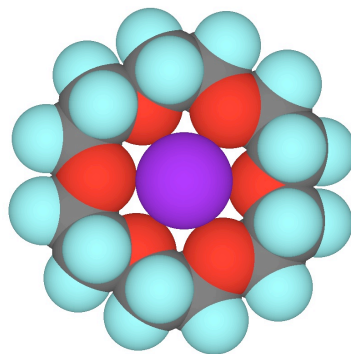


分子のかたちと集合： 分子から超分子へ

私たちの身の回りは、分子(有機化合物)で溢れています。様々な分子たちが私たちの生活に役立っています。私たち体も分子からできています。

分子は2次元・3次元的なかたち(構造)をもって、その個性を発揮します。また、分子は弱い力で集まったとき、新たな性質を発揮する場合があります。この講演では、分子がかたちをつくる仕組みと、分子が集合する仕組みと、分子の集合体(超分子)について紹介します。



サイエンスカフェ 2009年8月20日

静岡大学理学部化学科 小林健二

有機化学

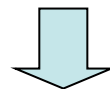
2つの原子が最外殻電子を1つずつ共有し合う結合を**共有結合**といい、**共有結合から成る分子を有機化合物**という。

現代社会のいたるところで有機化合物が用いられている。例えば、**医薬品や食品や衣料・プラスチック・液晶などの素材**などが挙げられる。また、**生命体は、有機化合物が集まって構成**されている。これら**有機化合物を取り扱うのが有機化学**である。

有機化学は、化合物の構造と反応の両面から体系化されている。

有機化合物の**立体構造**を理解すると、**分子が情報を持っている**ことがわかる。

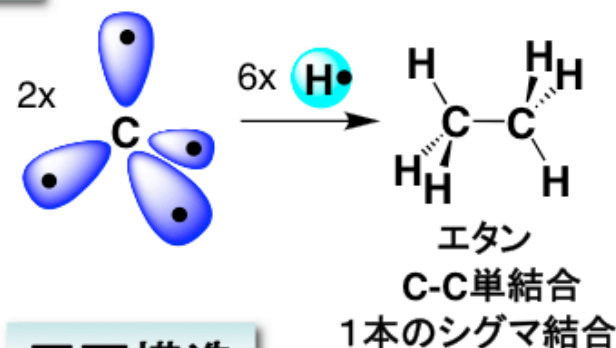
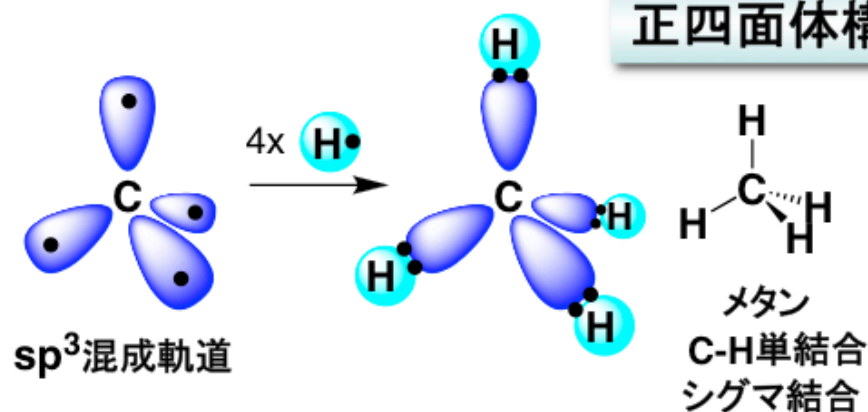
分子はどうして、かたち(立体構造)をもつのか



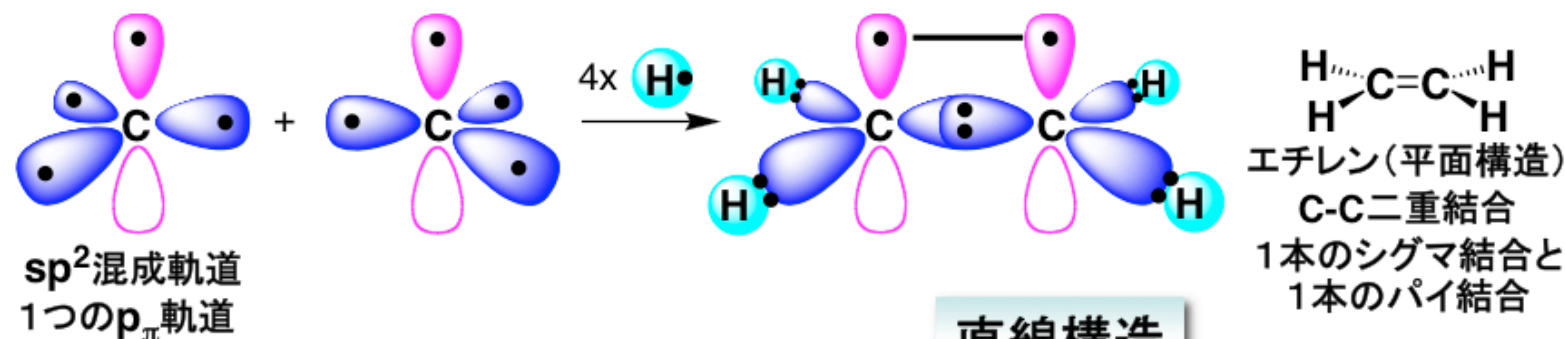
共有結合をつくる元素の混成軌道によって決まる

分子のかたち(立体構造)

