

## 論文の内容の要旨

### 論文題目 Development of Low-Dimensional Nanomaterials Formed from Self-Assembled Discotic Amphiphiles

(両親媒性ディスク状分子の自己組織化による低次元ナノマテリアルの構築)

氏名 本柳 仁

#### 【緒言】

古くから人類が用いてきた炭素材料であるグラファイトは、 $sp^2$ 炭素のみからなる2次元平面(グラフェン)が層状に積み重なった3次元構造体である(Fig. 1)。近年脚光を浴びているカーボンナノチューブは、仮想的にグラフェンを巻き上げたものであり、優れた機械的強度と電気物性を有する新しいナノマテリアルである。一方、グラフェンの小さな断片をくりぬいた構造を有する多環芳香族炭化水素化合物は、ゼロ次元の炭素構造体と見なすことができる。このうち、3回以上の対称性を持つものは、一般にディスク状分子と呼ばれ、この分子骨格の周囲

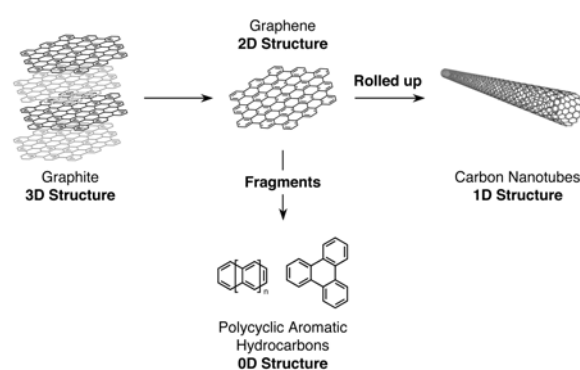


Fig. 1 Carbon-Based Materials

に側鎖としてアルキル基などを導入した誘導体では、強い  $\pi$ -スタッキング相互作用により自己組織化し、一次元カラム構造を形成することが知られている。さらに、このカラムが集合化してできる液晶やファイバー状ナノ構造体は、1次元カラム方向への異方的なキャリア移動が期待され、新しい光電子材料として興味が持たれている。しかしながら、これらディスク状分子の集合体も他の自己組織化により生成する分子集合体の例にもれず、熱や圧力などの物理的刺激や、溶媒や試薬などの化学的刺激に対して構造的に不安定であり、材料としての適用範囲が制約される。従って、ナノ構造を制御した機能材料開発においては、自己組織化プログラムとともに構造安定化プログラムを開拓することも重要な課題である。

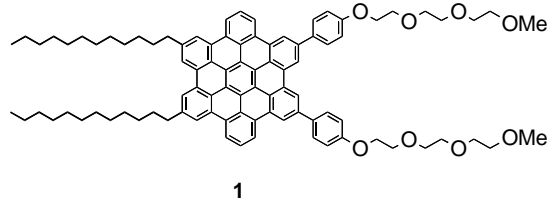
このような観点から、本研究では、代表的なディスク状分子であるヘキサベンゾコロネン(HBC)およびトリフェニレン(TP)に着目し、新しい低次元構造体の構築とその構造安定化プログラムの開拓を目的とした。当研究室では、先に、ディスク状分子に両親媒性を付与するという方法論を開拓し、電子特性を有する特異なナノ構造体の構築に成功している。これらのナノ構造体をモチーフに、第1章では、可逆な酸化還元および光反応を利用した共有結合による構造安定化を検討した。また、第2章では、イオン間に働く引力的相互作用を構造安定化に利用するという新手法を展開した。

