

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24350116

研究課題名(和文) デンドリマー超分子組織体の創製

研究課題名(英文) Synthesis of Dendritic Supramolecular Polymers

研究代表者

山元 公寿 (Yamamoto, Kimihisa)

東京工業大学・資源化学研究所・教授

研究者番号：80220458

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究において、代表者が開発した 共役デンドリマーを鍵分子として、独自の機能を活用してデンドリマー超分子組織体を構築した。代表者の見いだした精密有機分子集積を駆使し、2-3次元の超階層制御した新しい超構造組織体を提案できた。

本研究では分子機能を運動・増幅して取り出せる金属超構造ナノシステムを目指し、デンドリマー超構造体の新合成法およびそれを自在に組み上げあげた超階層構造界面の構築を追求し次の成果を得た。(1) デンドリマーへの精密有機分子集積法の確立、(2) デンドリマー超分子組織体の構築(3) デンドリマー精密集積界面の構築

研究成果の概要(英文)：Dendritic supramolecular polymers (DSPs) used a dendrimer as monomers of SPs have attracted growing interest. Phenylazomethine Dendrimer (DPA) consists of π -conjugated imine backbones with an electron density gradient, where the inner imine groups act as a coordination site. Therefore, DPAs show a stepwise radial complexation with Lewis acids such as metal salts and triphenylcarbenium cation (TPM). This character leads to construct the DSP (i.e. a linear cross linking molecule which has TPM in its both terminals (linker) was designed and coordinated to the first layer of DPA). This DSP is a first example of a DSP that can precisely accumulate metal salts onto its outer layer. We demonstrated the new applications of a DSP such as the template for metal arrangement. Additionally, we obtained the dendritic supramolecular sheet (DSS) by selecting a four-substituted dendrimer (ZnTPPG4). In conclusion, the DSP and the DSS of DPA were prepared and proved that it can accumulate SnCl₂.

研究分野：高分子錯体科学

キーワード：デンドリマー 超分子組織体 金属集積

1. 研究開始当初の背景

自然界を眺めると光合成や酵素反応などの巧妙な生命現象は、すべて分子機能が運動・増幅・出力する一連の高効率システムが構築されている。しかし、人工系では液晶、導電性高分子などの極めて単純な分子系からしか光電子デバイスが作られていないのが現状である。世界的な潮流として単純な物質系(金属錯体、ナノ粒子、ナノチューブなど)を基板に固定した単分子デバイスを目指した研究が着手され始めている。現在我々が取り扱える物質は、巨大分子、超分子、分子組織などサイズも大きくなり形態も多岐にわたり、分子間の機能運動を起こす場が拡がってはいるが、未だ機能を効率よく増幅・運動させて取り出すには至っていない。次世代に向けて分子機能を運動・増幅して効率よく取り出すナノシステムの構築には、ナノ超構造体の創製と基盤上への精密配置が強く望まれている。

代表者らは、幾何学的に密度勾配をもつ dendrimer には分子内電子勾配が存在すると予想し、金属集積部位としてアゾメチン(イミン)を有する研究代表者独自の共役 dendrimer の合成に成功した。興味あることに第1世代 2 3 第4世代と中心核の世代の金属配位が完全に終わらないとそれより外側の世代での錯形成が始まらないという、他に類例のない金属イオンの多段階放射状錯形成を世界で初めて発見した[Nature 2002]。dendrimer のナノ構造体に金属の数と位置を決めて精密にしかも自在に集積させる独自の手法を確立、数多くの新しい光・電子・触媒などの分子機能を見いだしている。

更に、代表者らは独自の dendrimer を鍵分子として、本研究の基盤となる知見を見いだしている。

(1)段階的放射状錯形成を更に追求し、金属イオンに換えて有機カチオンも同様の原理で dendrimer の中に集積を可能とし、分子数と結合位置を精密に制御した集積を確認した。これにより、分子設計の拡張性の大きい有機分子を自在に集積できる事になった。特に長鎖アルキルカチオンと金属塩の精密ハイブリッド集積にも成功している。研究代表者の dendrimer は 1-30 の多点の結合サイトを持ちしかも、結合数を精密に制御できる他に類例のない分子である事が特徴である。

