

木村 睦・白井汪芳

目的別テーマ：機能性分子を利用した分子認識・変換素子開発

研究テーマ

15-3-22 :

精密設計された機能性分子内のナノスペースを利用した分子認識・変換素子の開発

ABSTRACT

Self-organization of functional molecules into nanometer-sized ordered structures is an important process for the construction of molecular -based devices. Control of the self-organization process of nanoscopic materials such as nanofibers, nanoparticles, nanosheets, and nanodisks enables the tuning of macroscopic properties of electronic devices involving solar cells, electroluminescence devices, and field effect transistors. In this study, we studied on the formation of organic-inorganic nanofibers based on the self-organization process of amphiphilic compounds and the control of gold nanoparticle array by using liquid-crystalline property of organic ligands.

研究目的

オングストロームおよびナノメートルスケールの原子・分子の集積化（組織化）を用いることにより、飛躍的な集積化度を持つ機能デバイスの構築が可能であると考えられている。有機物は分子設計によって様々な形態および分子間の相互作用の調整が可能であり、これらの制御によって集積体の構造制御が可能である。本年度は、新規な両親媒性化合物による有機・無機ナノファイバーの調製および有機配位子の組織化による金属ナノ粒子の配列化について検討を行った。

一年間の研究内容と成果

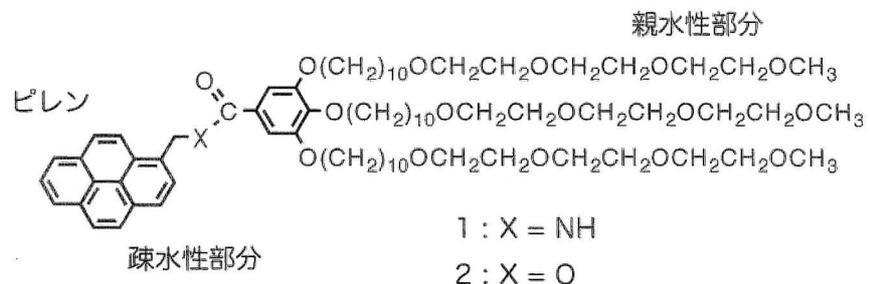
1. 両親媒性化合物の自己組織化による有機・無機ナノファイバー

同一分子内に親水基と疎水基を持つ両親媒性化合物は、水中において自己組織化し様々な形態の組織を形成する。本研究では親水基としてトリエチレングリコールおよび化合物の中心にピレンを持つ両親媒性化合物を合成し、水中における組織体形成について詳細に検討を行った。可視吸収スペクトルおよび蛍光スペクトル測定によって、組織体内でのピレン間の会合状態を反映したスペクトル解析が可能である。そこで、水を含む各種溶媒内にこの化合物を溶解させ、スペクトル測定を行った。アルコールやクロロホルム中ではピレン間の会合を示すスペクトルは得られないのに対し、アルコール溶液に水を少しずつ添加していくと可視吸収スペクトルでは吸収ピークのブロード化が蛍光スペクトルでは発光ピークのシフトが

みられた。また、興味深いことにアルコールと水の1:1混合溶媒中では溶媒全体がゲル化した。ゲル化は、分子の組織化によって繊維状の組織体が形成されていることを示す。そこで、蛍光顕微鏡観察を行ったところ繊維状の会合体形態を観察する

ことができた。これに対し、エステル結合で連結された両親媒性化合物は、同じ溶媒中において球状形態をとりゲル化はみられなかった。1カ所の結合形式の違いによって、分子の組織化に大きな違いが見られた。そこで、組織体の表面の親水基を利用して、組織体表面のシリカコーティングを行った。塩酸を触媒として、テトラエトキシシラン(TEOS)のゾルゲル重合を行ったところ、有機・無機ナノファイバーを得ることができた。TEM観察を行ったところ、1本の繊維直径は約3 nmであり、両親媒性化合物1二分子に相当する。さらに、シリカ膜の厚さは約0.5 nmであった。この観察から両親媒性化