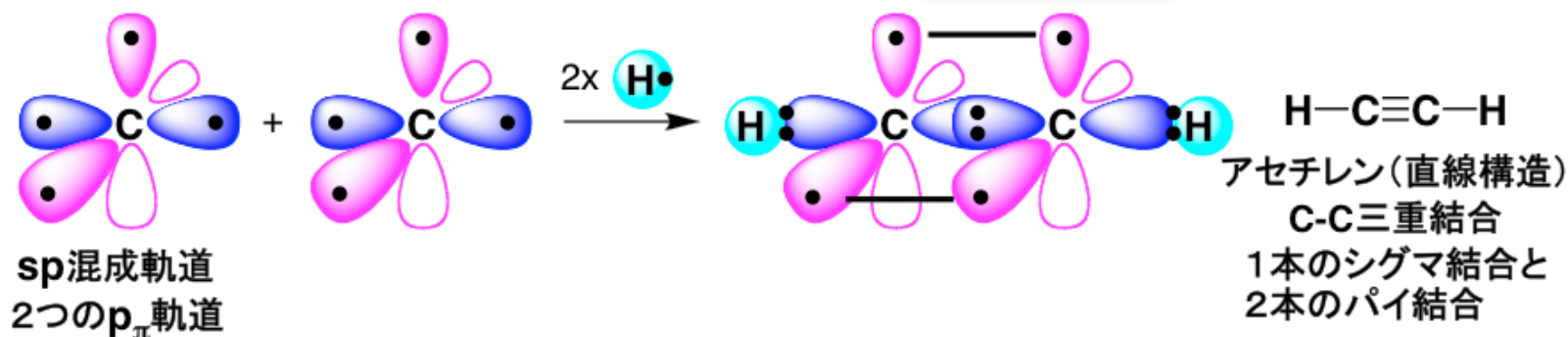
正四面体構造



平面構造



直線構造



超分子化学 (分子集合体化学)

- これまでの有機化学は単独の分子の性質に注目
- 分子が複数あるいは集団として振る舞ったとき、個々の分子では見られない新たな性質や機能が発現する可能性がある。生体はまさに分子の集合体

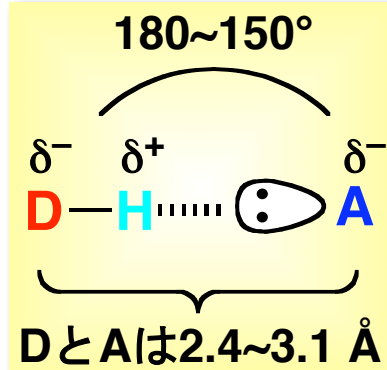


- 分子の集合組織化を制御することを目的とした学問を超分子化学あるいは分子集合体化学という
- 超分子化学(分子集合体化学)とは、複数あるいは集団の分子が弱い力、即ち、分子間相互作用で会合し、その化学・物理特性は分子集合系全体で独自の新しい特性を持つもの、と定義される。
- 超分子化学はナノテクノロジーに必須の分野

分子間相互作用の代表例：水素結合

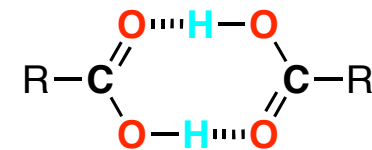
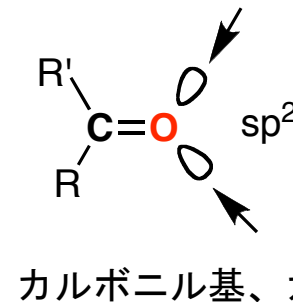
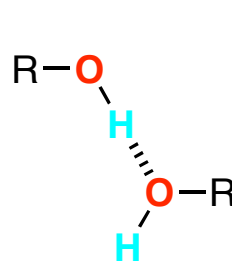
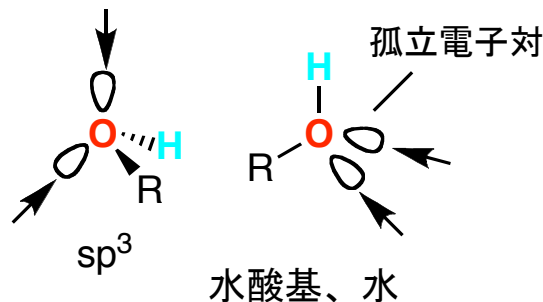
電気陰性度の高いD原子とA原子(O, N 原子 etc)の間に水素原子が介在して起きる引力を水素結合という。本質的には静電相互作用と同じであるが、**高い相補性と方向性**をもつことが水素結合の特徴。

D-Hを水素結合供与体
(分極していること)



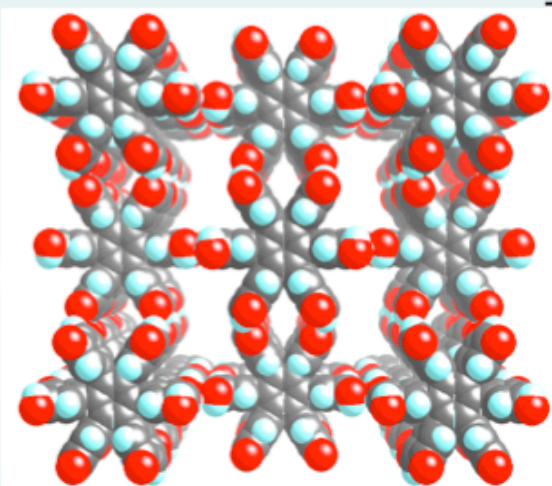
A:を水素結合受容体
(孤立電子対をもつこと)

