

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

「組織化と機能」領域 木村 睦

要 旨

本研究では液晶性金属ポルフィリン錯体および金属フタロシアニン錯体を合成し、これらの分子が創る超分子組織構造について研究を行った。剛直多分岐鎖を持つ金属ポルフィリン錯体とフラーレンとの超分子錯体形成およびその組織化、水素結合によるカラム組織構造の変化、および金属フタロシアニン錯体を末端に持つ両親媒性高分子のナノファイバーへの組織化に成功した。また、ディスク状化合物の積み重なったカラム状組織体を高密度に含みかつ配向した有機・無機複合体および薄膜の調製に成功した。

1. 研究のねらい

ディスク状化合物は、分子間の π - π 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(図1)。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。

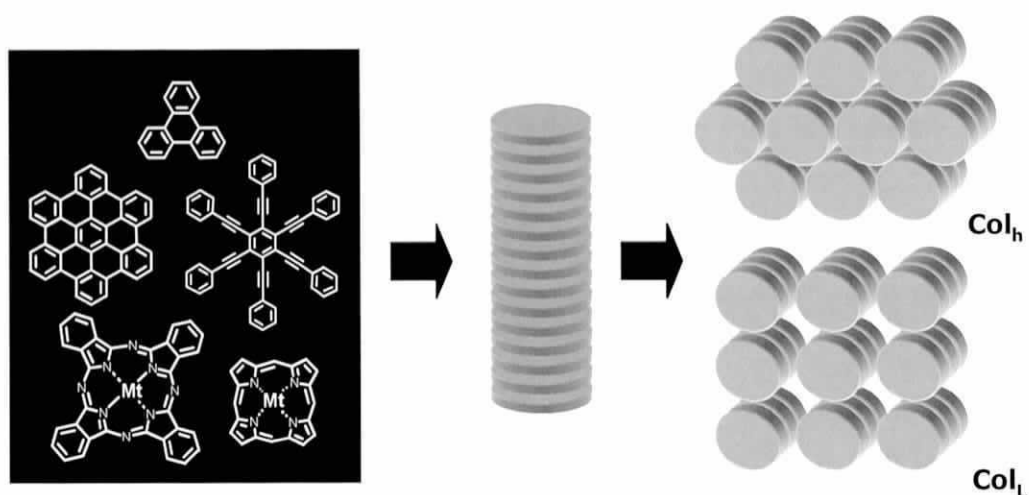


図1. ディスク状化合物の自己組織化

II. 研究成果と考察

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 π - π 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(図2, 3)。

a) 金属ポルフィリン錯体の周辺に剛直な dendroliマーを導入し、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 dendroliマーは、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元カラム組織が安定化することがわかった(図4)。また、ポルフィリン dendroliマーを用いることにより、球状のフラーレンをマイクロメートルオーダーで組織化させることができた。

