プログラムされた自己組織化 によるグラファイト ナノチューブ

福島 孝典*
金 武松
相田 卓三*

Graphitic Nanotubes Formed by Programmed Self-Assembly

Takanori Fukushima*, Wusong Jin, and Takuzo Aida*

This review article describes graphitic nanotubular objects formed by programmed self-assembly of Gemini-shaped hexa-*peri*-hexabenzocoronene (HBC) derivatives. The nanotubes are characterized by an aspect ratio greater than 1000 and have a uniform diameter of 20 nm, which is an order of magnitude larger than those of carbon nanotubes. The wall of the nanotubes consists of a helical array of the π -stacked graphene molecules. The inner and outer surfaces of the nanotubes are covered by hydrophilic triethylene glycol chains. Upon oxidation, the graphitic nanotubes become electroconductive. Modifications of the chemically accessible surface result in the formation of nanotubes with various properties.

Key words: nanotube, self-assembly, hexabenzocoronene, polycyclic aromatic hydrocarbon, graphene, helical coil, chirality amplification, conductive material

はじめに

昨今、ソフトマテリアルに熱い視線が注がれている。ソフトマテリアルとは、液晶やゲルをはじめとする分子集合体や、合成高分子、生体高分子などの物質群を表す総称であり、金属やセラミックスなどのハードマテリアルとは対照的に、柔軟かつ軽量で、成形加工が容易などの特徴を有する。そして化学者にとって最大の魅力は、材料を分子レベルからデザインできる点であろう。成熟した合成化学技術に立脚した分子デザインと、分子の自己組織に基づくボトムアップアプローチを利用した分子集積化により、多種多様な形態や物性を有する物質の創製が可能になると期待されている。特に最近では、これらソフトマテリアルの利点を活かし、シリコンなど従来の無機半導体材料とは異なる特性をもった電子・光デバイスを開発しようという機運が高まり、そのコンポーネントとなる π 共役系分子・高分子を利用した材料設計が活発になってきた¹⁾。これに関連して、拡張した共役系を有するディスク状の多環芳香族化合物の一群に大きな注目が集まっている²⁾。グラファイトの一枚面である

グラフェンシートのセグメントと見なすことができるこれらの化合物群は、強い π - π 相互作用により自己組織化して一次元カラム構造を作りやすく、ホールや電子などのキャリアの通り道を提供するため、異方的な電導特性を示す新しい電子・光電子材料として興味深い。特に、グラフェンから縮合した13個のベンゼン環を切り出した構造を有するヘキサペリヘキサベンゾコロネン(HBC, 図1)は、この化合物群の代表的存在であり、液晶材料のメソゲンをはじめとする分子集合体のビルディングブロックとして、様々な誘導体が合成されている³⁾。この分子骨格を利用した材料設計においては、これまで長鎖アルキル基などの柔らかい側鎖を導入する手法が検討されてきた。これにより、溶解度の極めて小さなHBCの可溶化ができるとともに、自己組織化の際、固いコアとの相分離を誘起し、同時に π -スタックにより積層したHBCカラムの秩序を向上させることができる。高度に秩序化されたカラムはキャリア移動にとっても有利になる⁴⁾。

最近我々は、HBCに両親媒性を付与し、構造明確なナノ構造体へと導くための自己組織化プログラムを開拓し、直線性が高く、均一な壁厚と空孔径を有するナノチューブ状集積体の構築に成功した⁵⁾。これまで脂質やペプチドなどの生体関連分子が自己組織化してナノチューブを与える例は知られていたが⁶⁾、 π 共役系分子を基盤とするナノチューブの例はなかった。このナノチューブは、HBCユニットがグラファイト様に積み重

* 科学技術振興機構 ERATO-SORST ナノ空間プロジェクト・東京大学大学院工学系研究科化学系生命工学専攻 ()

* ERATO-SORST Nanospace Project, Japan Science and Technology Agency and Department of Chemistry and Biotechnology, School of Engineering, The University of Tokyo ()

なることでできており、さらに化学的にデザイン可能な表面を有しているため、新しい電子活性ナノ空間のモチーフとして非常に興味深い。本稿では、この HBC からなる自己組織化ナノチューブ(以下、グラファイトナノチューブと呼ぶ)の形成と、コンポーネント分子のデザインに基づく機能の作り込みについて述べる。

Fig. 1 Schematic structures of (a) graphene and (b) hexa-*peri*-hexabenzocoronene.

