

研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19550034  
 研究課題名（和文） マクロサイクルによって形成される超分子ナノ構造体と高次機能の調査  
 研究課題名（英文） STUDIES ON SUPRAMOLECULAR STRUCTURES AND PROPERTIES OF MACROCYCLIC NANOTUBE CHANNELS  
 研究代表者  
 小野 克彦（ONO KATSUHIKO）  
 名古屋工業大学・大学院工学研究科・助教  
 研究者番号：20335079

## 研究成果の概要：

水は、液体および固体状態において、二次元および三次元ネットワーク構造を形成しており、この集合体が水の性質を決定している。しかし、一次元構造を有する水の性質と機能については未知である。これは現在、水分子を一次元に整列させる手法が確立されていないためである。本研究では、マクロサイクルの自己組織化によって形成される超分子ワイヤが、水分子の一次元ネットワークを内包するナノチューブの集積体であることを発見した。この構造を調査するとともに、一列に並んだ水の性質と機能を調査した。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

## 研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

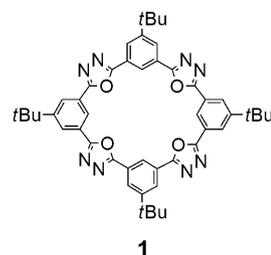
キーワード：構造有機化学

## 1. 研究開始当初の背景

我々は、芳香族環状オリゴマー（マクロサイクル）の構造が集合状態に及ぼす影響に注目し、有機 EL（エレクトロルミネッセンス）素子のキャリア輸送材料としてその物性を調査してきた。この結果、マクロサイクルは分子間に強力な相互作用が働くため、電子輸送材料として良好であることが分かった。一方、オキサジアゾール化合物を構成単位にもつ化合物において、自己組織化で形成された集合体が新たな性質や機能を示すという超分子化学の研究が報告されていた。そこで我々は、マクロサイクル **1** の自己組織化に関する調査を行った。得られた物質を走査型電

子顕微鏡（SEM）で観察したところ、ワイヤ状の構造体が生成していることを発見した。また、この超分子構造体の元素分析を行った結果、マクロサイクル 1 分子

に対して、水が 1 分子包接されていることが分かった。有機物であるマクロサイクル **1** と無機物である水クラスターのハイブリッド（複合体）が形成されていれば、新たな性質や機能が期待されるため、この超分子集合体につ



いて構造と物性の調査を開始した。

## 2. 研究の目的

(1) マクロサイクル**1**の自己組織化を調査し、超分子構造体の形成を確認する。また、組織化条件によって超分子構造体のモルフォロジーに違いが生じるか調査する。

(2) 自己組織化過程をスペクトルで追跡し、単量体から超分子構造体に変化している様子を調査する。

(3) 超分子構造体の構造を調査する。特に、水クラスタがどのような構造をとっているか調査する。

(4) 水クラスタの性質を調査する。この水クラスタは、マクロサイクルによって構造が制御されているため、一般的な水と異なる性質が期待される。そこで、水の物性を調査する。

## 3. 研究の方法

(1) 二種類の貧溶媒を用いて、マクロサイクル**1**の自己組織化を調査する。得られた超分子構造体を実体顕微鏡と SEM で観察し、モルフォロジーを調査する。

(2) 自己組織化過程を蛍光スペクトルで追跡する。一定時間ごとにスペクトルを測定し、マクロサイクルが集合して超分子構造体を生成する過程について調べる。

(3) 超分子構造体の内部構造を直接的に観測することは出来ないため、単結晶を作製して X 線構造解析を行う。この粉末パターンと超分子構造体の X 線回折 (XRD) パターンを比較し、分子配列を考察する。

(4) 熱分析を行い、水の放出温度を調査する。また、赤外吸収 (IR) スペクトルを測定し、水分子間に相互作用が存在するか調査する。

## 4. 研究成果

(1) マクロサイクル **1** の自己組織化過程を図 1 に示す。0.25 wt/vol% のクロロホルム溶液 (10 mL) に貧溶媒である酢酸エチルあるいはヘキサン (10 mL) を添加すると、1 分間後から徐々に白濁して沈殿が生じた。これをガラス基板に採取し、実体顕微鏡で観察すると綿状物質であった (図 2)。

