

## 帯状ポリジアセチレン単一層(*atomic sash*)の相転移 —幾何・電子構造の変化—

(東京農工大院工<sup>1</sup>、京大福井謙一記念研究センター<sup>2</sup>、産総研<sup>3</sup>、北大院理<sup>4</sup>、分子研<sup>5</sup>)

○ 栖原 正典<sup>1</sup>、遠藤 理<sup>1</sup>、尾崎 弘行<sup>1</sup>、石田 俊正<sup>2</sup>、片桐 秀樹<sup>3</sup>、江川 徹<sup>4</sup>、河東田 道夫<sup>5</sup>

**【序】** グラファイトの劈開面に形成した 17,19-hexatriacontadiyne の蒸着単分子層を冷却して紫外線を照射すると、帯状巨大分子の単一層 (*atomic sash* (AS)) が生成する[1]。STM 観察の結果[2]によれば、図 1 (b) のような all *trans* 配座のアルキル鎖の炭素とポリジアセチレン (PD) 鎖が同一平面に保持された ”有機単原子層” (AS-II) が生ずる前に、PD 鎖の  $sp^2$  炭素 ( $C_2$ ) とアルキル鎖の  $\alpha$  位メチレン炭素 ( $C_\alpha$ ) の間および  $C_\beta$ – $C_\gamma$  間が捻れ、基板と接する  $\beta$  位以遠のアルキル鎖の zigzag 面よりも PD 鎖と  $C_\alpha$  が高い位置に保持された構造 AS-I (図 1(a)) が生成する。この構造変化の研究に資するため、AS-I から AS-II への変化に伴って起こる幾何・電子構造の変化の傾向を調べた。

**【計算】** (1) PD 鎖と  $C_\alpha$  が成す平面と  $C_\beta$  以遠の zigzag 面が基板に対し平行な AS の構造を扱うために、二面角  $\phi$  ( $C_3C_2C_\alpha C_\beta$ ) と  $\phi'$  ( $C_\alpha C_\beta C_\gamma C_\delta$ ) を等しく保持した。 $\phi = \phi'$  を  $60^\circ$  から  $180^\circ$  まで  $10^\circ$  ごとに固定する制約のもとで、アルキル鎖の炭素数  $n$  が 2–6 までの AS に対して、BLYP/6-31G レベルで周期的境界条件 (PBC) を課して構造最適化を行った後、B3LYP/6-31G レベルでエネルギーを算出した。

(2) (1) で得たエネルギーの  $\phi$  依存性からアルキル鎖の内部構造に起因する部分を抽出するために、(1) で得た各  $\phi$  の値に対する AS ( $n = 6$ ) の最適化構造に対して、その  $C_2$ – $C_\alpha$  結合を切断して PD 鎖を取り去り、 $C_\alpha$  に水素付加したヘキサン配列に対して、1 分子計算と元の AS の PBC を課した計算を行った。一方、隣接アルキル鎖間に作用する反発的な相互作用の大きさを見積もるため、 $\phi = 80^\circ$ 、 $120^\circ$ 、 $180^\circ$  について、PBC として用いた並進ベクトル  $\nu$  の長さを変えてエネルギー変化を求めた。

(3) 基板との相互作用の差を調べるために、17 個  $\times$  17 個のベンゼン環からなるグラファイトの単一層に BLYP/6-31G レベルでの最適化構造から作成した AS 5 量体 ( $n = 6 - 8$ 、 $\phi (= \phi') = 60^\circ - 180^\circ$ ) をアルキル鎖がグラファイトの *a* 軸に平行になるよう載せた系に対して、グラファイト炭素の座標と AS の  $\phi$  を (1) と同様に固定する条件を課して MM2 力場を用いた構造最適化およびエネルギー計算を行い、AS とグラファイト間に作用する相互作用を見積もった。

**【結果と考察】** (1) の結果を図 2 に示す。 $n \geq 4$  では  $\phi = 80^\circ$  が AS-II ( $\phi = 180^\circ$ ) とほぼ等エネルギーの局所安定構造であることから、AS-I は  $\phi = 80^\circ$  に近い構造をとることが示唆される。一方、