1. 自己組織化グラファイトナノチューブ

1.1 両親媒性 HBC 誘導体の設計と自己組織化

1958 年 Clar ら⁷⁾により HBC が初めて合成されて以来、いくつかルートが検討されてきたが⁸⁾、それらは厳しい条件を用いるものばかりで、しかも低収率であった。1990 年代後半に Mullen ら⁹⁾が見出した方法は(スキーム 1)、穏和な条件下、HBC を高収率で与える画期的なものであった。この方法は簡便で、様々な置換基を側鎖として導入することが可能なため、HBC を利用した材料開発に拍車をかけることになった。

一般に、 D_{6h} 対称性の HBC 誘導体は、ジフェニルアセチレン誘導体をコバルト触媒により環化三量化し⁹⁾、生成したヘキサフェニルベンゼンを $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{AlCl}_3$ または FeCl_3 で酸化的に環化脱水素することで得られる(スキーム 1)。一方、これとは異なる対称性を有するものは、まずシクロペンタジエノンとアセチレン誘導体の Diels-Alder 反応によりヘキサフェニルベンゼン誘導体を合成し、それを上記と同様に酸化して得られる(スキーム 2)¹⁰⁾。我々は、HBC に両親媒性を付与するアプローチとして、疎水性側鎖としてドデシル基($\text{C}_{12}\text{H}_{25}$)を、親水性側鎖としてトリエチレングリコール鎖(TEG)を導入することを考えた。いくつかの両親媒性

Scheme 1 Synthesis of HBC derivatives with D_{6h} symmetry.

Scheme 2 Synthesis of HBC derivatives with low symmetry.

Fig. 2 Molecular structure of Gemini-shaped amphiphilic HBC 1.

HBC を合成し、その自己組織化を検討したところ、幸運にも図 2 に示す双頭型の誘導体が THF 中で自己組織化してナノチューブ状集積体を形成することを見出した⁵⁾。

このナノチューブの作製は極めて容易である。HBC 誘導体 1 を THF に懸濁し(1 mg/mL)、加熱溶解した後、室温までに放冷するだけで定量的に得られる。この加熱冷却過程で生成する THF 懸濁液を基板上で乾燥させ TEM の観察を行うと、均一な径(20 nm)と壁厚(3 nm)を有し、アスペクト比が極めて大きな(1000 以上)構造体が見られる(図 3a)。また、生じた懸濁液をろ過して得られる固体フィルムの SEM を観察することにより、中が中空であることを実際に確認できる(図 3b)。

興味深いことに、含水(20% v/v) THF 中で自己組織化を行うと、ナノチューブとともに、それらがほどけた構造のナノコイルが観測される(図 3c)。これらの観測事実から、ナノチューブの生成機構は、THF 中で π -スタックした 1 が二分子膜状に集積化して二次元テーパー構

Fig. 3 (a) TEM and (b) SEM micrographs of tubularly assembled HBC 1. (c) TEM micrograph of the coiled assemblies formed from HBC 1.

造を形成し、さらにこのテープが巻き上がってできているものと考えられる(図4)。実際、ナノチューブの電子線回折では、 π -スタックした1に由来する3.6 Åの回折像が観測され、グラファイトのようなHBCユニットの積層構造がチューブ内に存在することが明らかとなっている。また、この生成モデルに基づけば、ナノチューブの内外表面はTEG鎖に覆われているはずである。そこで、基板にナノチューブを塗布したサンプルと、明確な構造を作っていない1を塗布したサンプルを作製し、これらに対する水の接触角を測定したところ、それぞれ45.5°と72.7°と求まり、チューブの外表面が親水的になっていることを確認した。一方、ナノチューブを形成している1の疎水鎖の状態をIRスペクトルで評価したところ、密にパッキングして結晶性のドメインを形成しているアルキル基に特徴的な吸収を示した。これらの結果は図4に示すナノチューブ形成機構を矛盾無く説明するものである。

Fig. 4 Schematic illustration for the formation of the graphitic nanotube from HBC 1.

1.2 グラファイトナノチューブの電気的性質

長鎖アルキル基が D_{6h} 対称に置換したHBC誘導体は、ディスコティック液晶を与えることが知られている³⁾。その多くは、ヘキサゴナルカラム相を形成し、一次元カラムを通じて高いキャリア移動度を示す。グラファイトナノチューブも同様に、高い秩序でカラム状に積層したHBCにより形成されているため、適当な方法でナノチューブ内にキャリアを発生させれば導電性のナノワイヤーとして機能する。例えば、ヨウ素や NOBF_4 などの酸化剤で処理したナノチューブは、半導体領域の導電性を示すことがナノギャップ電極を用いたナノチューブ1本の計測で明らかとなった⁵⁾。

2. 表面重合グラファイトナノチューブ

自己組織化を利用するアプローチは、ナノ構造体を構築する有力な方法であるが、一方で、コンポーネント分子は弱い非共有結合性相互作用でのみ結び付いているため、構造が脆弱であるという本質的な問題もある。従って、材料設計という観点からは、分子を規則的に集積させるための自己組織化プログラムに加えて、生成した構造体を化学的に安定化させる方法論の開拓も重要な課題である。

構造安定化のための最もシンプルな方法は、いったん組み上がった構造を共有結合で結びつけてしまうことである¹¹⁾。グラファイトナノチューブの内外表面はTEG鎖で密に覆われているため、その末端に適切な官能基を導入した誘導体をデザインすれば、ナノチューブの表面重合が可能となる。目的とする両親媒性HBCの化学修飾は、スキーム3に示すように、10グラムスケールで合成可能な16を鍵合成中間体として容易に行える。

Scheme 3 Synthesis of Gemini-shaped HBC amphiphiles.

