

イオン性分子集合体を用いたオルガノゲル およびらせんナノファイバーの作製

(東北大院・工,¹ 東北大・多元物質科学研究所²)

吉井祐弥,¹ 星野哲久,^{1,2} 芥川智行^{1,2}

Fabrications of Organogels and Helical Nanofibers using Ionic Molecular-Assemblies

(¹ Graduate School of Engineering and ² IMRAM, Tohoku University)

Yuuya Yoshii,¹ Norihisa Hoshino,^{1,2} and Tomoyuki Akutagawa^{1,2}

【序】 伝導性や発光特性を発現する機能性ナノファイバーの創製には、電子活性な π 共役系分子への電荷移動相互作用、疎水性相互作用、水素結合性相互作用の導入が有効である。例えば、ヘキサベンゾコロネンやテトラチアフルバレン誘導体から形成される半導体ナノファイバーが報告されている。機能性ナノファイバーを形成する分子系は、非常に複雑な分子設計をもとに実現され、有機合成に多大な時間とコストを要するのが難点である。本研究では、より簡便かつ汎用性の高い手法を用いた機能性ナノファイバーの創製に着目した。プロトンアクセプター分子であるアニリン誘導体とプロトンドナー分子である *L*- or *D*-酒石酸の分子間プロトン移動を利用する事で、二成分系らせん

ナノファイバーの作製を試みた。

また、らせんナノファイバーの形成は、オルガノゲルの形成と密接

に関係した。

【実験】 アニリン、*o*-, *m*-, *p*-フルオロアニリン及び *p*-クロロ、*p*-ブロモ、*p*-ヨードアニリンと酒石酸を 1:1 の混合比で CH₃OH、C₂H₅OH、THF、acetone、CH₃CN 溶媒に溶解させ、オルガノゲルとナノファイバーの形成に関する検討を行った。これらの溶液を、石英基板および HOPG 基板上にキャスト法を用いて固定し、分子集合体構造の SEM 観察および各種スペクトル測定 (CD、UV、IR スペクトル) を試みた。また、蒸発法を用いて作製した (Ani⁺)(*L*-Tart⁻) および (*p*-BrAni⁺)(*L*-Tart⁻) については、単結晶試料が得られた事から、単結晶 X 線結晶構造解析を用いた分子配列の詳細な検討を試みた。

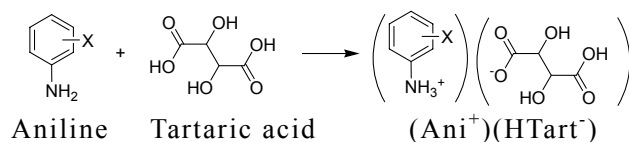


図 1 本研究で使用した分子の構造。

【結果】 図 2 は、 $(\text{Ani}^+)(\text{L-Tart}^-)$ のユニットセルの a -軸投影図である。 L-Tart^- は、カルボキシル基部位の分子間 $\text{O-H}\cdots\text{O}$ 水素結合により、 b -軸方向に一次元的な水素結合鎖を形成していた。カチオン分子である Ani^+ は、一次元水素結合鎖に垂直に配列し、双極子-双極子相互作用により、水素結合鎖を互いに連結していた。分子集合体中で、静電相互作用・水素結合相互作用・双極子-双極子相互作用に支配された分子配列様式が実現していた。

同様に、1:1 の混合比から得られる $(p\text{-FAni}^+)(\text{D-Tart}^-)$ は、 CH_3OH 、 THF 、 acetone 、 CH_3CN などの溶液中でオルガノゲルを形成した。 o -位や m -位にフッ素基を導入した $(o\text{-FAni}^+)(\text{D-Tart}^-)$ や $(m\text{-FAni}^+)(\text{D-Tart}^-)$ では、オルガノゲルの形成が確認されなかった。 $(p\text{-FAni}^+)(\text{D-Tart}^-)$ は、単結晶を形成する $(\text{Ani}^+)(\text{L-Tart}^-)$ と類似の水素結合・分子配列様式を取る事が、IR スペクトルの測定から示唆された。 D-Tart^- アニオンによる一次元水素結合鎖の形成と $p\text{-FAni}^+$ 分子のフッ素基に由来する強い双極子-双極子相互作用の存在がオルガノゲルの形成を支配する分子間相互作用と考えられる。

$(p\text{-FAni}^+)(\text{D-Tart}^-)$ の CH_3CN 溶液を用いて、HOPG 基板上に作製したキャスト膜の表面構造は、 $1\times 1\times 50\ \mu\text{m}$ サイズのファイバー状の分子集合体から構成されていた (図 3)。らせんナノファイバー同士が互いに 3 次的に絡み合った高次構造を形成し、オルガノゲルの形成に典型的な集合体構造であった。また、 $(p\text{-FAni}^+)(\text{D-Tart}^-)$ では、右巻きらせん構造が観測され、ファイバー直径は溶液の濃度を増加させると増加する傾向があった。また、石英基板上にキャスト法を用いて固定した薄膜の CD スペクトルでは、 $p\text{-FAni}^+$ のベンゼン環に由来する $\pi\text{-}\pi^*$ 遷移による活性が出現した事から、カチオンはらせん型の π スタック構造を形成していると考えられる。当日は、他の Aniline 誘導体を用いた検討を含め、分子構造とオルガノゲル・らせんナノファイバー形成について議論する。

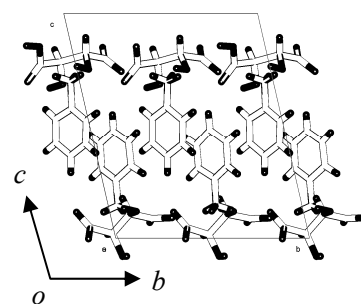


図 2 $(\text{Ani}^+)(\text{L-Tart}^-)$ のユニットセルの a 軸投影図。

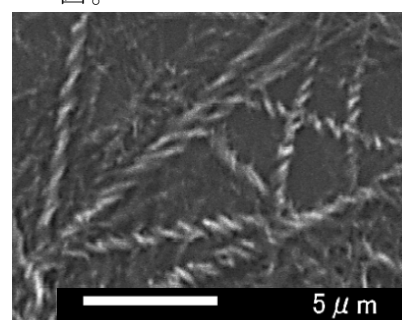


図 3 $(p\text{-FAni}^+)(\text{D-Tart}^-)$ が HOPG 基板上で形成するらせんファイバー状の分子集合体の SEM 画像。