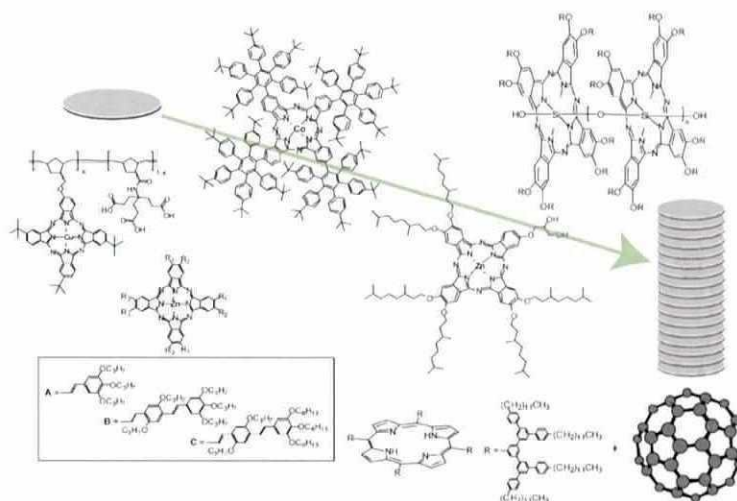


図2. 本研究期間に合成したディスク状化合物群

b) 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する材料であることを明らかとした。

c) 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

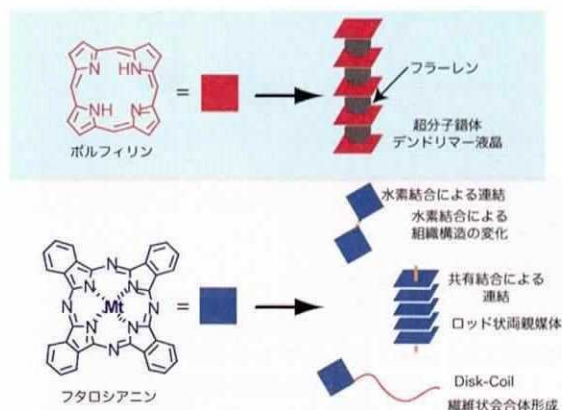


図3. 分子間相互作用によるディスク状化合物の自己組織化

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(図5)。

- d) 液晶性フタロシアニン錯体に重合開始点を導入し、この開始点が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 μm 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(図6)。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、ディスク状化合物を合成的にデザインすることによりナノワイヤー・ケーブルとなりえるディスク状化合物の一次元カラムを含む新規な組織構造を得ることができた。

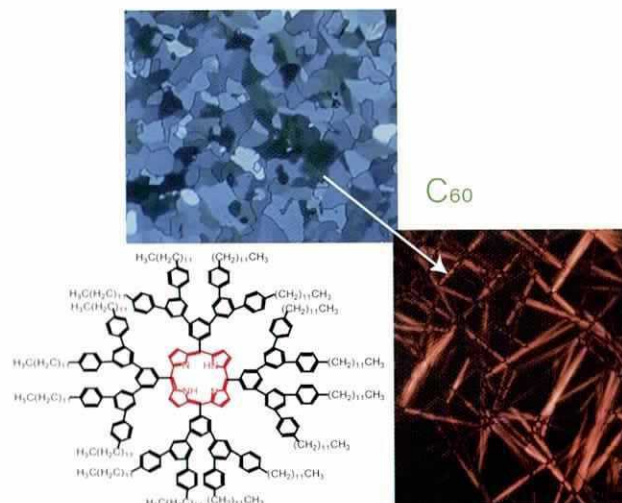


図4. フラーレンの添加によるポルフィリンデンドリマーの液晶相の変化

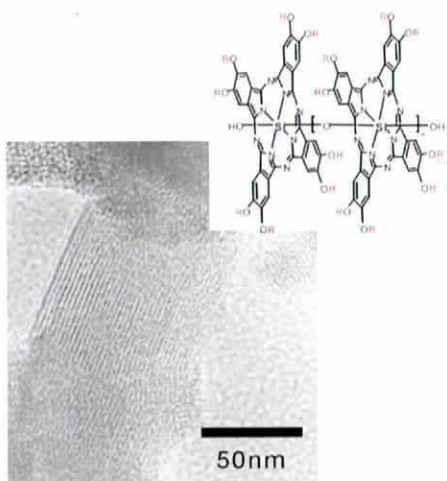


図5. 両親媒性ロッド状フタロシアニンポリマーを鋳型とした有機・無機複合体の透過型電子顕微鏡写真

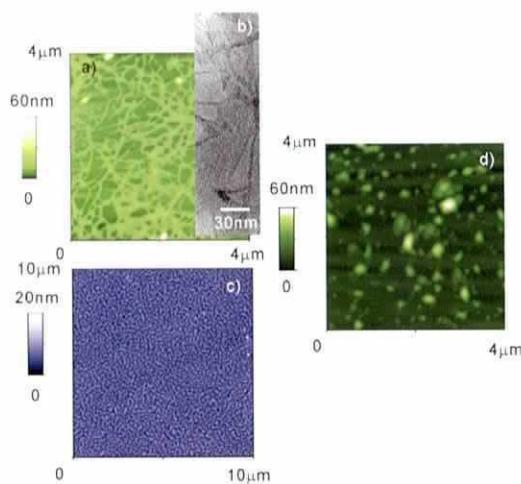


図6. フタロシアニン末端を持つ両親媒性高分子の自己組織化によるナノファイバーの原子間力顕微鏡像(a)と透過型電子顕微鏡像(b)および高分子側鎖による組織構造の変化(c,d)

