

平成29年4月14日

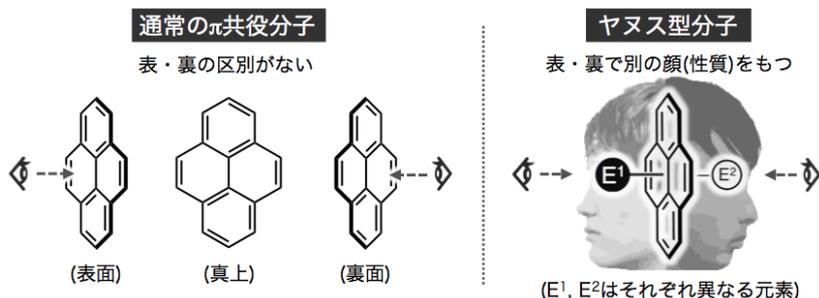
## 表・裏で2つの顔をもつ平面分子の開発に成功

### 1. 今回の成果のポイント

- ・ 従来困難とされてきた、有機 $\pi$ 共役平面分子に高い面外異方性(表・裏の性質)を付与することに成功
- ・ 面外異方性の指標の1つである双極子モーメントが、従来分子の2倍以上の値
- ・ 表裏二面性分子と金基板界面の挙動を解明
- ・ 展望:このような二面性分子を安価な金属(銅など)の上に並べると、高価な金属(金など)のように振る舞わせることが出来ることが期待される。

### 2. 概要

ベンゼンに代表される $\pi$ 共役分子は、一般に平面型の有機化合物であり、平面のどちら側から見ても幾何学的・電子的な偏りがないため、表面・裏面を区別することはできない。一方、表裏を区別できる二面性分子を、ローマ神話の2つの顔を持つ神「ヤヌス」になぞらえて「ヤヌス型分子」と呼ぶ。ヤヌス型分子は、エレクトロニクス素子に使用する金属の表面改質のための鍵物質として提案され、盛んに研究されている。しかしながら、このような平面型の分子に、裏表の二面性を付与するためには、平面に対して垂直方向(上下部)に電子構造の偏りを誘起する元素を導入する必要があるが、その手法は限られてきた。このような背景から、新たなヤヌス型分子を如何に創り出すかが1つの挑戦的な課題となっていた。



今回、我々(埼玉大学理工学研究科 古川・斎藤ら)は、独自の合成技術を活用し、表面と裏面で大きく性質のことなる新たなヤヌス型分子(化合物略称:トリホスファスマネントリスルフィド)を合成することに成功した。本分子の異方性の尺度の1つとなる双極子モーメントを算出したところ 12 D(デバイ)であり、従来までの一般的なヤヌス型平面分子の値(~5 D 程度)の2倍以上の値を達成した。双極子モーメントは電荷の偏りを示す値であり、本分子の表面と裏面とで大きな電荷の偏り(電子豊富な面と電子不足な面)があることを示している。また、この電子豊富な面が金表面と相互作用することを実験的に明らかにし、ヤヌス型分子の表裏二面性を特徴づける新たな知見を得た。本成果は、2017年4月7日、アメリカ化学会の雑誌 *Journal of the American Chemical Society* 誌(インパクトファクター:13.038)に受理され、オンライン速報版に掲載された。今回の基礎学術的知見は、安価な金属を高価な金属のもつ性質に変換できる、まるで錬金術のような技術に繋がると期待される。すなわち、電気的な偏りをもつ本分子を金属上に並べることで、分子/金属界面に電気的な勾配(電界)が形成され、結果として金属の仕事関数が変化する。高価な金属がもつ仕事関数を安価な金属の表面処理で実現することが可能となる。

### 3. 研究の背景

$\pi$ 共役分子の異方性は、非線形光学、分子認識、界面での分子配向といったあらゆる物理現象の起源であり、重要な概念となっている。一般に、 $\pi$ 共役分子の異方性は、分子平面に並行な向きに発現する(面内異方性)(図1左)。これは、「分子平面の周縁部が化学修飾しやすい」という $\pi$ 共役分子自体の反応性が起源となっているためである。一方、分子平面に直交した異方性(面外異方性)をもつ $\pi$ 共役分子は、エレクトロニクス素子に使用する金属の表面改質のための鍵物質として提案され、盛んに研究されている(図1右)<sup>1)</sup>。しかしながら、このような平面型の分子に、裏表の二面性を付与するためには、平面に対して垂直方向(上下部)に電子構造の偏りを誘起する元素を導入する必要があるが、その手法は限られてきた。これまでの代表的な面外異方性分子(ヤヌス型分子)として、サブフタロシアニンやチタニルフタロシアニンが挙げられるが、これらの分子の異方性の尺度である双極子モーメントはそれぞれ 5.40 D, 3.73 D であり<sup>2)</sup>、面内異方性分子がもつ大きな双極子モーメント(10 D 以上)と比較すると、まだまだ小さな値に留まっている。このような背景から、表面と裏面で大きく性質の異なる新たなヤヌス型分子を如何に創り出すかが挑戦的な課題となっていた。