また、上記で得られた超分子集合体を走査型電子顕微鏡 (SEM) で拡大すると、それぞれ超分子ワイヤが観測された (図 3)。特に、クロロホルム/酢酸エチル溶液から得たもの

は、直径 380 nm および長さ 100  $\mu\text{m}$  以上であり、分子導線として応用が期待される形状を有していた。一方、クロロホルム/ヘキサン溶液から得たものは、直径約 100 nm であった。この結果から、組織化条件によって超分子ワイヤのモルフォロジーを制御できると期待される。

(a) After 1 min



(b) After 1 h



ヘキサン 酢酸エチル

(c) After 1 day

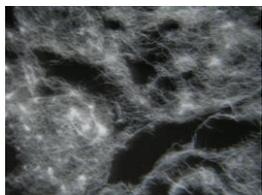


(d) After 1 week



図 1. マクロサイクル **1** の自己組織化過程

(a)  $\text{CH}_3\text{Cl}$ /ヘキサン

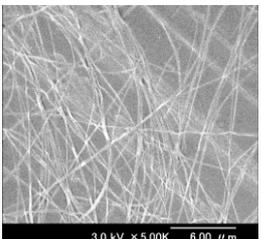


(b)  $\text{CH}_3\text{Cl}$ /酢酸エチル



図 2. 超分子ワイヤの実体顕微鏡写真

(a)  $\text{CH}_3\text{Cl}$ /ヘキサン



(b)  $\text{CH}_3\text{Cl}$ /酢酸エチル

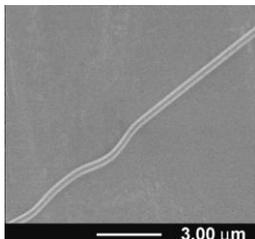


図 3. 超分子ワイヤの SEM 写真

(2) マクロサイクルの自己組織化過程を調査する目的で、超分子ワイヤの生成過程を蛍光スペクトルで追跡した。クロロホルム溶液では、330–370 nm に極大値を示す発光バンドが観測された。これに酢酸エチルを添加するとバンド強度が徐々に低下し、370–420 nm に極

大値をもつ発光バンドが現れた (図 4a)。この結果、約 12 時間で単量体は消失し、超分子集合体が形成されていた。また、395 と 412 nm の発光バンドは固体スペクトルに一致した (図 4b)。固体成分をろ取した際に、低分子量成分は除去されたと考えられる。

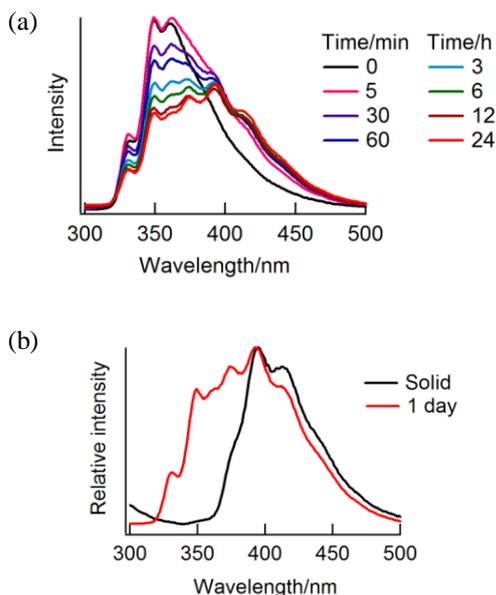


図 4. 自己組織化過程: (a) 蛍光スペクトル変化、(b) 固体スペクトル

(3) 超分子ワイヤの構造を調査する目的で、単結晶を作製して X 線構造解析を行った。結晶構造を図 5 に示す。マクロサイクルは平面構造をとっており、一列に並んでカラムを形成していた (図 5a)。このカラムは超分子ナノチューブと見なすことができる。また、この中には水分子が包接されており、ナノチューブ内で水の一次元構造が形成されていた (図 5b)。さらに、このナノチューブは集積してバンドル (束) 構造を形成していた (図 5c)。

