル鎖の短いDBA **4 a ~ b** はハニカム型の空隙をもつネットワークを形成したが、 C_{14} ~ C_{20} のアルキル鎖をもつ **4 c ~ f** の場合は空隙をもたない直線型のネットワーク構造になった。興味深いことに、**4 c** の直線型ネットワークにゲスト

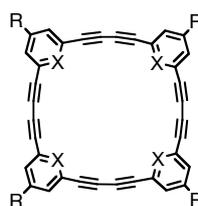


- 4a** R=OC₁₀H₂₁
- 4b** R=OC₁₂H₂₅
- 4c** R=OC₁₄H₂₉
- 4d** R=OC₁₆H₃₃
- 4e** R=OC₁₈H₃₇
- 4f** R=OC₂₀H₄₁

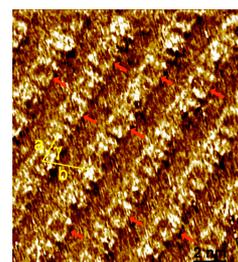
分子として過剰量のコロネンを添加すると、コロネンが空隙に取込まれネットワーク構造がほぼ完全にハニカム型に変換された。また、**4 d**の場合はコロネンを加えてもその直線型ネットワーク構造はほとんど変化しなかったが、さらに大きな三角形のゲスト分子を用いると、完全にハニカム型への変換ができることも見出している。



四角形のマクロサイクル**5 a**～**5 b**はそれ自体にキャビティがあるので、ナノパターニングにおけるテンプレートして機能する。ピリジン環をもつマクロサイクル**5 a**がHOPG-TCB界面において形成する二次元分子ネットワークはトロピリウムイオンを取込み、このカチオンを二次元的に整列させることができる。さらに、**5 a**は異なる置換基をもつマクロサイクル**5 b**とそれらが交互に並んだ二次元ネットワークを形成し、そのうちの**5 a**に選択的にトロピリウムイオンが取込まれることにより、イオンを取込んだキャビティと空のキャビティが(完全ではないが)交互に並んだネットワークが形成される。



5a X=N, R=CO₂C₈H₁₇
5b X=CH, R=CH₂OC₈H₁₇



発表論文 (2006-2007 年の主な論文)

- (1) A Clue to Elusive Macrocycles: Unusually Facile, Spontaneous Polymerization of a Hexagonal Diethynylbenzene Macrocycle, Nomoto, A.; Sonoda, M.; Yamaguchi, Y.; Ichikawa, T.; Hirose, K.; Tobe, Y. *J. Org. Chem.* **2006**, *71* (1), 401-404.
- (2) Novel Synthesis of Bridged Phenylthienylethenes and Dithienylethenes via Pd-Catalyzed Double-Cyclization Reactions of Diarylhexadienyne, Rahman, A. S. M.; Sonoda, M.; Ono, M.; Miki, K.; Tobe, Y. *Org. Lett.* **2006**, *8* (6), 1197-1200.
- (3) Molecular Geometry Directed Kagomé and Honeycomb Networks: Towards Two-Dimensional Crystal Engineering, Furukawa, S.; Uji-i, H.; Tahara, K.; Ichikawa, T.; Sonoda, M.; De Schryver, F. C.; Tobe, Y.; De Feyter, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (11), 3502-3503.
- (4) Synthesis and Properties of Trefoil-Shaped Tris(hexadehydrotribenzo[12]annulene) and Tris(tetradehydrotribenzo[12]annulene), Yoshimura, Y.; Inaba, A.; Sonoda, M.; Tahara, K.; Tobe, Y.; Williams, R. V. *Org. Lett.* **2006**, *8* (14), 2933-2936.
- (5) Self-Assembly of *m*-Diethynylbenzene Macrocycles having Exoannular Chiral Side Chains, Tobe, Y.; Nagai, T.; Araki, S.; Ichikawa, T.; Nomoto, A.; Sonoda, M.; Hirose, K. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16* (12), 1549-1554.
- (6) Two-Dimensional Porous Molecular Networks of Dehydrobenzo[12]annulene Derivatives via Alkyl Chain Interdigitation, Tahara, K.; Furukawa, S.; Uji-i, H.; Uchino, T.; Ichikawa, T.; Zhang, J.; Mamdouh, W.; Sonoda, M.; De Schryver, F. C.; De Feyter, S.; Tobe, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (51), 16613-16625.
- (7) Molecular Loops and Belts, Tahara, K.; Tobe, Y. *Chem. Rev.* **2006**, *106* (12), 5274-5290.
- (8) Theoretical Studies on Graphyne Substructures: Geometry, Aromaticity, and Electronic Properties of the Multiply Fused Dehydrobenzo[12]annulenes, Tahara, K.; Yoshimura, T.; Sonoda, M.; Tobe, Y.; Williams, R. V. *J. Org. Chem.* **2007**, *72* (4), 1437-1442.
- (9) A Guest-Responsive Flexible Molecular Network at the Solid/Liquid Interface, Furukawa, S.; Tahara, K.; De Schryver, F. C.; Tobe, Y.; De Feyter, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (16), 2831-2834.
- (10) Two-Photon Absorption Properties of Dehydrobenzo[12]annulenes and Hexakis(phenylethynyl)-benzenes: Effect of Edge-Linkage, Kamada, K.; Antonov, L.; Yamada, S.; Ohta, K.; Yoshimura, T.; Tahara, K.; Inaba, A.; Sonoda, M.; Tobe, Y. *ChemPhysChem* *accepted*.