・ 相補性 ・ 方向性(角度, 距離依存性) ・ 弱い結合力 0.5~3 kcal/mol



van der Waals相互作用、静電相互作用、 π - π スタッキング
双極子相互作用、疎水性相互作用、配位結合 も重要

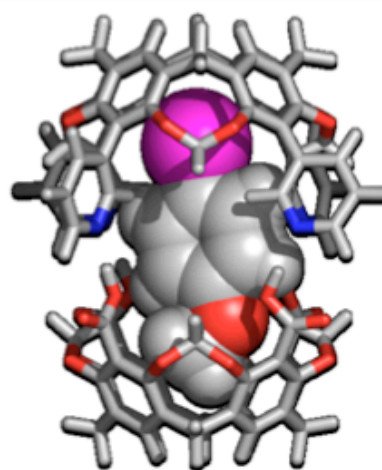
分子自己集合 ・ ナノ空間 ・ 分子配列制御



水素結合



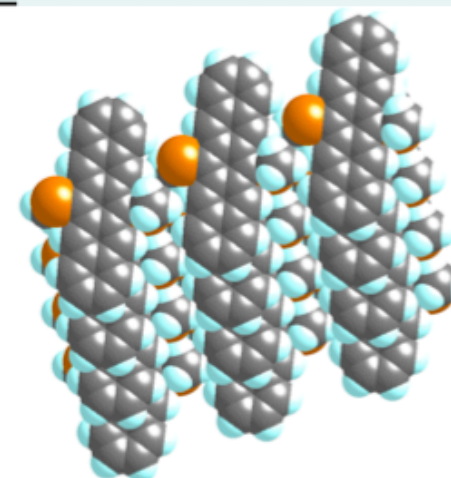
有機ゼオライト



分子間相互作用



超分子カプセル



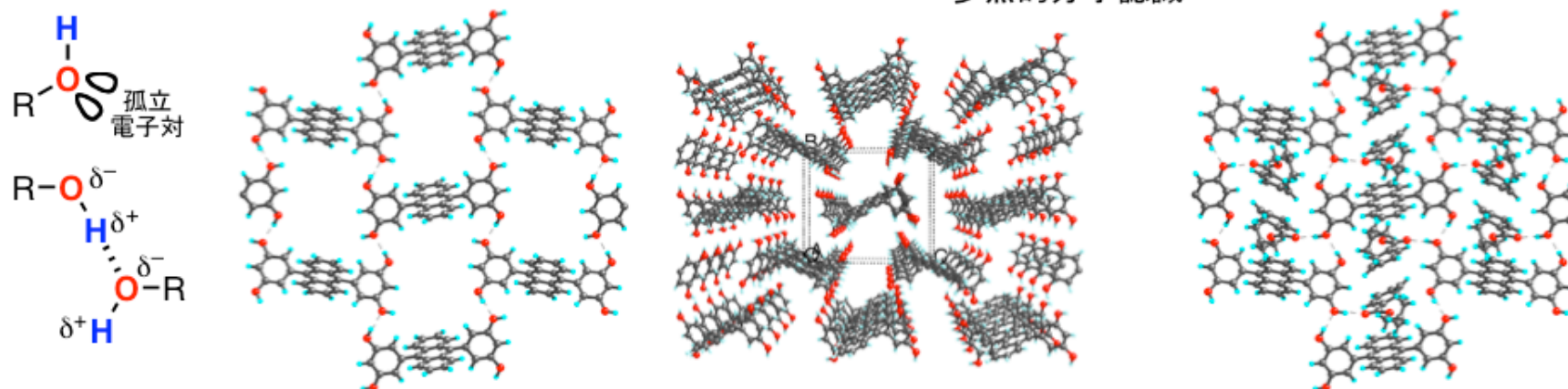
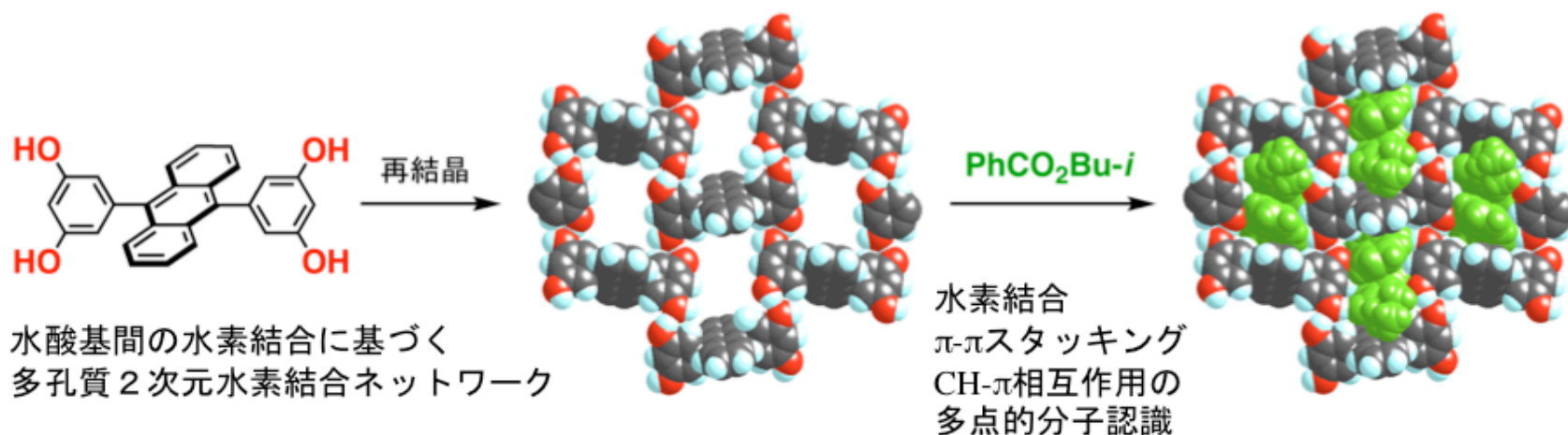
ヘテロ原子間相互作用