#### 【実験と結果】

##### 1. 両親媒性ヘキサベンゾコロネン誘導体からなるナノチューブ構造の安定化

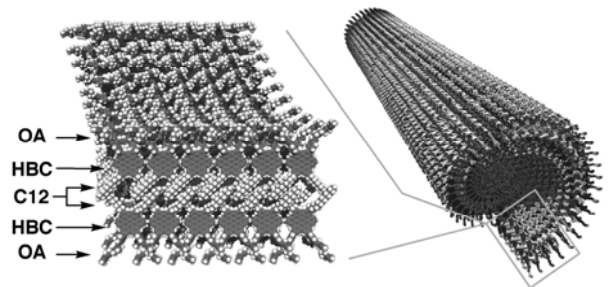
当研究室では、親水基であるオキシエチレン鎖と疎水基であるドデシル鎖を2本ずつ有する両親媒性 HBC 誘導体(1)が自己組織化により、直径 20 nm 壁厚 3 nm のナノチューブを与えることを見出している。

このナノチューブは、親水基を外側、疎水基を内側にし、カップルした1が、グラファイト状に積層して二分子膜状のテープを形成し、さらにそれが巻き上がってできている (Fig. 2)。すなわち、ナノチューブの内外表面は親水基で覆われている。本研究では親水性側鎖末端に可逆な結合生成が可能な置換基を導入し、ナノチューブ形成後、表面重合による構造安定化を検討した。本研究の特徴的は、結合生成による不可逆的な構造安定化ではなく、可逆反応を用いることで、表面重合と構成ユニットへの解離を制御することが可能である点である。

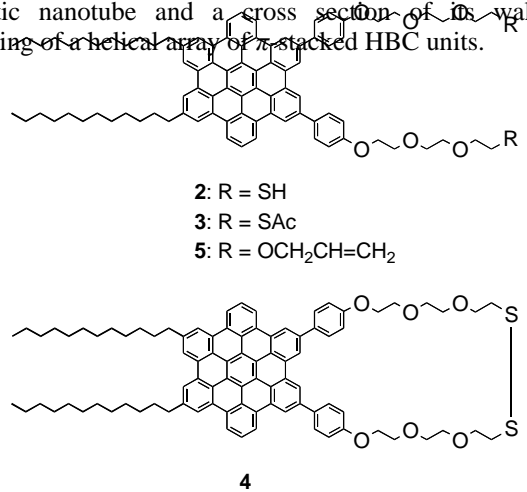


### 1-1. 酸化還元反応を用いたチューブ表面の可逆的重合

チオール基とジスルフィド結合は酸化還元反応により可逆的に相互変換できる。この反応性を目的とする可逆な表面重合に適用すべく、親水性側鎖の末端にチオール基を導入した両親媒性 HBC (2) を設計した。しかしながら、前駆体として合成したアセチル基でチオール保護した両親媒性 HBC (3) を種々のアルカリ条件で脱保護を検討したが、2 の生成は確認できず、得られたのは分子内ジスルフィド結合した 4 のみであった。そこで、3 を自己組織化させてナノチューブとし、そのままアルカリ条件で脱保護と酸化をすることにより、表面重合したナノチューブを作製することを試みた。



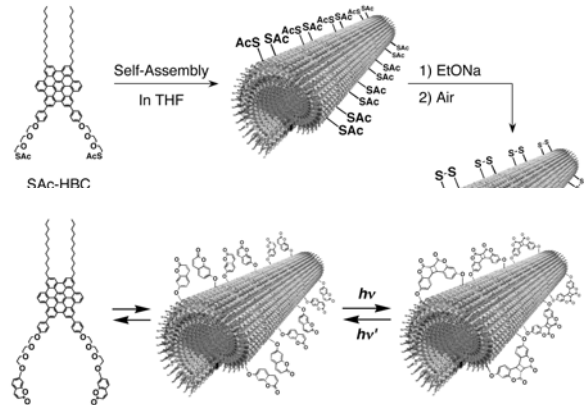
**Fig. 2.** Schematic representation of a self-assembled graphitic nanotube and a cross section of its wall consisting of a helical array of stacked HBC units.