2.1 ADMETによる表面重合

我々は当初、アリル基をTEG鎖末端に有する2を用いてグラファイトナノチューブを調製し、非環状ジエンメタセシス(ADMET)¹²⁾重合により、表面のアリル基を一挙に重合させることを試みた(図5a)¹³⁾。実際、2はTHF中で自己組織化し1と類似のナノチューブを与えたが、このチューブを含む懸濁液に、Grubbs触媒を作作用させても反応はほとんど進行しなかった。一方、2がほぼ分子分散しているジクロロメタン溶液に触媒を添加するとADMETが進行した。興味深いことに、ADMETにより2が重合するにつれて系内に自発的にナノチューブが生成した(図5b, 6)。すなわち、炭素結合生成反応がチューブ状ナノ構造体への選択的な自己組織化を誘導したことになる。このような例は過去には知られていない。ADMET重合で得られたナノチューブのIRスペクトルでは、末端オレフィンに特徴的な吸収帯($\text{C}=\text{C}$; 1646, $\text{H}-\text{C}$; 996, 924 cm^{-1})が観測されないことから、2のアリル基は内部オレフィンにほぼ定量的に変換されているものと考えられる。そのため生成したナノチューブは2の良溶媒にも不溶となり、また175℃で24時間加

Fig. 5 Schematic illustration for the formation of a surface-polymerized nanotube from HBC 2.

Fig. 6 SEM micrograph of the surface-polymerized nanotubes formed from HBC 2.

熱してもチューブ構造を維持した。これに対して、2の単純な自己組織化で生成したナノチューブはこの温度で速やかにチューブ構造を失った。つまり、オレフィンメタセシスによる表面重合により、2のナノチューブに高い構造安定性を付与することに成功した。

2.2 ROMP による表面重合

HBC 誘導体2の ADMET により生成する表面重合グラファイトナノチューブは、チューブ同士の激しい凝集のため再分散不能なバルク固体としてのみ得られる。これは均一溶液からのナノチューブ形成過程において、チューブ間の架橋反応も競争して進行するためと考えられる。そこで、より分散性の高い表面重合ナノチューブの作製を目的に、ノルボルネンを導入した3(図7)をデザインし、その自己組織化と開環メタセシス重合(ROMP)¹⁴⁾について検討した¹⁵⁾。ひずみエネルギーの解消を伴う ROMP は、ADMET と比較して速やかに反応

Fig. 7 Molecular structure of norbornene-appended amphiphilic HBC 3.

が進行するため、ナノチューブの表面重合に都合が良いと予想した。

種々の条件を検討した結果、HBC 誘導体3のジクロロメタン溶液にエーテル蒸気を拡散させることで効率よくナノチューブへの自己組織化を誘起できた。特筆すべきことに、拡散条件のわずかな違いにより、3の自己組織化挙動は大きく変化した。ナノチューブあるいはナノコイルをそれぞれ選択的に与えた(図8)。すなわち、0.65 mM の3のジクロロメタン溶液に対し15℃でエーテル蒸気を拡散させて自己組織化を促すとナノコイルが、0.22 mM の溶液に25℃で蒸気拡散を行うとナノチューブが再現性よく得られた。電子顕微鏡による観察では、ナノコイルは幅20 nmの二分子膜テープが、直径30 nm、ピッチ60 nmのラセン状に巻き上がってできており(図9a)、一方、ナノチューブはこれまでのHBC ナノチューブと同様、20 nmの直径と3 nmの壁厚を有していることが明らかとなった(図9b)。さらに、蒸気拡散法により得られたナノコイルの懸濁液を、25℃で5日間静置すると、ナノチューブへとほぼ定量的に変化した(図9c)。その結果生じたナノチューブの構造を調べたところ、3から直接自己組織化により得られたものと全く同一の構造的特徴を有していた。このことから、ナノ

Fig. 8 Schematic illustration for the selective formation of the nanocoil and nanotube from 3.

Fig. 9 SEM and TEM (inset) micrographs of (a) self-assembled nanocoils and (b) nanotubes formed by Et₂O vapor diffusion into CH₂Cl₂ solutions of 3. (c) SEM and TEM (inset) micrographs of self-assembled nanocoils after being allowed to stand at 25 °C for 5 days.

コイルはナノチューブの速度論的生成物と考えられる。

表面にあるノルボルネンユニットの ROMP により、この熱力学的に不安定なナノコイルを安定化することができる。電子顕微鏡および電子吸収スペクトルによって、この重合反応は反応前の構造を損なうことなく進行していることが示された。この表面重合により得られたナノコイルは熱安定性が大きく向上し、貧溶媒中で 75 °C に加熱処理しても全く変成することはなかった。同様の表面重合はナノチューブの場合でも効率よく進行した。HBC 誘導体 3 の自己組織化ナノチューブは、貧溶媒中で 45 °C に加熱するとプレート状構造体へと変形するが、重合後のナノチューブは 100 °C の高温でも構造を安定に保つことを見出した。