拡張パイ共役分子の
分子配列制御

有機ゼオライトとしての9,10-ビス(レゾルシノール)アントラセン

有機ゼオライト (物質分離剤・有機触媒) として働く



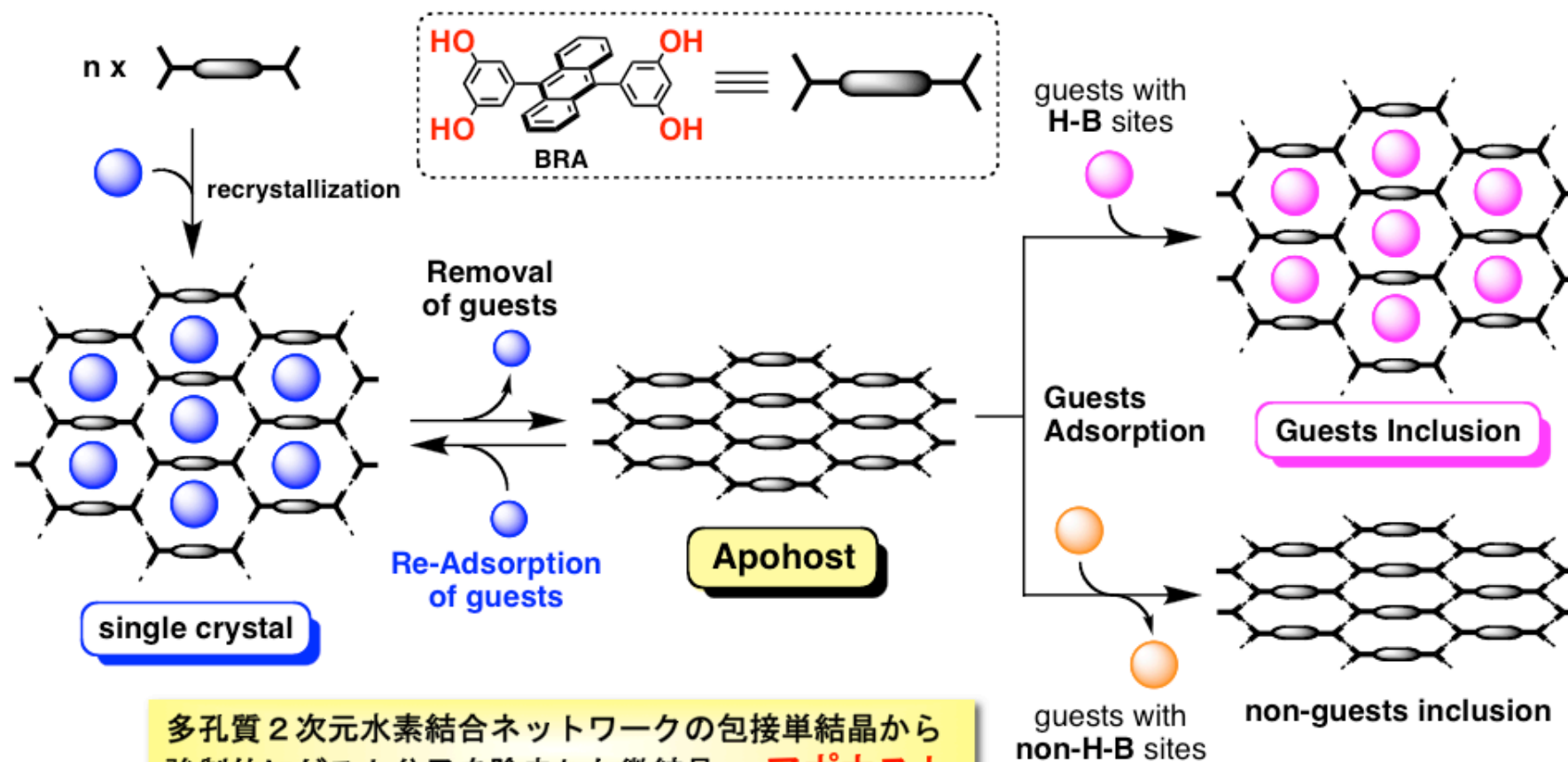
Y. Aoyama and K. Kobayashi et al.

Tetrahedron Lett. **1993**, 34, 7929; *Supramolecular Chem.* **1995**, 4, 229; *JACS* **1995**, 117, 8341; *Tetrahedron* **1995**, 51, 343; *JACS* **1996**, 118, 5562; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, 70, 3075; *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 417.

K. Kobayashi et al.

Angew. Chem. Int. Ed. **1999**, 38, 3483; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 3035; *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 749.