テトラヒドロフラン (THF) 中で加熱することにより 3 を溶解した後、20 °C まで冷却することにより、1 と同様、20 nm の直径と 3 nm の壁厚を有する自己組織化ナノチューブを得た。このナノチューブの THF 懸濁液を、室温大気中で EtONa の EtOH 溶液と処理したところ、有機溶媒不溶の黄色沈殿が生成した。この沈殿の顕微鏡観察により、反応後もチューブ構造が保持されていることを確認した。濾別単離した固体の IR スペクトルでは、C=O 伸縮振動による吸収ピークが消失しており、アセチル基が定量的に脱保護されていることが示唆された。また、MALDI TOF MS スペクトルにより、4 由来のピークに加えて、ジスルフィド結合により連結した 2 4 量体由来のピークを確認した。すなわち、3 の脱保護と酸化により、チューブ表面において分子間ジスルフィド結合生成が進行し、重合安定化したナノチューブへと変換したことが示された。この表面重合したナノチューブは還元剤であるジチオスレイトールと処理することにより、チオールモノマー 2 へと脱

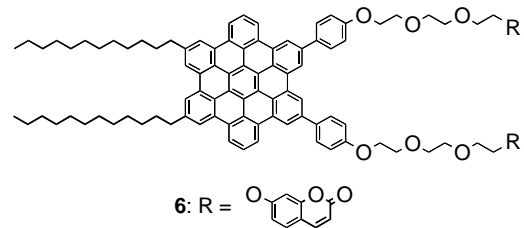
重合することが可能であった。

先に当研究室では、アリール基を有する HBC(5) のオレフィンメタセシスにより、表面重合が不可逆的に進行し、熱安定化したナノチューブが得られることを報告しているが、チューブ構造を保持したままの表面重合はこれが初めての例である。さらに本研究では、可逆的なチオール酸化還元反応を用いることで、チューブ構造を保持したまま脱保護・酸化反応を行えることを示した (Fig. 3)。こうして得られた表面重合ナノチューブは硫黄官能基で覆われているため、これらの官能基と親和性の高い金属と結合させることで、新たな有機無機ハイブリッド材料への展開も期待される。



### 1-2. 光化学反応を用いたチューブ表面の可逆的重合

外部から試薬類を添加することなく、光などの外部刺激により表面重合と脱重合を制御する試みは興味深い課題である。これを可能にする官能基としてクマリンに着目した。クマリンは、照射波長を選択することにより [2+2] 型の環化付加反応とその結合開裂を制御することが可能である。そこで本研究では、新たに、クマリンを親水性側鎖の末端に有する両親媒性 HBC(6) を設計し、この HBC 誘導体から得られるナノチューブの光反応性について検討した。



両親媒性 HBC(6) のナノチューブは、 $\text{CHCl}_3$  溶液に EtOH の蒸気を拡散することで作製した。SEM、TEM 観察の結果、嵩高いクマリンが置換した 6 においても、得られたナノチューブは、これまでの例と同様の直径 (20 nm) と壁厚 (3 nm) を有していた。このナノチューブの EtOH 懸濁液に 300 nm 以上の光を 5 分間照射したところ、 $\text{CHCl}_3$  に容易に溶解してしまう光照射前ナノチューブとは対照的に、光照射後のナノチューブは  $\text{CHCl}_3$  に全く不溶であった。このことは、クマリンの二量化がチューブ表面で進行したことを示唆している。一方、光照射により得られたナノチューブを、EtOH 中で波長 250–350 nm の光を照射し、 $\text{CHCl}_3$  で希釈したところ、黄色溶液を与えた。この状態変化は、チューブ表面のクマリン二量体が解裂し単量体を再生したことを意味している。実際、この光反応過程を UV-vis スペクトルにより追跡したところ、クマリンに由来する 280–350 nm の吸収帯が、300 nm 以上の光照射により減衰し、引き続き、波長 250–350 nm の光を照射すると、この領域の吸収が再び増加することが明らかとなった。さらに、300 nm 以上の光を照射して得たナノチューブの MALDI TOF MS では、オリゴマー (2, 3 量体) の生成が確認された。一方、表面重合したナノチューブに波長 250–350 nm の光を照射すると、時間経過とともにこのオリゴマーのピークが減少し、モノマーのみのピークへと変化した。このことは、光刺激に対応しナノチューブ表面での重合・脱重合が効率的に進行していることと矛盾しない。

