

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

16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 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

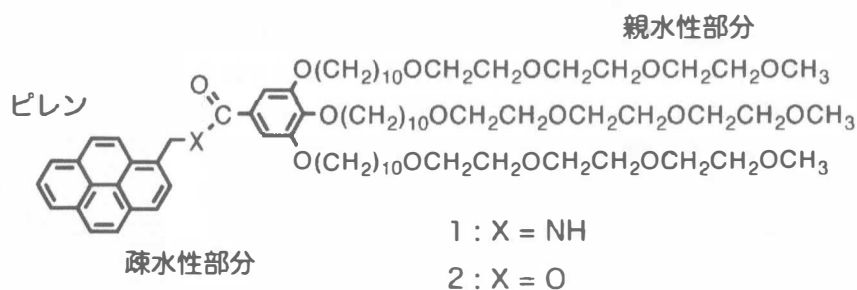
1. 両親媒性化合物の自己組織化による有機・無機ナノファイバー

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、図に示すような有機・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3nmで

本研究で合成した両親媒性化合物 1, 2



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、繊維状集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. 液晶性有機配位子を用いた金ナノ粒子の配列化

金属ナノ粒子はナノ電子デバイスやナノ磁気デバイスへの応用が期待されており、ナノテクノロジー分野の一翼を担う基幹材料となっている。ナノデバイスの特性は、素子を構成する金属ナノ粒子の配列制御に大きく依存することから、金属ナノ粒子の空間的配置は重要な要素技術である。

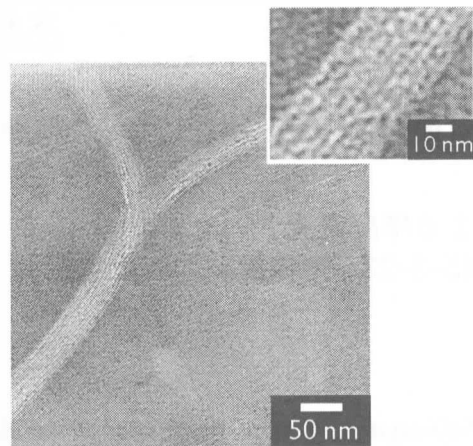
金属ナノ粒子は有機配位子（有機低分子や鎖状高分子、界面活性剤）を利用することによって、安定にナノ構造を維持することができ、さらに有機物の自己組織化による金属ナノ粒子の配列制御が試みられている。

本研究では、新規な有機配位子を合成し、その有機配位子で安定化された金ナノ粒子の構造を検討した。また、有機物の形成する超分子構造内で金属イオンの還元を行うことで超分子組織を鋳型とした金属ナノ構造の構築についても検討を行った。2 種類の長鎖アルキル基をもち中心にチオールおよびカチオン性基をもつ有機配位子を合成した。1 の存在下化学的還元により金ナノ粒子を調製したところ、安定

に有機溶媒に溶解する金ナノ粒子を得ることができた。得られた金ナノ粒子の UV-Vis スペクトル測定を行ったところ、300-600 nm にブロードな吸収バンドがみられた。さらに 260 nm 付近に 1 中のベンゼン環に基づく吸収ピークがみられ、金ナノ粒子の表面は合成した配位子で覆われていることがわかった。ヘキサンを用いて金ナノ粒子溶液を調製し、カーボングリッド上で乾燥させ、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行った。TEM 観察からはほぼ粒子サイズのそろった金ナノ粒子 (平均粒子直径 1.47 nm) が規則的に直線的に配列していることがわかった (Fig. 1)。配位子間の自己組織化を利用することによって、基板状で金ナノ粒子が 1 次元状に配列化できることが明らかとなった。一方、2 を含む金イオンを UV 照射により還元し TEM 観察を行ったところ、様々な形のナノメートルオーダーの金結晶が確認できた。三角形や多面体形態を示す金ナノ構造を観察することができた。以上のことから、1 や 2 のような化合物で安定化された金ナノ粒子はそれぞれ特有なナノ構造を形成することがわかった。特に、1 を用いて合成した金ナノ粒子は基板上で配位子間の非共有結合的な相互作用によって規則正しく配列した。金ナノ粒子の一次元配列構造は、ナノ粒子間のクーロンブロッケード現象を利用した単電子ナノデバイスとしての応用が期待できる。

展望

有機物の自己組織化を利用したナノ材料の空間的配列制御について検討を行ってきた。今後、これらのナノ材料を用いた機能特性評価を通じ、機能デバイスの構築に挑みたい。



TEM images of silica-coated nanofiber

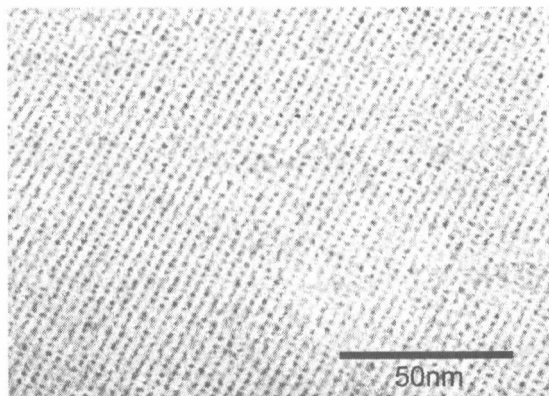
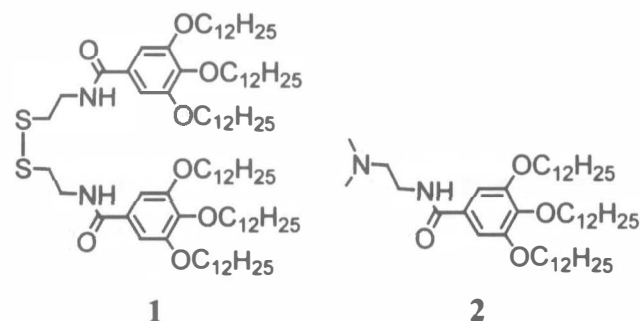


Fig1. TEM image of organized Au nanoparticles prepared with 1.