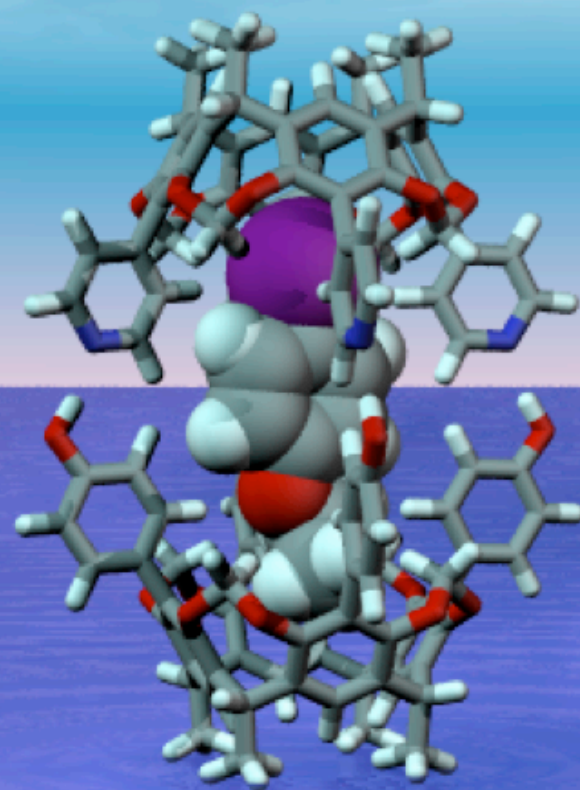
アポホスト



多孔質 2 次元水素結合ネットワークの包接単結晶から強制的にゲスト分子を除去した微結晶 → **アポホスト**

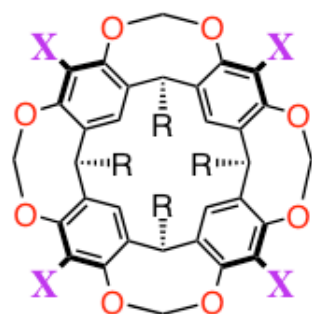
- ・ ゲストを除去すると多孔性を維持できずキャビティーは潰れてしまう、しかし、
- ・ ある程度の水素結合ネットワークを維持していてアモルファス状態ではない
- ・ 除去したゲストをアポホストに曝すと、多孔質 2 次元水素結合ネットワークを復元
化学量論的にゲストを再包接して、単結晶性を回復
- ・ サイズが適合し水素結合部位をもつゲストであれば、アポホストは
多孔質 2 次元水素結合ネットワークを復元し、化学量論的にゲストを包接する

水素結合の
柔軟性
↓
水素結合性
有機結晶は
生き物

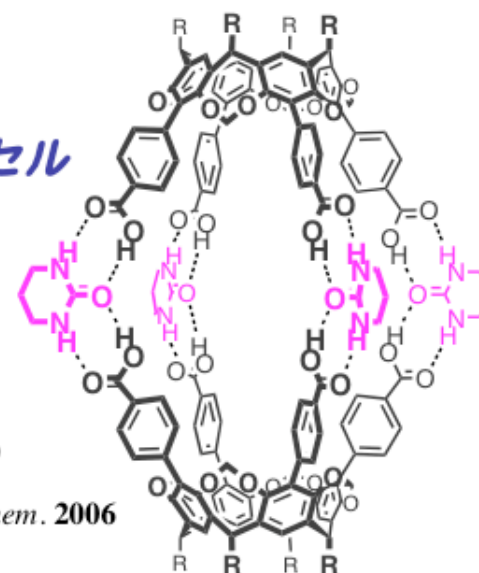
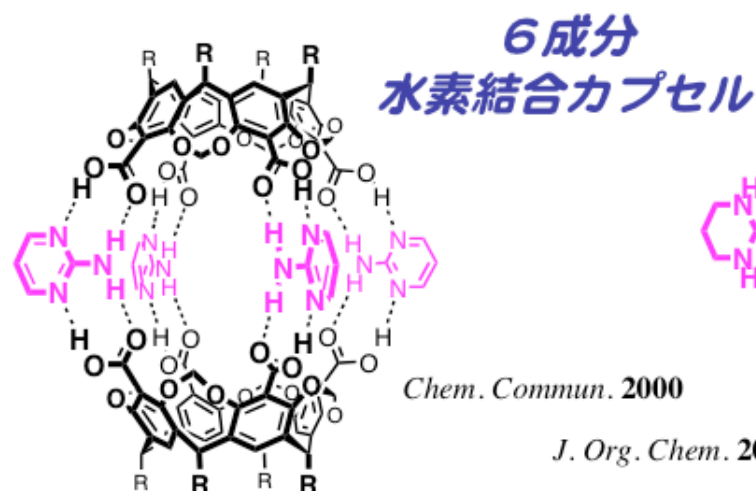