この特徴を活かしこの dendrimer を超分子結合基としても用いる事は、まさに、3次元精密超構造体の創製の条件に見合うものである。

(2)キャストという極めて単純な方法で基板界面に、自己組織化によって可視光波長に迫る約 400 nm の微細周期配列構造の自発的な生起を発見した。ドットやハニカム構造などの周期配列構造も確認している。直線状の

高分子では高分子鎖の絡み合いでランダムに凝集すると言う常識を覆し、dendrimer の剛直球状に由来する低粘性溶液に基づき初めて超微細規則的配列が可能になったものである。超構造界面構築への新しいアプローチとなり得る。

2. 研究の目的

本研究は代表者が開発した共役 dendrimer を鍵分子として、独自の機能を活用して dendrimer 超分子組織体を構築する内容である。代表者の見出した精密有機分子集積を駆使し、2-3次元の超階層制御した新しい超構造組織体を提案することを目的としている。

3. 研究の方法

具体的には(1)dendrimer への精密有機分子集積法の確立、(2)dendrimer 超分子組織体の構築、(3)dendrimer 精密集積界面の構築を展開する。

分子機能を運動・増幅して取り出せる金属超構造ナノシステムを目指し、dendrimer 超構造体の新合成法およびそれを自在に組み上げあげた超階層構造界面の構築を追求する。

代表者は精密金属集積高分子の発見者として精密設計した dendrimer をここ5年間でも30種類以上新しく合成し、20種類近くの金属の集積を可能としており、簡便かつ収率高い手法ならびに金属集積条件の詳細なデータを蓄積している。それらの知見を総合して、有機カチオンを選定しこれを合成し、精密機能分子集積法を確立する。

4. 研究成果

(1)有機カチオンの精密集積

トリフェニルカチオンを有機カチオンとして用いて、dendrimer 内への有機カチオンの精密集積を実施した。G4 dendrimer の段階的放射状錯形成は計30の配位サイトを含む4段の平衡の複雑系であるので、単純化したフェニルアゾメチン dendron、G1、G2を合成し、有機カチオンの段階的放射状錯形成を、分光法により定量的に解析した。錯形成時における等吸収点のシフトに要した有機カチオンの当量数により、錯形成挙動を解析できる。大きな立体障害があると想定されるが、定量的に内側から段階的に有機カチオンが気息的に集積された。これより、有機カチオンの数を精密にコントロールする事が可能になった。あわせて、¹H-NMR のプロトンおよび¹³C-NMR のイミン炭素のケミカルシフトから、カルボニウムカチオンがイミン窒素と結合していること確認した。コアの違う種々のフェニルアゾメチン dendrimer へのカチオン集積を、タイトレシオン

による紫外可視吸収分光スペクトルから確認、金属イオンと同様に扱える事が判明した。有機カチオンの精密集積の普遍性を実証できた。

さらに、トリフェニルカチオン誘導体と金属塩とのハイブリッド集積を試みた。有機カチオンと金属塩のルイス酸性の大小により、 dendrimer 内での集積位置が決まる。

自己組織化能を有する有機カチオンの集積を目指し、長さアルキル基を有するトリフェニルカチオンを合成した。 dendrimer への集積を確認できた。

(2) 液晶 dendrimer の配向

メソゲン基として炭素数 12 の長鎖アルキル 4-シアノピフェニルを末端に置換した第 3 世代のフェニルアゾメチン dendrimer の合成に成功した。GaCl₃ を用いて測定を行った結果、3 段階の等吸収点が観測された。内側からの段階的な錯形成が確認され、数を精密に制御して、 dendrimer 内に金属塩を集積できる事が明らかとなった。

偏光顕微鏡を用い、液晶 dendrimer の組織観察並びに分子配向を観察した。液晶温度範囲において dendrimer は相転移せず、単一の相を保持し続ける。また、液晶温度中において、応力を加える事により液晶分子の相互作用から一軸配向させる事がわかった。