単結晶の粉末パターンは、超分子構造体の X 線回折 (XRD) パターンとほぼ等しいことから (図 6)、超分子ワイヤは単結晶と同様な構造であると結論した。また、 $2\theta = 26^\circ$  付近に観測される回折ピークは、マクロサイクルの面間距離に対応している。これを解析した結果、 $-100^\circ\text{C}$  と室温の温度変化で面間距離は  $3.411$  と  $3.453 \text{ \AA}$  に変化していた。この結果、超分子ワイヤは  $120^\circ\text{C}$  の温度変化で約 1% 伸縮していることが分かった。また、単結晶のものと超分子集合体では、面間距離で  $0.022 \text{ \AA}$  の差が観測された。この差が形状のフレキシビリティ (自由度) の原因と考えられる。

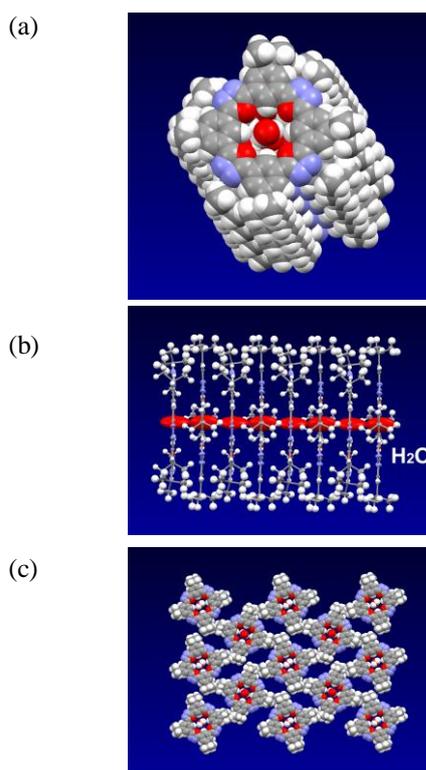


図 5. マクロサイクル 1 の単結晶構造: (a) カラム構造の top view、(b) カラム構造の side view (赤楕円: 水の酸素原子)、(c) バンドル (束) 構造

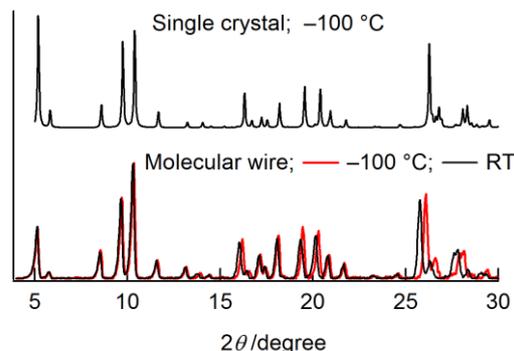


図 6. XRD 回折パターン

(4) 上記の構造解析で、水クラスターは一次元構造をとっていることが明らかになった。一般的に、水は固体や液体で二次元あるいは三次元構造を形成しており、この集合体が水の性質を決定している。しかし、一次元構造を有する水分子の性質と機能については未知である。これは、水分子を一次元に整列させる手法がないためである。このような意味で、本研究で発見した水はこれまで見られなかった構造をもっている。

そこで、この水の性質を調査した。DSC (図

7)とTGA(図8)の測定では、いずれも400℃を超す温度範囲まで水の放出は観測されなかった。この結果から、超分子構造が壊れるまでナノチューブ内に保持されるという特異な水の性質が明らかになった。