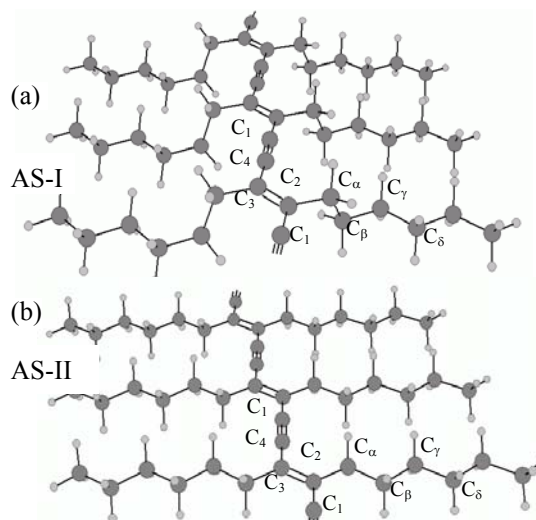


図1. アルキル鎖の炭素数 ( $n$ ) が 6 の *atomic sash* (AS) - I (a) と AS - II (b)。

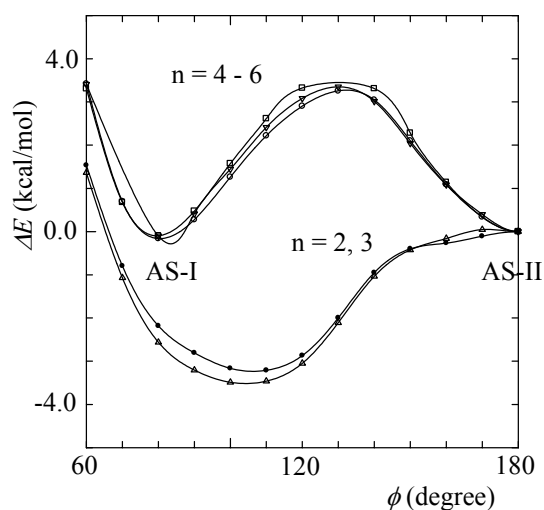


図2 AS ( $n = 2 - 6$ ) のエネルギーの  $\phi$  依存性。 $\phi = 180^\circ$  の場合 (AS-II) との差で示した。●:  $n=2$ 、△:  $n=3$ 、□:  $n=4$ 、○:  $n=5$ 、▽:  $n=6$ 。

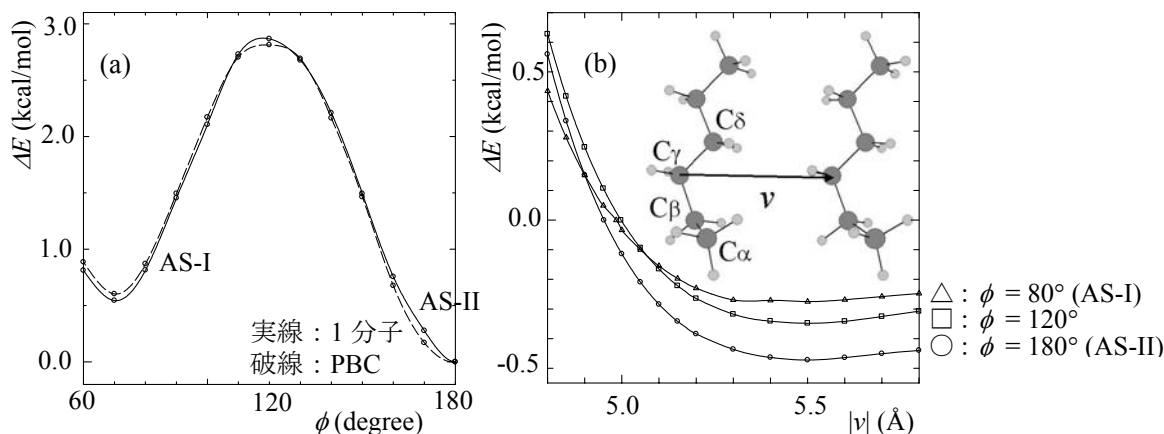


図3 (a) AS ( $n=6$ ) のアルキル鎖から切り取ったヘキサン配列のエネルギーの  $\phi$  依存性。  $\phi = 180^\circ$  (AS-II) に対する値との差で示した。実線: 1分子計算、破線: ASの並進ベクトル ( $v$ ) を PBC として課した計算。  $|v| = 4.95$  Å ( $0^\circ$ )、 $5.00$  Å ( $80^\circ$ )、 $4.98$  Å ( $80^\circ$ )。  
 (b)  $\phi = 80^\circ$ 、 $120^\circ$ 、 $180^\circ$  の AS ( $n=6$ ) のエネルギーの  $|v|$  依存性を (a) の計算値との差で示した。いずれも  $|v| = 5.5$  Å で極小となり、その絶対値が AS の隣接アルキル鎖間に作用する反発を表す。