一般に、分子の自己組織化による構造形成プロセスは、その過程で多様な速度論的生成物を伴いながら、最終的には熱力学的に最も安定な生成物を与える。しかしながら、速度論的生成物の方が熱力学的なものより意義深い研究対象を提供することもありうる。ここで述べた系がまさにそれに対応し、他の系ではチューブの副生成物としてのみ確認されていた速度論的生成物であるナノコイルを、初めて選択的に作製し構造安定化することに成功した。得られた表面重合ナノコイルは、ヨウ素ドーブにより電導性を示すことも確かめている¹⁵⁾。ラセン状コイルという構造的特色から、その電気的・磁気的性質に興味を持たれる。

2.3 可逆反応を利用したグラファイトナノチューブの構造固定化

オレフィンメタセシスを利用した上記 2 つの表面重合は、チューブ構造の不可逆的な安定化を実現した例であるが、可逆的な結合生成反応を用いることで、構造の固定化と解離を、外部刺激により制御することが可能となる。例えば、両親媒性 HBC の TEG 鎖末端にチオール基を導入した誘導体 4 (図 10) では、酸化還元反応によるチオール-ジスルフィドの相互変換を利用できる。実際、チオール基をアセチル基で保護した 5 を合成し、自己組織化により作製したナノチューブを大気下アルカリ処理

したところ、チオール基の脱保護と酸化反応が同時に進行し、ジスルフィド結合により表面重合した溶媒不溶なナノチューブが得られた¹⁶⁾。還元剤であるジチオスレイトールの存在下、生成した表面重合ナノチューブを加熱還流すると、系は懸濁状態から均一溶液に変化し 4 が再生した。

Fig. 10 Molecular structures of HBC amphiphiles with dimerizable units.

外から試薬を投与せず、ナノチューブ構造を施錠したり解錠したりできれば、新たな展開が期待できる。我々は、光照射による可逆な構造固定化を実現すべく、クマリンユニットを導入した 6 をデザインした (図 10)¹⁷⁾。クマリン誘導体は、効率よい可逆な光二量化反応性を有するため¹⁸⁾、ナノチューブの安定化が期待されるだけでなく、フォトリソグラフィーによるナノチューブのパターニングにも応用可能である。

種々の溶媒系を検討した結果、6 のクロロホルム溶液にエタノールの蒸気を拡散させることでナノチューブが生成することを見出した。HBC 6 は非常に高いクマリンを有しているにもかかわらず、ナノチューブへと自己組織化できるという事実は大変興味深い。このナノチューブの懸濁液をキャストしてフィルムを作製し、500 W の高圧水銀灯を用いて 300 nm 以上の光を照射したところ、6 の良溶媒に不溶のナノチューブに変換できた。すなわち、クマリンの二量化により、チューブを形成しているコンポーネント分子間の重合が構造を損なうことなく進行したことを示している。IR スペクトルによる評価から、クマリンの変換率はおよそ 20% と見積もられた。エタノール中、得られた表面重合ナノチューブ

ブに波長 250–350 nm の光を照射した後、クロロホルムで希釈したところ、溶媒不溶であったナノチューブは完全に溶解した。観測された溶解度の変化は、ナノチューブ内のクマリン二量体が開裂し単量体を再生したことに由来する。この特性を利用することで、リソグラフィーを用いたナノチューブのパターン化が可能になった。まず、ナノチューブのキャスト膜の上に金属マスクを置き、その上から 300 nm 以上の光を照射してからクロロホルムで洗浄したところ、ネガ型のパターンニングが得られる(図 11)。一方、自己組織化ナノチューブのキャスト膜に、300 nm 以上の光を照射して表面重合を促した後、マスクを置き、さらに波長 250–350 nm の光を照射した後、クロロホルムで洗浄すれば、ポジ型のパターンニングを作製できる。以上の結果は、1つの系で自己組織化というボトムアップ的手法によるナノ構造体の作製と、リソグラフィーというトップダウン的手法によるマイクロパターンニングの両方が適用可能であることを実証しており、ソフトナノマテリアルの成形加工という技術的観点からも興味深い。

Fig. 11 SEM micrographs of a negative pattern of the nanotubes of 6 on a silicon substrate.

3. キラルグラファイトナノチューブ

分子グラフェンの自己組織化で得られるナノチューブは、二分子膜テープがコイル状に巻き上がってできている。すなわち、このグラファイトナノチューブ1本はヘリカルキラリティーを有する。しかし、アキラルな両親媒性 HBC をナノチューブへと自己組織化させた場合、コイルは右巻と左巻 50 : 50 の混合物となる⁵⁾。我々はナノチューブのラセンキラリティーの制御を目的に、TEG 鎖の一部にメチル基を組み込み、互いに鏡像関係の (*R*)-7 と (*S*)-7 (図 12) を合成し、その自己組織化について検討した¹⁹⁾。

HBC 誘導体 7 は、1 に比べて THF への溶解度が非常に高く、室温でも均一溶液を与えた。種々の溶媒系を検討した結果、7 を 2-メチルテトラヒドロフラン (MeTHF) に加熱溶解させた後冷却することで、1 と同様、高いアスペクト比と均一な直径 (20 nm) を有するナノチューブが得られた。この自己組織化過程を、吸収および CD スペクトルによりモニターすると、ナノチューブの生成にともない 389, 400, および 423 nm に CD バンドが現れ、

Fig. 12 Molecular structures of chiral HBC amphiphiles.