PRESS RELEASE

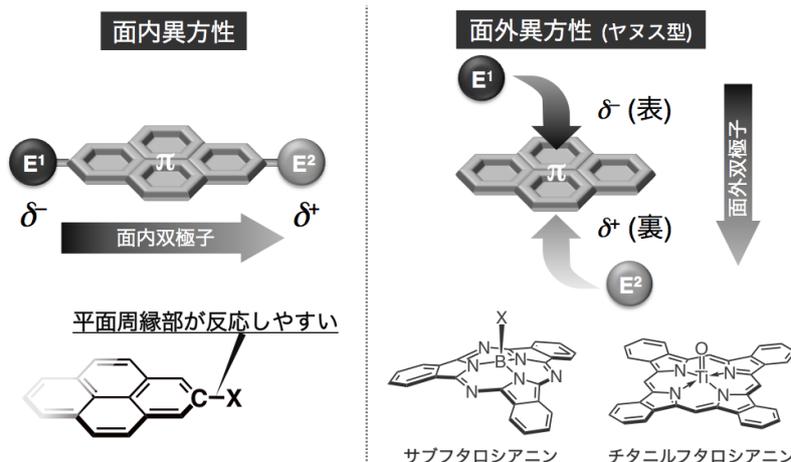


図 1.  $\pi$ 共役分子の異方性とこれまでの代用的な面外異方性(ヤヌス型)分子

我々は、高い面外異方性をもつヤヌス型分子の創製を目指し、分子設計を行った(図 2)。分子に二面性をもたせるための異方性ユニットとしてホスフィン硫黄ユニット( $R_3P=S$ ; R は炭素置換基)に着目し、これをスマネンと呼ばれる $\pi$ 共役骨格に3つ導入した“トリホスファスマネントリスルフィド”を設計した。本分子では、分子面上部に電子豊富な3つの硫黄原子(S)が位置し、分子面下部に比較的電子不足な3つのフェニル基(Ph)が位置することになる。この分子平面に垂直な電子的偏りが3点で加算されることで、高い面外異方性が発現すると期待した。

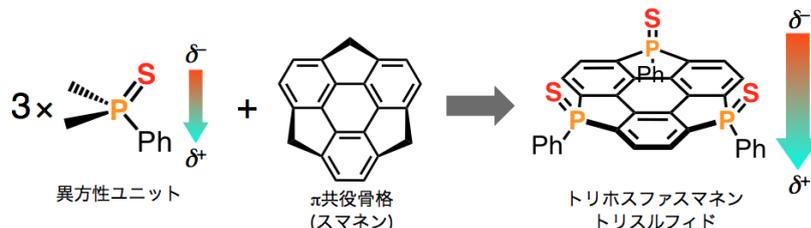


図 2. 高い面外異方性をもつヤヌス型分子の分子設計

4. 研究内容と成果

今回我々は、独自に開発した合成手法を活用し、表面と裏面で大きく性質の異なる新たなヤヌス型分子:トリホスファスマネントリスルフィド **1** を合成することに成功した。ここで用いた我々独自の合成手法とは、アルコキシトリフェニレン **2** のヘキサリチオ化反応のことである(図 3)。