(3) 架橋基となる有機カチオンを設計合成

dendrimer の精密有機分子集積を駆使し、共役 dendrimer を超分子連結基として利用して 2-3 次元の超階層構造の構築を目指し、架橋基の合成を行った。第 4 世代のフェニルアゾメチン dendrimer のサイズに基づき連結基の長さを設計し、6 単位のエチニルベンゼンが連結した分子の両末端にトリチルカチオンを持つ剛直な連結基を合成した。これを dendrimer と錯形成させて、平衡状態にて基盤上へキャストした。直線状の dendrimer 超分子構造体の形成を確認した。

(4) 有機 - 金属ハイブリッド dendrimer の組織化

これまで、フェニルアゾメチン dendrimer - 金属錯体が精密に集積される事は明らかとしている。有機カチオンを利用した超分子構造体の構築法を基盤として、精密に金属を集積させた有機金属ハイブリッド dendrimer についても超構造体を得る条件を確定した。 dendrimer の合成条件を探索、金属イオンの漏れ出しの無い集積に成功した。

キャストなど単純な方法にて自己組織化配列や dendrimer 超分子連結基で作製した超構造体を創製、直線状の超分子ポリマーが観測できた。有機 - 金属ハイブリッド dendrimer 超分子組織体の高次構造や階層構造が観測できた。

(5) 超分子 dendrimer の合成

連結基を精密に設計合成した。これを集積させて超分子 dendrimer を基板上へ形成させた。AFM や TEM により直線状の超分子ポリマーが観測できた。特に超分子 dendrimer に金属集積をさせて AFM により観測し、超分子をナノ粒子の配列制御のテンプレートに利用できる可能性を確認できた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3 件)

- 1) "Precision Synthesis of Subnanoparticles Using Dendrimers as a Superatom Synthesizer"
Kimihisa Yamamoto, Takane Imaoka, Acc. Chem. Res. 2014, 47, 1127-1136.
<査読有> 10.1021/ar400257s
- 2) "Deposition of the Monodispersed Pt Nanodots on a Substrate by Using the Pt Nanoparticle-Containing Dendrimer Micelle Aqueous Solution"
Isao Hirano, Takane Imaoka, Kimihisa Yamamoto, J. Inorg. Organomet. Polym., 2014, 24, 214-218.
<査読有> 10.1007/s10904-013-9879-9
- 3) "Extended Potential-gradient Architecture of a Phenylazomethine Dendrimer"
Takane Imaoka, Naoki Inoue, Kimihisa Yamamoto, Org. Lett. 2013, 15, 1810-1813.
<査読有> 10.1021/ol4003493

[学会発表](計 5 件)

- 1) "フェニルアゾメチン dendrimer を用いた超分子型金属配列テンプレートの創製"
平林勇輝, 大竹優也, アルブレヒト建, 山元公寿
日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 28 日, 名古屋大学 東山キャンパス, 愛知県名古屋市
- 2) "Synthesis of fine-controlled metal particles using a dendrimer reactor"
Kimihisa Yamamoto
3rd International Conference and Exhibition on Materials Science & Engineering, 2014/10/06, Hilton San Antonio Airport, U.S.A.
- 3) "精密金属集積能を持つ超分子ポリマーの創製"
大竹優也, アルブレヒト建, 山元公寿
日本化学会第 93 春季年会, 2013 年 3 月 23 日, 立命館大学びわこくさつキャンパス, 滋賀県草津市

- 4) "新規液晶性 dendrimer の合成と自己組織化"
岡本行勉, 今岡享稔, 山元公寿
日本化学会第 93 春季年会, 2013 年 3 月 22 日, 立命館大学びわこくさつキャンパス, 滋賀県草津市

- 5) "フェニルアゾメチン dendrimer と架橋分子を用いた超分子ポリマーの創製"
大竹優也, アルブレヒト建, 山元公寿
第 61 回高分子討論会, 2012 年 9 月 13 日, 名古屋国際会議場, 愛知県名古屋市

〔その他〕

山元・今岡研究室 ホームページ
<http://www.res.titech.ac.jp/~inorg/yamamoto/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山元 公寿 (YAMAMOTO, Kimihisa)
東京工業大学・資源化学研究所・教授
研究者番号: 80220458

(2) 研究分担者

今岡 享稔 (IMAOKA, Takane)
東京工業大学・資源化学研究所・准教授
研究者番号: 80398635