

氏 名 河尾真宏

学位（専攻分野） 博士（理学）

学位記番号 総研大甲第 1119 号

学位授与の日付 平成 20 年 3 月 19 日

学位授与の要件 物理科学研究科 構造分子科学専攻
学位規則第 6 条第 1 項該当

学位論文題目 Synthesis and Self-organization of The Giant Porphyrin
Wires

論文審査委員	主 査 教授	田中 晃二
	准教授	永田 央
	准教授	江 東林
	准教授	櫻井 英博
	教授	宇野 英満(愛媛大学)
	教授	小川 琢治(大阪大学)

論文内容の要旨

研究の背景

ナノテクノロジーの発展により、新たな素子や物質などが発見され、それらの情報、素材、医療など様々な分野への技術的応用が期待されている。ナノテクノロジーは、その手法からリソグラフィなどのトップダウンアプローチと分子などの自己組織化を利用したボトムアップアプローチに分類されている。トップダウンアプローチは、大面積のものの作成は容易であるが、原子レベルの精度を実現することは困難である。一方、ボトムアップアプローチは、原子レベルの精度でものを作れるが、大面積のものを意図通りに作ることは困難である。この二つの手法の欠点を克服できれば、原子レベルの精度で任意の大きさのものを作成することが可能になり、人類は究極の物質合成手法を手に入れることになる。

研究目的

著者は、分子の自己組織化で規則性の高い構造体をできるだけ大面積で作成する手法の開発と、そのようにしてできたものの電気や光物性を研究することでボトムアップアプローチの欠点を克服することを目指し研究を行った。小さな分子の自己組織化の研究は多いが、小さな分子では組織化体の構造がほとんどの場合自然に決定されて制御困難である。そこで、ある程度の大きさ(10~100 nm)までは合成的手法で分子を作成し、その比較的大きな分子を表面上で自己組織化することを考えた。

その研究の手始めとして、1次元の巨大分子=ポルフィリンワイヤの自己組織化の研究を行った。ポルフィリンワイヤを対象に選んだ理由は次の通りである。(1) π 共役した長鎖分子としては、安定で取り扱いやすい、(2) 置換基の変換が容易である、(3) 中心金属として様々な原子が導入可能であり、機能化がしやすい。また、中心に様々な金属原子を導入できるポルフィリンは、その金属原子を使ってさらに複雑な構造体を作成することができる。さらに、金属の違いによりポルフィリンの性質も変化させることができる。側鎖を変えることでポルフィリンの性質も変化する。これにより、自己組織化構造も変化する。側鎖に機能性部位を付加することもできる。このような性質から、ポルフィリンは分子ナノ構造体の良い材料であるといえる。

実験結果

今回の研究で著者は、メソ位にジアセチレンを導入したポルフィリンを酸化カップリングさせることで最大約 400 量体程度のポルフィリンワイヤを合成した。合成したポルフィリンワイヤを分子量ごとに分取し、基板表面への自己組織化を行った。用いた基板は、マイカ、ガラス、酸化シリコン、HOPG で、ポルフィリンワイヤの THF/H₂O 混合溶液を格基板に滴下し自然乾燥した。その結果、HOPG 基板上でのみ規則正しい集合体を形成することに成功した。ポルフィリンワイヤの長さ、濃度の違いにより、3種類の集合体が AFM により観察された。しかし、この集合体は、基板表面のごく一部でしか確認されずさらなる応用、

測定が困難であった。

そこで、広範囲にわたり規則正しい構造体を作製する方法として、基板をポルフィリンワイヤ溶液に浸すという方法を用いた。ポルフィリンワイヤの THF/H₂O 混合溶液に HOPG 基板を 2 日浸すことにより、規則正しい集合体を基板表面ほぼ全体に作製することに成功した。集合体の厚さは約 2 nm であり、ポルフィリンワイヤが数層かさなっていると考えられる。集合体は直線状の構造をしており、絶縁性基板へ転写することにより電気伝導度測定などが容易であると考えられる。

そこで次に、他の絶縁性基板へ転写を行った。HOPG 上の集合体の電気伝導特性、光特性の測定には絶縁性かつ透明な基板上への転写が必要である。ガラス基板、マイカ基板に HOPG サンプルを押し付け転写を試みたが密着性が悪いことなどにより転写は成功しなかった。そこで、エポキシ樹脂を用いて転写を行った。まず、ガラス基板上に硬化前のエポキシ樹脂を薄く延ばしその上に HOPG サンプルを乗せ押し付けた。エポキシ樹脂硬化前なので HOPG 基板と密着が可能である。エポキシ樹脂の硬化後、HOPG 基板を取り除き HOPG 上の集合体を転写した。AFM によりエポキシ表面を観察した結果、一部で直線状のワイヤが観察された。

