

## 研究課題別評価

1 研究課題名: 両親媒性ディスク状化合物の自己組織化とナノデバイスへの応用

2 研究者氏名: 木村 睦

3 研究の狙い:

ディスク状化合物は、分子間の $\pi$ - $\pi$ 相互作用によりスタッキングしたカラム状組織体を形成する。このカラム内では、電子・ホールがカラム軸に沿って輸送されることが報告されており、カラムの成長を自在に行うことができれば新規なナノスケールのワイヤー・ケーブルとして機能すると考えられている。そこで、本研究ではディスク状化合物の自己組織化を利用した垂直配向有機・無機複合膜の構築について研究を行う。具体的には、金属フタロシアニン錯体・金属ポルフィリン錯体・トリフェニレン・コロネンなどの大きさの異なるディスク状化合物が自己組織化したカラム状組織体を固体基盤上で垂直配向させ、これをテンプレートとした有機・無機複合膜の調製を目標とする。

4 研究成果:

(1) ディスク状化合物の自己組織化によるカラム状組織体の形成

ポルフィリンやフタロシアニン錯体の自己組織化によるナノ組織体の構築について研究を行った。これらのディスク状化合物は、化合物間の強い $\pi$ - $\pi$ 相互作用によって自発的にカラム状組織体となる。この自己組織化過程に別の非共有結合を導入することにより、これまでにない組織体形成が可能になると考えた。この考えに基づき4種の新規なディスク状化合物を合成し、自己組織体構造について検討を行った。

- 1) 金属ポルフィリン錯体の周辺に剛直な dendrimer を導入し、フラーレンとの相互作用による組織体構造の変化について検討を行った。長鎖アルキル基を持つポルフィリン dendrimer は、液晶性を示し XRD 測定より  $Col_h$  相であることがわかった。これに対しフラーレンを混合すると液晶相が大きく変わり、フラーレンとの超分子錯体形成によって一次元カラム組織が安定化することがわかった。
- 2) フタロシアニン錯体に水素結合部位を導入し溶液内および固体内での自己組織体構造の変化について検討を加えた。ジオール部位を持つ非対称性フタロシアニン錯体を合成したところ、溶液内で安定なダイマー構造を取ることがわかった。さらに、固体内でもこのダイマー構造が積み重なったラメラ構造となることがわかった。さらに、熱によって分子間水素結合を切断することにより  $Col_h$  構造に変化したことから、水素結合の有無によって組織体構造が変化できる材料であることを明らかにした。
- 3) 先にオリゴエチレングリコール側鎖を持つ金属フタロシアニン錯体の形成するカラム状組織体を鋳型とした有機・無機複合体の調製について報告した。そこで、このディスク状化合物を共有結合で連結した両親媒性ロッド状化合物を鋳型とした有機・無機複合体の調製を行った。両親媒性シリコンフタロシアニン錯体の重合により重合度 20 量体程度のロッド状化合物を合成した。このロッド状化合物を鋳型として有機・無機複合体を調製したところ、得られた複合体内には電子輸送能を持つロッド状化合物を高密度で含み、ロッド状化合物同士が一次元状に並んだワイヤーの単離に成功した。
- 4) 液晶性フタロシアニン錯体に重合開始点を導入し、この開始点から原子移動ラジカル重合によって高分子鎖を導入した。親水性の側鎖を持つモノマーを用いディスクへの高分子鎖の導入を行ったところ、アルコール中において物理ゲルを形成することを見いだした。この物理ゲルは、末端のフタロシアニン錯体の結晶-液晶転移点を境にゲルからゾルへの変化が起こり、ゲル-ゾル転移は可逆的であった。この物理ゲルの AFM および TEM 観察から、直径数 nm 長さ数  $\mu$ m のナノファイバーが三次元的に絡み合った構造であることがわかった。これらの

ナノファイバー内にはディスク状化合物が一次元状にスタッキングしていることがわかった。以上の結果より、ポルフィリン-フラレンとの相互作用・側鎖間の水素結合・両親媒性ディスク間の共有結合によるロッド化・親水性高分子の導入によってディスク状化合物の組織化の制御に成功した。合成した分子間に生じる非共有結合を利用することによって、大きさが数ナノメートルのディスク状化合物をナノメートルサイズの構造に組織化させることが可能となった。多種の非共有結合を利用することによって、伝導性にとって重要な一次元カラム組織内のディスク間距離の制御をもたらすと同時に、ワイヤー・ケーブルとなるカラム間の組織化の制御も可能となった。