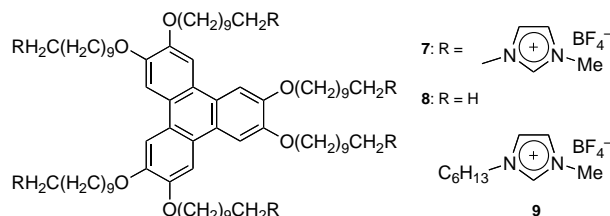
以上本研究では、光反応によるクマリンの可逆的な結合形成と解裂を利用し、表面重合によるナノチューブ

ブ構造の安定化と、モノマーへの解離を制御することに成功した (Fig. 4)。クマリン二量体は酸化反応を受けにくく、この構造安定化されたナノチューブは、酸化的ドーピングに対しても安定であることが期待される。従って、この表面重合ナノチューブは、自己組織化体比べて堅固な分子導線や新規な電子運動素子などへの応用が可能であると考えられる。また、このナノチューブ表面は分子の配向が制御されているため、選択的反応への反応場としての展開も興味深い。

## 2. 両親媒性トリフェニレン誘導体からなるカラムナー液晶構造の安定化

側鎖にアルキル鎖を有するトリフェニレン (TP) 誘導体は一次元に配列したカラムナー液晶相を示し、高いキャリア移動度を示す。このような特徴を利用するためには、室温付近を含めた幅広い温度範囲で液晶相を示す必要がある。これに関連して、イミダゾリウム塩と芳香環の相互作用に関する研究途上において、TP のカラムナー液晶相がこのイオンの存在により大きく安定化される新現象を偶然見出した。

単純なデシル基を有する **8** は、温度範囲が 69–58 °C でカラムナー液晶相をとる。これに対して、本研究で合成した **7** は、偏光顕微鏡観察および DSC 測定から、幅広い温度領域 (111–47 °C) でカラムナー液晶相を示した。興味深いことに液体状のイミダゾリウム塩 **9** を **7** に添加すると、この液晶相がさらに安定化し、117–4 °C とより幅広い温度領域で液晶相を示すこと



を見出した。アルキル鎖の末端に導入され、カラム周辺に位置するイミダゾリウム塩の効果は次のように考察した。多くの非対称性イミダゾリウム塩は室温以下でも結晶化せず液体であり、またイオン性分子のためほとんど揮発性を示さない。これらのことが液晶形成の際に、低温領域においては、イミダゾリウム塩が TP コアの結晶化を妨げ、一方、高温領域では、イミダゾリウム塩がアニオンを介したイオン間相互作用によりネットワークを形成し、構造安定化に寄与しているためであると考えた。さらに、外から添加されたイオン液体分子は、カラム周囲のネットワーク構造を補強することで、より幅広い温度領域で液晶相を安定化するものと推測される。

イミダゾリウム塩はイオン液体を与えることで注目されているが、本研究はイミダゾリウム塩のもう一つの新しい側面を提示するものである。

### 【まとめ】

本研究第1章においては、両親媒性ディスク状分子の自己組織化により生成するナノチューブをモチーフに、可逆的な化学反応を利用した構造安定化の制御に成功した。これまで、二量体など、比較的小さな超分子を化学結合によって固定化する試みは数多く報告されているが、本研究で対象としたようなナノスケールの構造体を共有結合安定化した例は未だ限られている。また、第2章では、従来からディスク状分子カラム構造の形成や安定化に用いられてきた、水素結合や電荷移動相互作用に対し、イオン間相互作用を利用するという新しい方法論を提案した。分子の自己組織化と可逆的安定化に関する以上の成果は、基礎化学的な興味だけではなく、電子系分子を用いた低次元機能性マテリアルの構築においても新知

見を提供するものである。