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を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（図7）。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。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。

3. 基板上での有機・無機複合体薄膜の調製と基板上での配向制御

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。

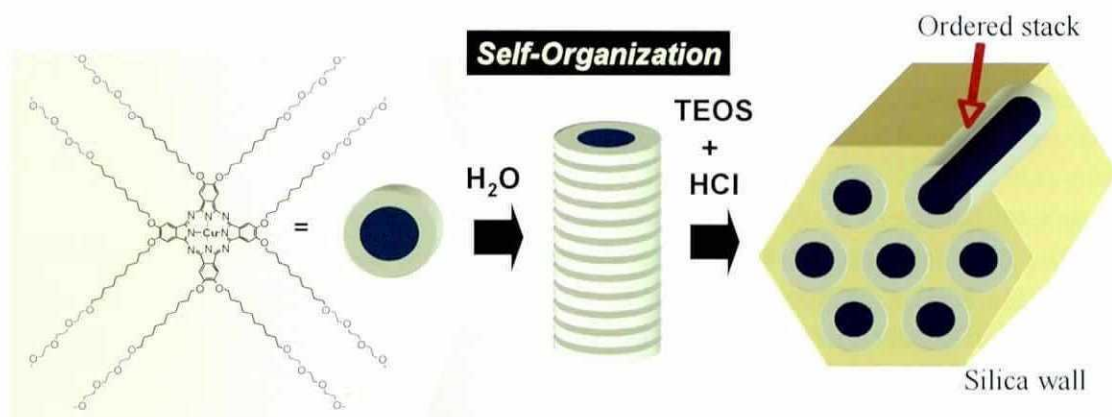


図7. 両親媒性ディスク状化合物の組織化による有機・無機複合体の調製

III. 展 望

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させることができた。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可能であることを示すことができた。

本研究の最終目的である固定化されたカラム1本の伝導性評価については、研究期間内では信頼性のあるデータを得ることはできなかった。今後、固体基板上での配向制御を利用し、カラムの伝導性評価について研究を進める。また、基板上での配向制御についても、より基板界面の選択によりいろいろな配向制御が可能となると思われる。基板への化学修飾およびデザインされたディスク状化合物との組み合わせによって、任意の位置および向きにカラムを配置することができる技術を今後確立したい。これらの研究により、究極の太さを持つディスク状化合物からなる伝導性カラムを自在に固体基板上に配線することができ、伝導性の異方性を利用したナノデバイスの構築が期待される。

発表論文

- 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.,
Nanoscope Fibrous Assemblies Made of Metallophthalocyanine-Terminated Amphiphilic Polymers, *Chem. Eur. J.* in press (2004)

総説・解説

- 1) 木村 睦, 白井汪芳, “機能性高分子の集合化による高分子機能”, 高分子, 2002, 51, 255
- 2) M. Kimura and H. Shirai, “Enzyme-Like Catalytic Reactions of Metallophthalocyanines and Polymeric Metallophthalocyanines”, *In The Porphyrin Handbook*, Ed. by K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Elsevier Science, 2003, Vol. 19, pp 151
- 3) 木村 睦, 白井汪芳, “表面物性の応用 “, 機能性色素としてのフタロシアニン (広橋 亮, 坂本恵一, 奥村映子編), アイピーシー, 2004, pp491
- 4) 木村 睦, “両親媒性ディスク状化合物の自己組織化”, 表面, 2004, 印刷中

国際学会招待講演 三件、国内招待講演 七件