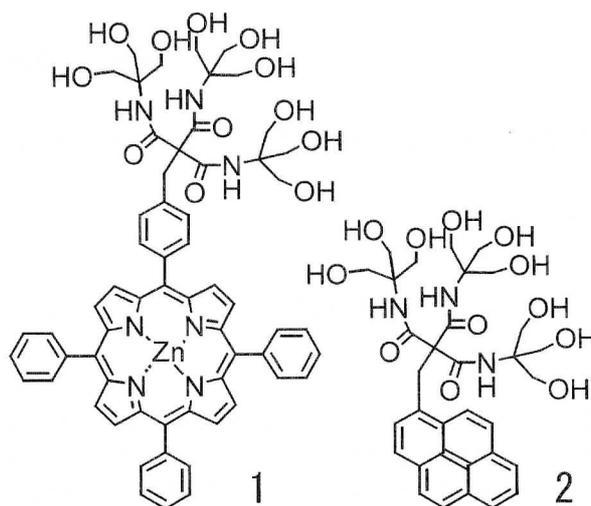
本研究で合成した両親媒性化合物 1, 2



化合物 1 はメタノールと水の混合溶媒中において疎水性であるピレン部位が一次元のカラム状にスタックし、繊維状会合体を形成することが明らかとなった。ナノファイバーの中には、均一な空間が存在しこの空間を利用した物質認識等の機能発現が可能であると考えている。

2. 両親媒性ディスク状化合物によるナノチューブ状組織体への自己組織化

ディスク状コアを有する物質は、ディスク状コアが分子間相互作用により自発的に種々の組織体を形成する。コア周辺に特定アルキル基を導入すると液晶性を示し、コアが重なるとそのカラム内では高速な電子・ホール輸送が可能である。このような自己組織体はソフトナノデバイスへの応用が期待されている。今回、ポルフィリン、ピレンなどのディスク状コアを有し、周りに親水性多分岐側鎖を持つ箒型分子を合成し、水中および薄膜中における自己組織化について分光学的測定により検討した。またピレンにおいては、その合成物と単層カーボンナノチューブ(SWNTs)との複合化についても検討を行った。



合成した化合物は9個の水酸基を一方に持ち、もう一方に疎水性のディスクを持つ両親媒性箒状化合物である。1 をメタノール中と水中での UV-vis スペクトル測定を行ったところ、水中ではポルフィリン特有の Soret 帯のレッドシフトおよびブロード化が見られた。この吸収スペクトルの変化は、水中におけるポルフィリン部位の集合化を示している。さらに、レッドシフトはポルフィリン同士が部分的に会合した場合に見られ、水中において亜鉛ポルフィリン錯体が J 会合体を形成していることがわかった。水中分散液の透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行ったところ、チューブ状組織体が見られた。ナノチューブの内径は平均 4.7nm、外壁長は約 1.5nm であり、外径はほぼ均一であることがわかった。このことから 1 がポルフィリン間の π - π スタッキングにより自己集合し、直径 7.9nm のポルフィリンナノチューブへと自発的に組織化することが明らかとなった。チューブ内のナノ空間およびチューブ表面は、新規な分子認識および分子変換場として機能することが期待でき、今後このポルフィリンナノチューブの触媒機能および分子捕捉能について研究を進める予定である。

2/SWNT 分散溶液の原子間力顕微鏡(AFM)観察を行ったところ、マイカ基板上に分散した SWNT が観察でき、その SWNT の高さは平均 2.9nm であることがわかった。さらに、TEM 観察を行ったところ、AFM と同様に SWNT と両親媒性化合物の複合体を観察することができた。ピレンを持つ両親媒性化合物はカーボンナノチューブの側面に非共有結合的に相互作用し、本来水中に安定に分散しないカーボンナノチューブを安定に分散できる分散剤として機能することが明らかとなった。

2. 光学活性側鎖を持つディスク状化合物の自己組織化によるヘリカルナノファイバーの形成

ディスクティック液晶材料の中でもディスクサイズの大きなヘキサベンゾコロネン(HBC)は、 π - π 相互作用が強く高配向の一次元カラムを形成するのでより高効率な電荷移動が期待されている。この HBC にあらかじめ化学的な修飾を施すことにより、それらの集合体に様々な機能を持たせることができると考えられている。そこで本研究では、HBC の会合による一次元らせんカラム構造の形成を期待し、光学活性な側鎖を導入した HBC を合成し、それらの自発的な組織体形成について検討した。

HBC のクロロホルム溶液中における UV スペクトル測定を行なったところ HBC に由来する 370 nm の吸収が観察された。また、クロロホルム-メタノール混合比を変化させた UV スペクトル測定を行ったところ、メタノールの増加によって会合体形成を示す 420 nm 付近の吸収の増加が見られた。さらに、蛍光スペクトル測定を行なったところ、会合体形成を示す蛍光波長のシフトが見られた。これよりこの二つのヘキサベンゾコロネンはクロロホルム-メタノール混合溶液中で会合状態を形成することがわかった。加熱 X 線回折測定から、双方共にディスクティックヘキサゴナル構造を形成することがわかった。光学活性側鎖を持つ HBC のフィルム状態における円偏光二色性(CD)測定を行なったところ、ヘキサベンゾコロネンの吸収域で CD 活性を示した。以上の結果から今回合成した HBC は一次元らせんカラムに自己組織化することがわかった。