分子集合カプセル

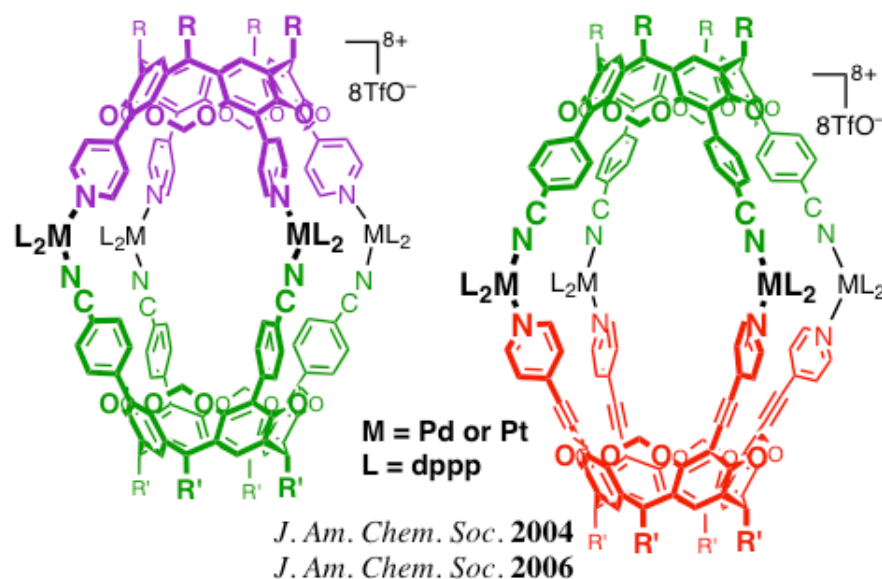
小林研の分子集合キャビタンドカプセル



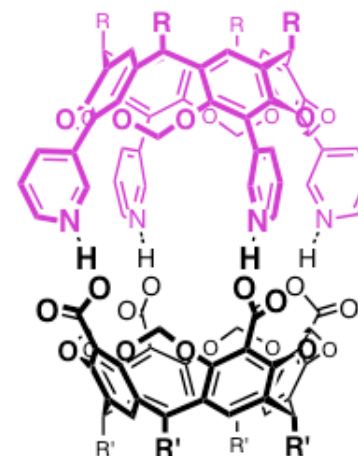
キャビタンド



非対称な6成分配位結合カプセル

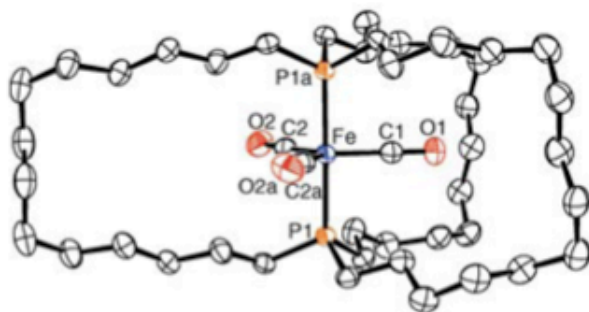
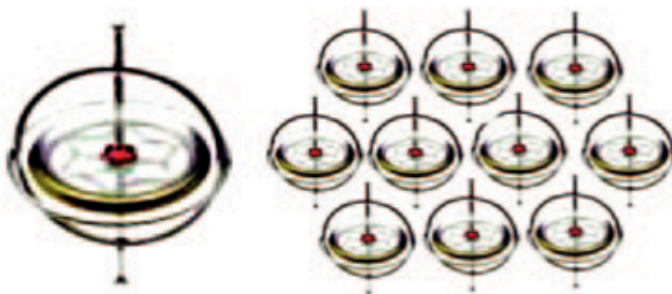


非対称な水素結合カプセル



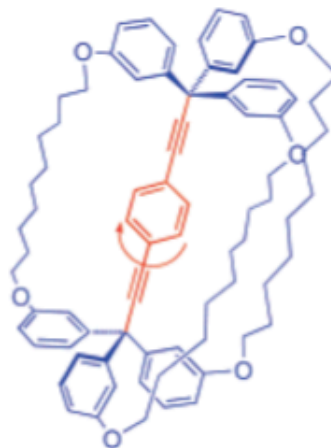
J. Am. Chem. Soc. 2003
Chem. Eur. J. 2005

分子ジャイロスコープ



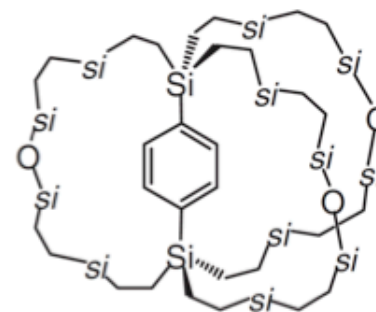
J. A. Gladysz et al.

Angew. Chem. Int. Ed. **2004**, 43, 5537.



M. A. Garcia-Garibay et al.

Org. Lett. **2007**, 9, 3559.



W. Setaka et al.

Chem. Lett. **2007**, 36, 1076.