$n = 2, 3$  では  $\phi = 100^\circ$  でエネルギー極小となり、この構造は AS-II より安定である。この違いは、次のように説明できると考えた。 $n = 2, 3$  の場合、AS-I から AS-II に向かうと  $C_1 C_2 C_\alpha C_\beta$  が *eclipsed* 配置に近づくため、系が不安定化する。 $n \geq 4$  の場合はこの要因に加えて、AS-I から AS-II に向かうと  $C_\alpha C_\beta C_\gamma C_\delta$  が *gauche* に近い配置から *anti* になることによる立体反発の低減があり、両者のトレードオフの結果、AS-I と AS-II のエネルギーが同程度となる。

(2) の結果を図3に示す。(a) では1分子計算でも PBC を課してもエネルギー変化の  $\phi$  依存性に本質的な違いは見られない。AS-I と AS-II のエネルギー差 ( $0.8$  kcal/mol  $\times 2$  (PD の両側) =  $1.6$  kcal/mol) よりも図2の  $\phi = 80^\circ$  における  $n = 2, 3$  と  $n \geq 4$  のエネルギー差 ( $n = 2$ :  $2.2$  kcal/mol,  $n = 3$ :  $2.6$  kcal/mol) の方が大きいので、後者には、上記の立体配座の不安定化に加えて、PD 鎖の  $\pi$  電子系とアルキル鎖の擬  $\pi$  電子系の混合に由来する安定化が AS-II よりも AS-I で小さいことが寄与している可能性がある。図3 (b) に示された AS-I と AS-II の隣接アルキル鎖間に作用する反発的な相互作用の差は  $0.2$  kcal/mol  $\times 2 = 0.4$  kcal/mol である。図3 (a) から予想されたように、この値が両 AS 構造の安定性の相違に及ぼす影響は大きくない。

図4に (3) の結果を示す。 $n$  に依らず AS-II が最安定で、AS-I とのエネルギー差は単位ユニット当たり  $3.5$  kcal/mol でほぼ一定である。これは、AS のアルキル鎖と基板の相対的位置関係が同じ場合、AS-I、AS-II と基板との相互作用の差は PD 鎖 ( $+C_\alpha$  メチレン) と基板間の相互作用の違いに由来すること示す。この計算結果から予想される基板上での AS-II の安定性にもかかわらず、実際の系では反応初期または低温で AS-I が生ずるのは、モノマー単分子層における分子配向・充填、基板との相対的位置関係では AS-II よりも AS-I を生成するための障壁の方が小さいためと考えられる。また、(3)でのエネルギー差は(1)と(2)で示された  $n \geq 4$  の AS の内部構造由来のエネルギー差より大きいことから、AS-I から AS-II への変化における基板との相互作用の重要性が示唆される。

文献

- [1] H. Ozaki, T. Funaki, Y. Mazaki, S. Masuda, Y. Harada, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5596 (1995).  
 [2] O. Endo, H. Ootsubo, N. Toda, M. Suhara, H. Ozaki, Y. Mazaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 9894 (2004).

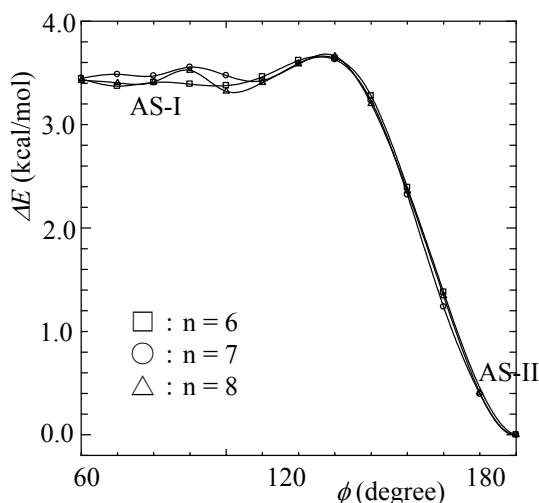


図4 AS ( $n=6-8$ ) 5量体とグラファイト間に作用する単位ユニット当たりの相互作用の  $\phi$  依存性。  $\phi = 180^\circ$  (AS-II) に対する値との差で示した。