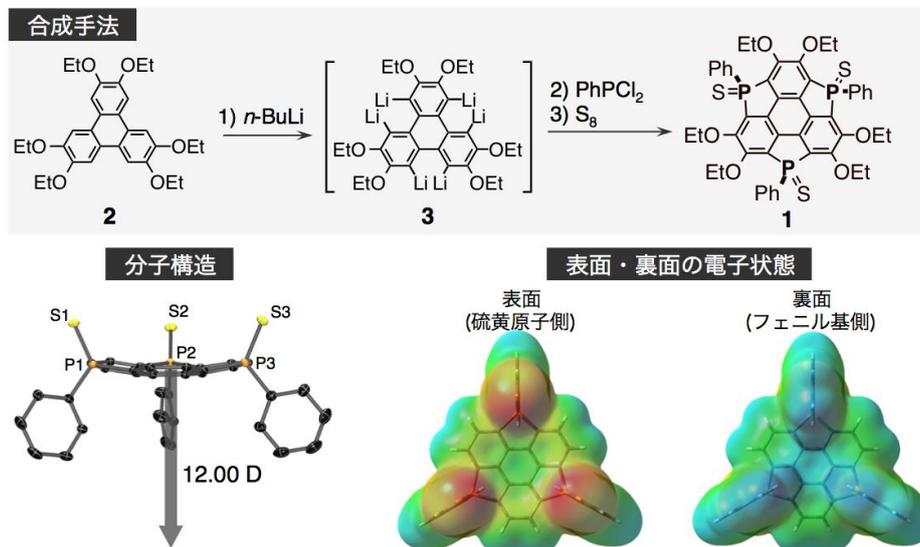


図 3. 標的化合物**1**の合成手法と分子構造, およびその表裏二面性

原料 **2** に過剰量のブチルリチウムを作用させることで、一挙に6個所リチオ化された中間体 **3** を高転換率で調整することができる。この反応中間体にリン試剤および硫黄を作用させることで、目的化合物 **1** を合成した。本合成手法は、鍵中間体 **3** にリン試剤以外の試薬を作用させることで、その他様々な類縁体が合成できる点が強みで、発展性に優れた反応だといえる<sup>3)</sup>。理論計算より求めた化合物 **1** の双極子モーメントは12 Dと極めて大きく、従来までの一般的なヤヌス型平面分子の値(～5 D程度)の2倍以上の値であることが明らかとなった。また、各面の電子状態を見てみると、硫黄原子が位置している面(表面)は電子豊富な状態(図中の赤色が電子豊富を意味する。)である一方、フェニル基側(裏面)は電子不足な状態(図中の青色)をとり、表裏面で異なる電子状態をもつことが分かった。さらに、本分子を金表面上に吸着させたところ、電子豊富な面の硫黄原子と金原子が相互作用することも明らかにした(図4)。

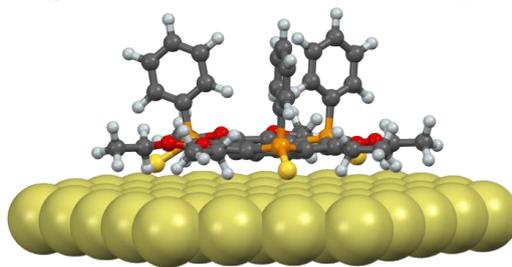


図4. 金(111)上の化合物 **1** の吸着の様子

## 5. 今後の期待

今回の基礎学術的知見は、安価な金属を高価な金属のもつ性質に変換できる、まるで錬金術のような技術に繋がると期待される。すなわち、電気的な偏りをもつ本分子を金属上に並べることで、分子/金属界面に電気的な勾配(電界)が形成され、結果として金属の仕事関数が変化する。高価な金属がもつ仕事関数を安価な金属の表面処理で実現することが可能となる。

## 6. 原論文情報

"A Triphosphasumanene Trisulfide: High Out-of-Plane Anisotropy and Janus-type  $\pi$ -Surfaces"

Shunsuke Furukawa, Yuki Suda, Junji Kobayashi, Takayuki Kawashima, Tomofumi Tada, Shintaro Fujii, Manabu Kiguchi, Masaichi Saito, *Journal of the American Chemical Society*, in press. DOI: 10.1021/jacs.6b12119

## 7. 参考文献

- (1) (a) Terentjevs, A.; Steele, M. P.; Blumenfeld, M. L.; Ilyas, N.; Kelly, L. L.; Fabiano, E.; Monti, O. L. A.; Sala, Della, F. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 21128–21138. (b) Gantz, J.; Placencia, D.; Giordano, A.; Marder, S. R.; Armstrong, N. R. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 1205–1216. (c) Lacher, S.; Matsuo, Y.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16997–17004.
- (2) (a) del Rey, B.; Keller, U.; Torres, T.; Rojo, G.; Agulló-López, F.; Nonell, S.; Martí, C.; Brasselet, S.; Ledoux, I.; Zyss, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12808–12817. (b) Fukagawa, H.; Yamane, H.; Kera, S.; Okudaira, K. K.; Ueno, N. *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 041302.
- (3) Li, X.; Zhu, Y.; Shao, J.; Wang, B.; Zhang, S.; Shao, Y.; Jin, X.; Yao, X.; Fang, R.; Shao, X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 535–538.

## 8. 用語解説

$\pi$  共役分子: 主に炭素-炭素二重結合が集まった分子群のこと。

双極子モーメント: 2つの離れた正電荷と負電荷がつくる電気的な偏りを表すベクトル。

仕事関数: 物質表面から1個の電子を取り出すのに必要な最小エネルギーのこと。

—問い合わせ先—

埼玉大学理工学研究科

担当教員 古川俊輔

TEL 048-858-3385 / FAX 048-858-9029

e-mail: furukawa@mail.saitama-u.ac.jp