まとめ

著者は、分子の自己組織化で規則性の高い構造体をできるだけ大面積で作成する手法の開発と、そのようにしてできたものの電気や光物性を研究することでボトムアップアプローチの欠点を克服することを目指し研究を行った。本研究では、合成的手法により 1 次元の巨大分子であるポルフィリンワイヤの作製し、この分子を用い基板上に自己組織化集合体を作製することに成功した。合成的手法と自己組織化を融合しサブマイクロメートルオーダーの規則正しい集合体を作製するという手法の開発に成功したといえる。さらに、この集合体を他の絶縁性基板への転写を試みた。これにより HOPG 基板上の様々な集合体の電気伝導度特性、光特性の測定が可能になると考えられる。

論文の審査結果の要旨

河尾君は、ポルフィリンポリマーを主体とした長鎖有機分子の単一分子での電気・光特性に興味を持ち、計測に適した分子の設計と合成、およびその固体表面上での自己組織化とその転写の研究を行った。

第1章では、複雑な分子ナノ構造体の作製は、分子ナノ科学の根幹的テーマであることを示し、その背景についても説明している。これまでに、主に小さな分子の自己組織化を用いて分子ナノ構造体が作製されてきたが、この方法では複雑な構造体を作ることが困難である。それ故、同君は有機合成で100nm程度の分子を作製しこれを自己組織化させることを提案し、複雑な構造を分子内に組み込んだポリマー合成と固体表面上で自己組織化させることでミリメートルレベルの構造体を作製することを目指した。巨大分子としては、ポルフィリン環がブタジインにより結合しているポリマーを用いた。

第2章では、基本となるポルフィリンの合成及び、そのオリゴマーとポリマーの単離を行い、これらの基本的な性質を調べ、ポリマーは吸収端が900nmを越える小さな E_g を持つことが判り、ポルフィリン環同士が効率的に共鳴していることを明らかにした。

第3章では、ポルフィリンポリマーのグラファイト上での自己組織化をキャスト法と浸漬法を用いて検討した。その結果、ポルフィリン鎖間の距離が5nmで鎖の高さが0.5nmの構造体（タイプA）、鎖間距離が10nmで鎖高が0.5nmの構造体（タイプB）、鎖間距離が15nmで鎖高が1nmの構造体（タイプC）の3種類の自己組織化体を作り分けることに成功した。しかも、浸漬法を用いると、6 x 8mmの大きさのグラファイト表面全面に均一な構造体が作製できることを明らかにした。これらの構造体は、（1）ひとつの分子鎖の計算上の最大直径が約2.3nmにも関わらず、鎖間距離が5nmの整数倍になる。（2）自己組織体を作製する溶媒として水が必要である。（3）高真空中で長時間おくと自己組織体の形が変わることを明らかにしている。これらのことから、おそらくポルフィリン鎖と水もしくは用いた有機溶媒が複合化した自己組織体であろうと結論づけた。

第4章では、このようにして作製したグラファイト上の自己組織体を、絶縁性で光学的に透明度の高い固体表面上へ転写することを試みた。グラファイトは、親油的で有機分子の自己組織化には適しているが、伝導性がありまた光を通さないため、分子レベルの電気特性や光学特性を研究するには適さない。絶縁性で透明な固体としてエポキシ樹脂と酸化アルミを用いた。完全に固化する前のエポキシ樹脂をグラファイト上の自己組織体に押しつけ、固化後に剥離して原子間力顕微鏡で観察したところ、エポキシ樹脂の一部に直線的なポルフィリン鎖が転写されていることが分かった。また、酸化アルミの蒸着による転写も試みており、表面全体の転写が可能であることを示唆する結果を得ている。

これまで、長鎖の分子を絶縁性固体表面上に直線的に並べることは困難であり、今回の手法で初めて可能になった。これを用いることで様々な単分子物性計測が可能になり大変意義が大きな成果である。このように、本論文の内容は独創的であり、有機ナノ科学の発展に大きく寄与すると判断される。本研究内容は、既にいくつかの国際学術誌に発表済みである。以上より、本申請論文は博士（理学）の学位論文として十分であると判断した。