

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

17 年度研究テーマ

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 fabrication of molecular-based nanodevices. Control of the self-organization process of nanoscopic materials such as nanofibers, nanotubes, nanoparticles, nanosheets, and nanodisks enables the tuning of macroscopic properties of these nanodevices such as solar cells, electroluminescence devices, and field effect transistors. In this study, we studied on the spontaneous formation of porphyrin nanotubes and helical nanofibers based on the self-organization process of amphiphilic porphyrin molecules and substituted hexabenzocoronenes.

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、新規な両親媒性ポルフィリン化合物の自己組織化によるナノチューブの形成および光学活性側鎖を持つディスク状化合物のスタッキングによるヘリカルナノファイバーの形成について検討を行った。

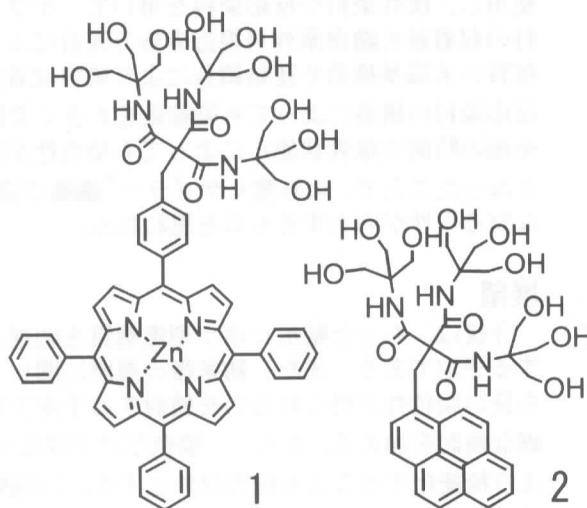
一年間の研究内容と成果

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・ホールの輸送が可能である。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。

ポルフィリンをクロロ化し、エステル化させコア内に亜鉛を導入後、2-Amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol と反応させることにより親水基を導入し、箒型の親水性多分岐側鎖をもつ化合物 **1** を得た。ピレンを持つ両親媒性化合物 **2** もポルフィリン同様に合成を行った。化合物の同定は、NMR および MALDI-TOF-MS によって行った。また、**2** に関しては SWNTs と水中にて超音波処理することによって、SWNT 分散液を調製した。

ピレンおよび亜鉛ポルフィリン錯体をコアにもつ 2 種の両親媒性化合物を合成した。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



イ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。

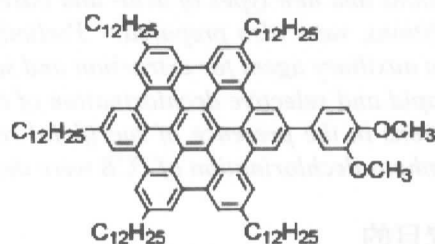
2. 光学活性側鎖を持つディスク状化合物の自己組織化によるヘリカルナノファイバーの形成

ディスコ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。

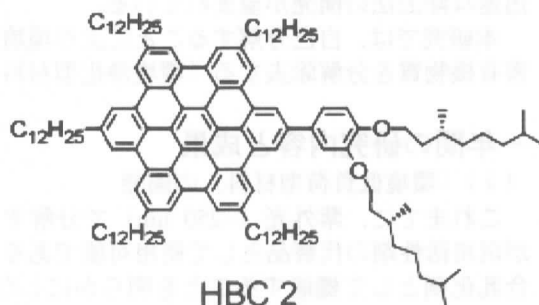
Sonogashira 反応で合成したジフェニルアセチレンと縮合反応で得られたシクロペンタジエノンを経由してジフェニルエーテル中で反応させ、ヘキサフェニルベンゼンを合成した。FeCl₃ を用いた分子内酸化反応によりヘキサベンゾコロネンにした後、2つのメトキシ基を有するフェニルボロン酸との Suzuki カップリングにより HBC 1 を合成した。さらに光学活性側鎖を導入し、目的とする光学活性側鎖をもつ HBC 2 を得た。合成した化合物の同定は FT-IR、¹H-NMR、¹³C-NMR、MALDI-TOF-MS などによって行なった。

HBC 1 と 2 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。

また HBC1 と 2 の DSC 測定を行なった結果、それぞれ 69.2°C (62.4 kJ/mol) と 36.6°C (36.0 kJ/mol) に結晶から液晶相への転移点を示した。また加熱 X 線回折測定から、双方共にディスコ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ヘキサベンゾコロネン 2 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 HBC2 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。



HBC 1



HBC 2

展望

機能性物質のデザインすることによって、分子構造に合わせた自己組織体がされる。ナノメートルオーダーの内部空間を持つナノチューブ、ナノメートルスケールの直径を持つナノファイバーへと自己組織化するディスク状化合物を得ることができた。機能性分子の自己組織化により形成するナノチューブおよびナノファイバーの電気的特性の評価を行い、これらの組織体による分子認識・変換機能について検討を行う予定である。