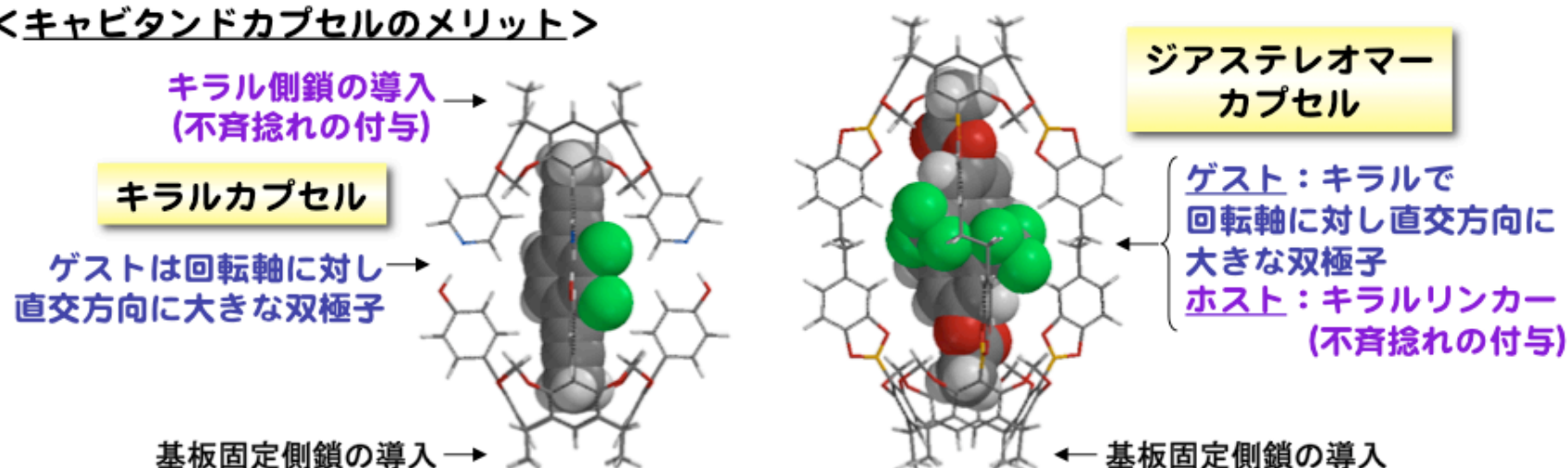
回転子(Rotator)とそれを覆い保護する固定子(Stator)から成る。
基板上に集合させ、大きな双極子をもつ回転子を一方向に回転制御できれば
大きな誘電異方性を発現し分子デバイスへの応用が期待される。

超分子ジャイロスコープ

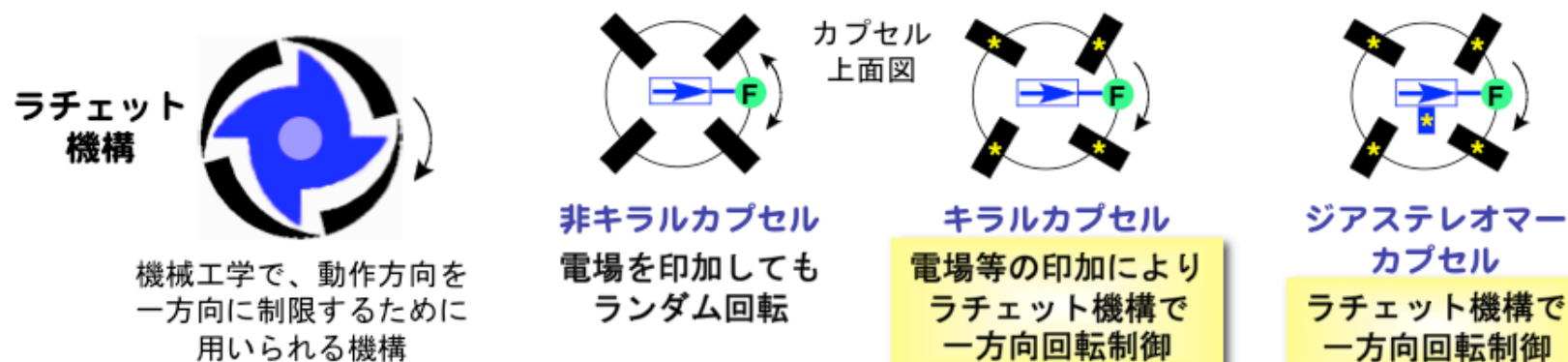
<ゲスト包接分子集合カプセル (超分子戦略) のメリット>

- 1) 分子集合カプセルを固定子、包接ゲストを回転子に用いるため、熱力学平衡に基づく分子自己集合によって、瞬時かつ定量的に一挙に分子ジャイロスコープを構築できる。
- 2) 回転子(ゲスト)を容易に交換できるため、系統的な研究を迅速に行える。

<キャビタンドカプセルのメリット>

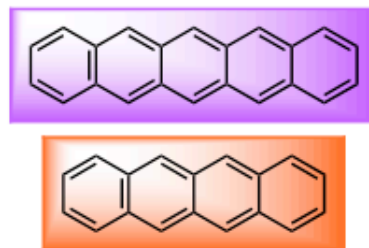
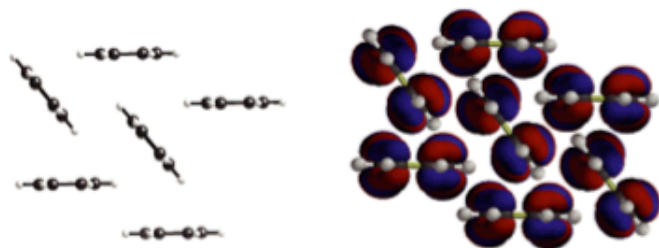


回転子の一方向回転制御を実現するラチェット機構を生み出すのに好都合



アセンの分子配列制御：有機電界効果トランジスタへ展開

- Promising Candidate for Organic Field-Effect Transistors (OFETs)
- However, Herringbone Packing Arrangement with Minimal π -Stacking