Fig. 13 Time-dependent changes in electronic absorption and CD spectra of chiral HBC amphiphile (*S*)-7 (a and b) and (*R*)-7 (c and d) in 2-MeTHF (3 mg/mL) at 20 °C on rapid cooling from 50 °C.

自己組織化の進行とともにその強度が増大した(図 13)。

CD の符号は、(*R*)-7 と (*S*)-7 では完全に逆になった。一方、加熱溶解している状態では、7 は CD 不活性である。これらの結果は、コンポーネント側鎖のポイントキラリティーがラセン状集合体の超分子キラリティーに翻訳されたことを意味している。我々は幸運にも、クロロシクロヘキサン-ヘキサン混合溶媒で自己組織化させると、チューブとともにラセンコイルが生成することを見出した。(*R*)-7 と (*S*)-7 から得られたナノコイルをそれぞれ TEM で観察したところ(図 14)、(*R*)体からは左巻きの、(*S*)体からは右巻きのラセンコイルが特異的に生成していることが明らかとなった(ここで言う右巻き、左巻きは TEM 写真から判断される見かけ上の巻き方向であり、TEM 写真の濃淡から実際の構造体の右巻き、左巻きは決定できない)。このことは、純粋な (*R*)-7 と (*S*)-7 を用いれば、一方巻きのラセンキラリティーを有するナノチューブを作り分けできることを示している。一方、(*R*)-7、(*S*)-7 を任意の割合で混合すると、これらの鏡像異性体は一緒に自己組織化してナノチューブ

ブを与えた。こうして得られたナノチューブのCD強度の変化(423 nm)を、鏡像異性体の過剰率(e.e.)に対してプロットしたものを図15に示した。興味深いことに、100:0から60:40の割合では、過剰に存在する鏡像異性体がチューブ全体のラセンの向きを決定している。すなわち、この自己組織化過程ではいわゆる Majority Rule²⁰⁾に従う不斉増幅現象を示す。この現象は、共有結合系ポリマーではよく知られているが²¹⁾、超分子ポリマー系では極めて希な例である²²⁾。

Fig. 14 TEM micrographs of coiled assemblies formed from (a) (S)-7 and (b) (R)-7.

Fig. 15 Change in CD intensity at 423 nm by varying the molar ratio of the enantiomers of 7.

キラル(R)-7または(S)-7が形成するナノチューブは、1カ月ほど溶媒中で放置すると、100ミクロン程度の長さまで成長し、ナノチューブ同士が絡み合った大きなバンドルを形成する。先端部を釣り針状に加工したガラス棒を、このナノチューブを含む懸濁液中に入れたり出したりすると、ナノチューブが一方向に並んだ数センチの長さのファイバーが得られる²³⁾。このファイバーに、ヨウ素をドーピングすると電気抵抗が約7桁減少し、室温抵抗率にして10 Ω cm程度の高い導電性を示した。抵抗値は低温になるに従い上昇し、また、55 Kにおける長軸方向の抵抗値は軸と垂直方向よりも35倍ほど小さく、チューブ内での異方的な電導パスの存在が確認された。

4. 光導性グラファイトナノチューブ

外部から試薬を投入することなく、光照射により導電性を示すナノチューブの構築を目的に、電子供与性であるHBCユニットと電子受容体であるトリニトロフルオ

レノン(TNF)を連結したHBC誘導体8をデザインした(図16)²⁴⁾。このコンポーネント分子をチューブ状に自己組織化できれば、ホール輸送経路となる π -スタックしたHBCユニットと、電子輸送能を有するTNFユニットが、ナノチューブの壁の内部と表面に、それぞれ空間的に分離して組織化した同軸構造(図16)が得られるはずである。ドナー/アクセプター層がこのように大きな接触面積でナノ相分離した構造は、光誘起電子移動反応による電荷分離と、生成した電荷の再結合の抑制に好都合であると考えた。

Fig. 16 Schematic illustration for the formation of a coaxial nanotube from HBC 8.

自己組織化条件を種々検討した結果、8のTHF溶液(0.2 mg/mL)に貧溶媒であるMeOHの蒸気を拡散させると、ナノチューブが黄色固体として得られた(図17a)。一方、8のTHF溶液の初期濃度を10倍の2 mg/mLとして同様にMeOHの蒸気拡散を行うと、直径0.2–2 μ mのファイバーが茶色固体として生成した(図17b)。詳細な検討から、ナノチューブではHBCユニットとTNFユニットの相分離が実現されているのに対し、マイクロファイバーにおいては、それぞれのユニットが交互積層していることが明らかとなった。初期濃度

Fig. 17 TEM micrographs of (a) self-assembled nanotubes and (b) microfibers from 8.

Fig. 18 (a) I - V profiles at 25 °C of a cast film of (a) the nanotubes and (b) microfibers formed from **8** with and without photoirradiation ($\lambda = 300$ to 650 nm). (c) Change in electric current at 25 °C of a cast film of the nanotubes of **8** in response to turning on and off photoirradiation.