## (2)自己組織体を鋳型とした有機・無機複合体の調製

トリフェニレン・ヘキサベンゾコロネン・フタロシアニンを中心に持つディスク状化合物、配位子を持つ両親媒性ブロック共重合体、チオール基を持つオイルゲル化剤の形成する自己組織体を鋳型とした有機・無機複合体の調製を行った。両親媒性側鎖もしくは無機モノマーを直接結合させたディスク状化合物を合成し、有機・無機複合体の調製を行った。両親媒性側鎖を持つ場合には、ディスク状化合物の自己組織体周辺への無機成分の濃縮によって有機・無機複合体が形成された。これに対し、重合可能な無機成分を持つ場合、側鎖の重合によって側鎖部分が重合し有機・無機複合体が得られた。どちらの場合にも、重合条件によって複合体構造が変化した。配位子を持つブロック共重合体を鋳型とした場合には、ブロック共重合体の分子量によって得られる有機・無機複合体の構造が変化することがわかった。また、配位子をブロック共重合体の両末端に導入したことによって有機・無機複合体内において超分子高分子が形成した。チオール基を導入したオイルゲル化剤を用い金ナノ粒子の集積化を行った。オイルゲル化剤の形成するナノファイバーに金ナノ粒子が結合し三次元編目状の金ナノ粒子組織体が形成した。以上のことから、ホール輸送能を持つディスク状化合物の一次元カラム・酸化還元活性な金属錯体・金ナノ粒子を含む有機・無機複合体の調製に成功した。

以上の結果より、無機成分を有機物の形成する超分子組織体周辺に濃縮させることにより、超分子構造の固定化および無機物の配列化が可能となった。

## (3)基盤上での有機・無機複合体薄膜の調製と基盤上での配向制御

両親媒性ディスク状化合物を鋳型とした有機・無機複合体薄膜を固体基板上で調製した。また、得られる薄膜内でのカラム状組織体の配向制御についても検討を行った。鋳型となる有機物の構造・無機モノマーの側鎖・重合速度などの条件を変え、ガラス基板上での薄膜調製を行った。基板に対しカラム状組織体が平行に配列している場合とある程度基板に対し垂直に配列している薄膜を得ることができた。

## 5 自己評価:

本さきがけ研究により、ディスク状化合物のボトムアップ手法によって大きさや形の異なる新規なカラム状組織体およびそれらを含む有機・無機複合体の調製を行った。分子間の相互作用を合成的にコントロールすることにより、多様な組織構造へと変化しさらに組織構造を無機物のコーティングにより固定化することができた。電子・ホール輸送能を持つカラム状組織体と無機物との融合は、ボトムアップ手法によるナノデバイス内のナノケーブルへの応用展開が可能であることを示すことができた。しかしながら、基板上での配向および得られた材料の評価については期間内で明確な結果を残すことができなかつた。特に得られた材料のホール輸送および I-V 特性などを試みたが、残念ながら再現性のある結果を得るに至らなかつた。今後、共同研究などを通じ得られた材料の評価を進めたい。

結果のうち、フラレンを含むポルフィリン dendrimer 液晶については、アメリカ化学会のホームページで "Heart Cut Airtile" として紹介され、さらに金粒子のナノファイバーについては Advanced Materials の表紙として採用された。

## 6 研究総括の見解:

木村睦研究員は、ディスク状化合物をカラム状に組織化し、無機コーティングして、安定化することに成功しており、アメリカ化学会などで関心を集めている成果を挙げたことは評価に値する。このカラムを基板上に垂直配向させるまでには至らなかったが、応用上重要な技術であり、今後の発展を期待したい。

#### 7 主な論文等:

- 1) Kimura, M., Sato, Y., Ohta, K., Hanabusa, K., Shirai, H., Kobayashi, N.  
Self-Organization of Supramolecular Complex Composed of Rigid Dendritic Porphyrin and Fullerene  
*J. Am. Chem. Soc.*, 124, 5274-5275 (2002)
  - 2) Kimura, M., Narikawa, H., Ohta, K., Hanabusa, K., Shirai, H., Kobayashi, N.  
Star-shaped Stilbenoid Phthalocyanines  
*Chem. Mater.* 14, 2711-2717 (2002)
  - 3) Kimura, M., Ueki, H., Ohta, K., Hanabusa, K., Shirai, H., Kobayashi, N.  
Aggregation Behavior of Amphiphilic Phthalocyanine Block Copolymers  
*Langmuir*, 20, 7683-7687 (2002)
  - 4) Kimura, M., Kuroda, T., Ohta, K., Hanabusa, K., Shirai, H., Kobayashi, N.  
Self-Organization of Hydrogen-Bonded Optically Active Phthalocyanine Dimers  
*Langmuir*, 19, 4825-4830 (2003)
  - 5) Kimura, M., Sakaguchi, A., Ohta, K., Hanabusa, K., Shirai, H., Kobayashi, N.  
Selective Ligation to Sterically Isolated Metallophthalocyanines  
*Inorg. Chem.*, 42, 2821-2823 (2003)
  - 6) Kimura, M., Wada, K., Y. Iwashima, Ohta, K., Hanabusa, K., Shirai, H., Kobayashi, N.  
Preparation of Organic-Inorganic Hybrids containing Rod-like Phthalocyanine Polymers  
*Chem. Commun.*, 2003, 2504-2505
  - 7) Kimura, M., Kobayashi, S., Kuroda, T., Hanabusa, K., Shirai, H.  
Assembly of Gold Nanoparticles into Fibrous Aggregates Using Thiol-Terminated Gelators  
*Adv. Mater.* 16, 335 (2004)
  - 8) Kimura, M., Ueki, H., Ohta, K., Hanabusa, K., Shirai, H., Kobayashi, N.,  
Nanoscale Fibrous Assemblies Made of Metallophthalocyanine-Terminated Amphiphilic Polymers  
*Chem. Eur. J.* in press (2004)
- 国際学会招待講演 三件、国内招待講演 七件