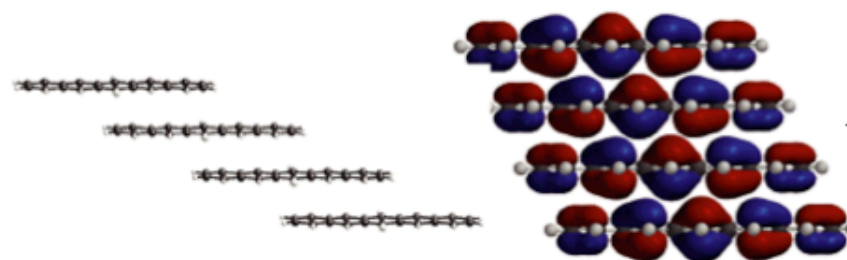


Source (Au)	Semi-Conductor	Drain (Au)
Gate Insulator (SiO ₂)		
Gate Electrode (Si)		

ゲートに電圧をかけたときのみ
有機半導体に電気が流れる



*Cofacial π -Stacking (Face-to-Face π - π Stacking) Arrangement of Acenes
Can Be Controlled ??*



Good Overlapping
of π -Orbitals

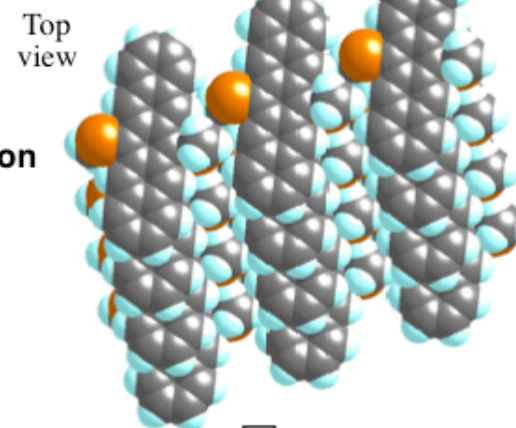
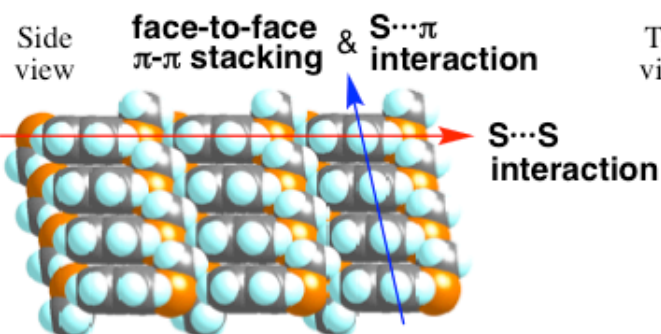
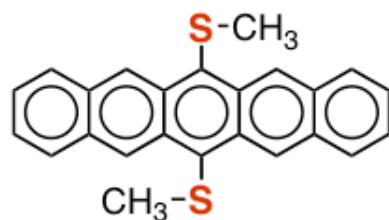


*Greater Charge-Carrier Transport Efficiency:
High Performance OFETs*

ビス(メチルチオ)アセン

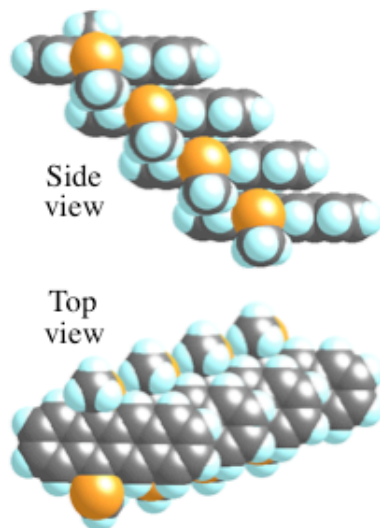
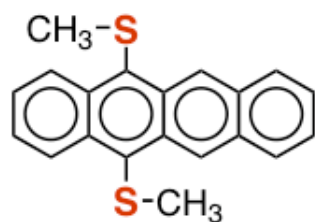
S...S & S...C π 相互作用によるアセン環のCofacial π - π スタッキング制御

ビス(メチルチオ)ペンタセン



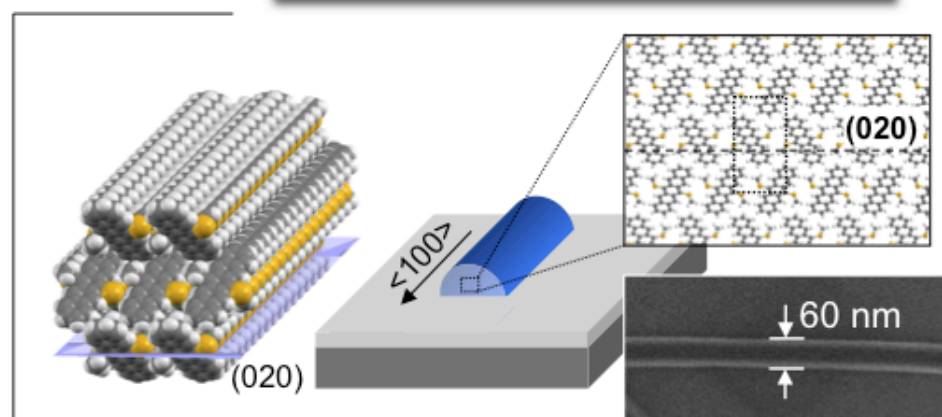
K. Kobayashi et al. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 6666; *Org. Lett.* **2006**, 8, 2385 and manuscript in preparation.

ビス(メチルチオ)テトラセン



Manuscript in preparation.

分子ナノワイヤートランジスタ



H. Wakayama and K. Kobayashi et al. *Nano Lett.* **2008**, 8, 3273.