のわずかな違いにより、生成する分子集合構造が劇的に変化するという特筆すべき結果は、 π -スタッキング相互作用と電荷移動相互作用が、**8**の自己組織化過程で競争して働いていることを示唆している。それぞれの構造体について光電導特性を調べたところ、マイクロファイバーは光電導性をほとんど示さないのに対し(図 18b)、ナノチューブは照射時に 10,000 倍にも及ぶ電流の増大が観測された(図 18a)。また、照射の ON/OFF により、光電流の ON/OFF を何度も急速にスイッチングすることが可能であった(図 18c)。光電流アクションスペクトルから HBC ユニットの光吸収により電流が大きく誘起されていること、比較物質である TNF を含まない HBC 誘導体 **1** のナノチューブにおいて観測される HBC 由来の蛍光が **8** のナノチューブではほとんど消光していること、さらには、時間分解蛍光スペクトル変化から TNF 部の存在により蛍光寿命が約 50 分の 1 に減少していることから、HBC ユニットから TNF ユニットへの光誘起電子移動が効率よく進行しているものと考えられる。さらに、フラッシュフォトリソによる非接触マイクロ波電導度測定では、**8** のナノチューブの光励起直後の過渡光電導度が、HBC **1** のナノチューブに比べ約 10 倍大きかった。以上の結果は **8** のナノチューブにおいて有効に光キャリアが生成していることを示している。

電子供与体(D)と電子受容体(A)の相分離構造を実現することは、太陽電池など、光電気変換素子を作製する上で重要な要素である。本研究は、分子の自己組織化を制御することにより、D と A の分子レベルでの相分離構造を実現できることを示しており、光電導性分子集合体の新たな設計指針を提供するものと考えられる。

5. アニオン捕捉能を有する水分散性グラファイトナノチューブ

物質の凝集は、アスペクト比が大きなナノ構造体に宿命的につきまとう現象であり、代表的ナノ材料であるカーボンナノチューブにおいてもバンドル化が深刻な問題であり、高分散状態の達成が応用への重要な鍵となっ

ている。この問題は、上述したすべてのグラファイトナノチューブにおいても例外ではない。そこで我々は、チューブ表面にイオン性官能基を導入することにより、静電反発を利用したグラファイトナノチューブの分散化を試みた。イオン性官能基としては、単に電荷を有するばかりでなく、特異な非共有相互作用によりカルボン酸やリン酸陰イオンなどのオキソアニオンを効率的に捕捉するイソチオウロニウムイオン²⁵⁾を選択した。その結果、ナノチューブ表面を、様々なゲスト分子でポスト機能化することが可能になった²⁶⁾。

イソチオウロニウムイオンを TEG 鎖末端に有する HBC 誘導体 **9**(図 19)は、ジクロロメタンに加熱溶解した後その溶液を冷却することで自己組織化し、均一なディメンジョンを有するナノチューブを与えた。この条件下では、ナノチューブはバンドルとして存在するが、溶媒をジクロロメタンから水に交換すると、ナノチューブは均一に分散し、透明な溶液を与えた。この水溶液を乾燥して得たサンプルの SEM 観察により、ナノチューブは形を保ったまま、ほぼ一本ずつ独立して存在していることが確認された(図 20)。均一分散したナノチューブに、オキソアニオンを有する低分子や高分子を加える

Fig. 19 (a) Molecular structure of isothiuronium ion-appended amphiphilic HBC **9**. (b) Schematic illustration of the wall of the nanotube formed from **9**, and a possible binding mechanism for the complexation with an oxoanion.

Fig. 20 SEM micrograph of tubularly assembled **9** obtained by solvent exchange from CH_2Cl_2 to water.

と、チューブ表面を超分子的に修飾することができる。例えば、カルボン酸陰イオンを有するベンゾキノン誘導体を加えると、ナノチューブからの発光が消光された。分光学的手法を用いた詳細な検討から、この消光は、HBC ユニットと壁に捕捉されたベンゾキノンとの間の電子移動によることが明らかになった。以上の結果は、両親媒性 HBC の側鎖末端に機能団をあらかじめ共有結合で導入せずとも、ナノチューブ表面を足場として、様々な機能修飾が可能であることを示している。また、ここで作製したナノチューブは高い水分散性を有するため、センサーやドラッグデリバリーシステムなどのバイオシステムへの応用も期待される。

おわりに

π 共役分子・高分子からなる薄膜を利用した電子デバイス、いわゆるプラスチックエレクトロニクスに強い関心が寄せられ、実用化へ向けた研究開発が盛んになされている。その実現のためには、目的とするデバイスに応じて、電極基板上にコンポーネント分子を都合良く配列させる技術の開拓が重要となっている。さらに将来、分子配列を完璧に制御してできる構造明確なナノオブジェクトをコンポーネントとして用いようとする、超分子エレクトロニクスの概念も提案されている²⁷⁾。しかしながら、現状では、組織体の形態をコンポーネント分子の構造から予測することは困難であり、機能開拓もこれからの課題である。HBC からなる自己組織化ナノチューブは、まさに機能発現へ向けた分子配列が完璧に制御された構造体の一例であり、適切な分子デザインにより、構造体に複合機能を付与することも可能である。今回、紹介したデザインと機能化のアプローチが、 π 電子系ナノ材料設計に新たな指針を与えることを期待したい。

謝 辞 本稿で述べた内容は、ERATO-SORST ナノ空間プロジェクトにおいて、Jonathan P. Hill 博士(現物質・材料研究機構)、本柳仁博士、山本拓矢博士、山本洋平博士、張関心博士、小阪敦子氏、砂有紀氏らとの共同研究によってなされた成果です。また、TEM の測定は石井則行博士(産業技術総合研究所)、フラッシュフォトリシス時間分解マイクロ波電導度測定は、田川精一教

授の研究グループ(大阪大学産業科学研究所)、マイクロ電極の作製は川合知二教授の研究グループ(大阪大学産業科学研究所)のご協力により実施されたものです。ここに深甚なる感謝の意を表します。

(2007 年 3 月 13 日受理)

文 献

- (a) F. J. M. Hoebe, P. Jonkheijm, E. W. Meijer, A. P. H. J. Schenning, *Chem. Rev.*, **105**, 1491 (2005); (b) "Electronic Materials: The Oligomer Approach" eds. by K. Müllen, G. Wegner, Wiley-VCH Weinheim, 1998; (c) "Carbon-Rich Compounds" eds. by M. M. Haley, R. R. Tykwinski, Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim, 2006; (d) F. Würthner, *Chem. Commun.*, **2004**, 1564
- (a) R. G. Harvey, "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons" Wiley-VCH: New York, 1997; (b) A. J. Berresheim, M. Müller, K. Müllen, *Chem. Rev.*, **99**, 1747 (1999); (c) M. D. Watson, A. Fechtenkötter, K. Müllen, *ibid.*, **101**, 1267 (2001); (d) A. C. Grimsdale, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 5592 (2005)
- C. D. Simpson, J. Wu, M. D. Watson, K. Müllen, *J. Mater. Chem.*, **14**, 494 (2004)
- (a) A. M. van de Craats, J. M. Warman, K. Müllen, Y. Geerts, J. D. Brand, *Adv. Mater.*, **10**, 36 (1998); (b) L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. MacKenzie, *Science*, **293**, 1119 (2001); (c) W. Pisula, A. Menon, M. Stepputat, I. Lieberwirth, U. Kolb, A. Tracz, H. Sirringhaus, T. Pakula, K. Müllen, *Adv. Mater.*, **17**, 684 (2005)
- J. P. Hill, W. Jin, A. Kosaka, T. Fukushima, H. Ichihara, T. Shimomura, K. Ito, T. Hashizume, N. Ishii, T. Aida, *Science*, **304**, 1481 (2004)
- T. Shimizu, M. Masuda, H. Minamikawa, *Chem. Rev.*, **105**, 1401 (2005)
- (a) E. Clar, C. T. Ironside, *Pro. Chem. Soc.*, **1958**, 150; (b) E. Clar, C. T. Ironside, M. Zander, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 142
- (a) A. Halleux, R. H. Martin, G. S. D. King, *Helv. Chim. Acta*, **129**, 1177 (1958); (b) W. Hendel, Z. H. Khan, W. Schmidt, *Tetrahedron*, **42**, 1127 (1986)
- (a) A. Stabel, P. Herwig, K. Müllen, J. P. Rabe, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 1609 (1995); (b) P. Herwig, C. W. Kayser, K. Müllen, H. W. Spiess, *Adv. Mater.*, **8**, 510 (1996); (c) A. Fechtenkötter, K. Saalwächter, M. A. Harbison, K. Müllen, H. W. Spiess, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 3039 (1999)
- (a) M. Müller, C. Kübel, K. Müllen, *Chem. Eur. J.*, **4**, 2099 (1998); (b) C. Kübel, K. Eckhardt, V. Enkelmann, G. Wegner, K. Müllen, *J. Mater. Chem.*, **10**, 879 (2000); (c) S. Ito, M. Wehmeier, J. D. Brand, C. Kübel, R. Epsch, J. P. Rabe, K. Müllen, *Chem. Eur. J.*, **6**, 4327 (2000)
- (a) C. G. Clark, K. L. Wooley, "Dendrimer and Other Dendritic Polymers" eds. by J. M. J. Fréchet, D. A. Tomalia, Wiley: New York, 2002, p 147; (b) A. Mueller, D. F. O'Brien, *Chem. Rev.*, **102**, 727 (2002); (c) D. L. Gin, W. Gu, B. A. Pindzola, W.-J. Zhou, *Acc. Chem. Res.*, **34**, 973 (2001)
- T. Davidson, K. B. Wagener, Acyclic Diene Metathesis (ADMET) Polymerization. In "Materials Science and Technology: Synthesis of Polymers" eds. by A. D. Schluter, Wiley-VCH, New York, 1999, Chapter 4
- W. Jin, T. Fukushima, A. Kosaka, M. Niki, N. Ishii, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8284 (2005)
- (a) T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.*, **34**, 18 (2001); (b) R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 3760 (2006)
- T. Yamamoto, T. Fukushima, Y. Yamamoto, A. Kosaka, W. Jin, N. Ishii, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 14337 (2006)
- J. Motoyanagi, T. Fukushima, A. Kosaka, N. Ishii, T. Aida, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **44**, 5120 (2006)

- 17) J. Motoyanagi, T. Fukushima, N. Ishii, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 4220 (2006)
- 18) S. R. Trenor, A. R. Shultz, B. J. Love, T. E. Long, *Chem. Rev.*, **104**, 3059 (2004)
- 19) W. Jin, T. Fukushima, M. Niki, A. Kosaka, N. Ishii, T. Aida, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **102**, 10801 (2005)
- 20) (a) "Materials-Chirality Topics in Stereochemistry", Vol. 24, eds. by M. M. Green, E. W. Meijer, R. J. M. Nolte, Wiley Interscience, Hoboken, NJ, 2003; (b) E. Yashima, K. Maeda, T. Nishimura, *Chem. Eur. J.*, **10**, 42 (2004); (c) M. M. Green, in "Circular Dichroism: Principles and Applications" eds. by N. Berova, K. Nakanishi, R. W. Woody, Wiley-VCH, New York, 2nd Ed., 2000, p 491
- 21) M. M. Green, J.-W. Park, T. Sato, A. Teramoto, S. Lifson, R. L. B. Selinger, J. V. Selinger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 3138 (1999)
- 22) J. van Gestel, A. R. A. Palmans, B. Titulaer, J. A. J. M. Veke-mans, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 5490 (2005)
- 23) Y. Yamamoto, T. Fukushima, W. Jin, A. Kosaka, T. Hara, T. Nakamura, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, T. Aida, *Adv. Mater.*, **18**, 1297 (2006)
- 24) Y. Yamamoto, T. Fukushima, Y. Suna, N. Ishii, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, M. Taniguchi, T. Kawai, T. Aida, *Science*, **314**, 1761 (2006)
- 25) (a) J. L. Sessler, P. A. Gale, W.-S. Cho, "Anion Receptor Chemistry" The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2006; (b) W.-S. Yeo, J.-I. Hong, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 3769 (1998); (c) Y. Kubo, M. Tsukahara, S. Ishihara, S. Tokita, *Chem. Commun.*, 2000, 653; (d) Y. Kubo, S. Ishihara, M. Tsukahara, S. Tokita, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2002, 1455; (e) S. Nishizawa, Y.-Y. Cui, M. Minagawa, K. Morita, Y. Kato, S. Taniguchi, R. Kato, N. Teramae, *ibid.*, 2002, 866
- 26) G. Zhang, W. Jin, T. Fukushima, A. Kosaka, N. Ishii, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 719 (2007)
- 27) (a) A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *Chem. Commun.*, 2005, 3245; (b) E. W. Meijer, A. P. H. J. Schenning, *Nature*, **419**, 353 (2002)

PROFILE

福島孝典 科学技術振興機構 ERATO-SORST ナノ空間プロジェクト・グリープリーダー 東京大学大学院工学系研究科・特任准教授 博士(理学)。

〔経歴〕1996年東北大学大学院理学研究科化学専攻博士課程後期中退。同年、同大学大学院理学研究科助手。2001年より科学技術振興事業団(現科学技術振興機構)ERATO 相田ナノ空間プロジェクト研究員を経て、2004年より現職。2006年5月より東京大学特任助教授(委嘱)。2005年高分子学会 Wiley 賞受賞。〔専門〕有機化学, 超分子化学, 高分子化学。〔連絡先〕e-mail: [redacted]

金 武松 科学技術振興機構 ERATO-SORST ナノ空間プロジェクト・研究員 博士(工学)。

〔経歴〕2000年九州大学大学院工学研究科物質創造工学専攻博士課程修了。同年日本学術振興会特別研究員(PD)を経て、2001年より現職。〔専門〕有機化学, 超分子化学, 高分子化学。〔連絡先〕e-mail: [redacted]

相田卓三 東京大学大学院工学系研究科・教授 科学技術振興機構 ERATO-SORST ナノ空間プロジェクト・研究総括 工学博士

〔経歴〕1984年東京大学大学院工学系研究科博士課程修了。同年、同大学工学部助手、1988年同講師、1990年同助教授を経て、1996年より現職。同年科学技術振興事業団さきがけ21研究員を経て、2000年より科学技術振興事業団(現科学技術振興機構)ERATO 相田ナノ空間プロジェクトリーダーを兼務。1988年日本化学会進歩賞、1993年高分子学会賞、1998年基礎錯体工学研究会賞、1999年 Wiley 高分子科学賞、1999年日本 IBM 科学賞、2000年名古屋メダルセミナー銀賞、2001年東京テクノフォーラム21金賞、2005年井上科学振興財団井上学術賞、2005年アメリカ化学会 Arthur K. Doolittle Award 受賞。〔専門〕高分子化学, 超分子化学, 生態関連化学。〔連絡先〕e-mail: [redacted]