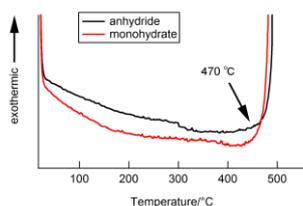


図7. 化合物1のDSC

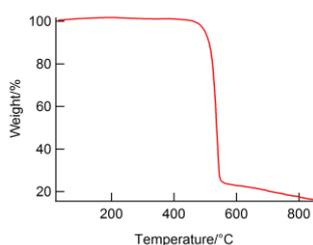


図8. 水和物1のTGA

また、IRスペクトルを測定した結果、3457  $\text{cm}^{-1}$  付近にブロードなスペクトルを観測した。これは会合型のOH伸縮振動に帰属でき、水分子が一次元に相互作用していることを示している。つまり、ナノチューブ内で水の一次元ネットワークが形成されていると考えられる。図9に示した温度変化IRスペクトルは、300℃で一時間加熱した後でも水が保持されていることを示している。この結果は、一次元に整列した水をナノ分子導線として使用する場合、材料として有望であることを示している。

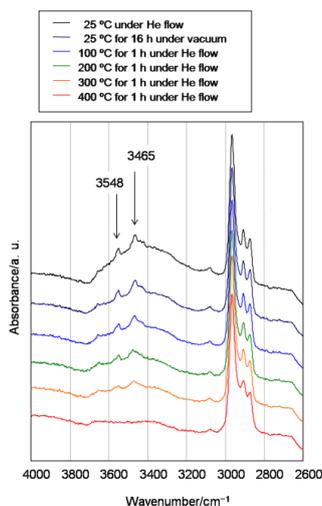


図9. 温度変化IR

(5)以上をまとめると、本研究ではこれまでに調整手法がなかった「一次元構造を有する水」の作製に成功した。こうした水の性質と機能は未解明であり、新たな機能が期待される。特に、水分子の一次元配列がマクロサイクルのナノチューブに収められていることは、ナノデバイスへの応用において価値がある。これらが集積して超分子ワイヤを形成した場合でも、ナノチューブが被膜となって水の一次元構造を孤立させる。このため、水分子に与えたエネルギーを一次元方向に伝える分子導線として応用が期待される。今後は、本研究をナノテクノロジー分野に展開することを計画している。

## 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13件)

- ① K. Ono, K. Tsukamoto, R. Hosokawa, M. Kato, M. Suganuma, M. Tomura, K. Sako, K. Taga, and K. Saito, "A Linear Chain of Water Molecules Accommodated in a Macrocyclic Nanotube Channel" *Nano Lett.* **2009**, 9, 122–125. 査読有
- ② K. Ono, H. Yamaguchi, K. Taga, K. Saito, J. Nishida, and Y. Yamashita, "Synthesis and Properties of  $\text{BF}_2$  Complexes to Dihydroxydiones of Tetracene and Perylene: Novel Electron Acceptors" *Org. Lett.* **2009**, 11, 149–152. 査読有
- ③ K. Ono, K. Nakagawa, and M. Tomura, "1,4-Bis[(3,5-dimethoxyphenyl)ethynyl]-benzene" *Acta Crystallogr.* **2009**, E65, o346. 査読有
- ④ K. Ono, H. Ito, A. Nakashima, M. Uemoto, M. Tomura, and K. Saito, "Synthesis and properties of naphthalene trimers linked by 1,3,4-oxadiazole spacers" *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 5816–5819. 査読有
- ⑤ K. Ono, T. Hiei, M. Tajika, K. Taga, K. Saito, M. Tomura, J. Nishida, and Y. Yamashita, "Synthesis of 6,13-Dithienylpentacenes by Photolysis of Their Endoperoxides" *Lett. Org. Chem.* **2008**, 5, 522–526. 査読有
- ⑥ K. Ono, M. Tomura, and K. Saito, "5,5-Bis(4-methoxyphenyl)-2,8-bis[3-(trifluoromethyl)phenyl]-5H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dipyridine" *Acta Crystallogr.* **2008**, E64, o2183. 査読有
- ⑦ K. Ono, K. Tsukamoto, M. Tomura, and K. Saito, "1,4-Bis[(2,6-dimethoxyphenyl)ethynyl]benzene" *Acta Crystallogr.* **2008**, E64, o1069. 査読有

- ⑧ K. Ono, M. Tomura, and K. Saito, “Diethyl 2,3-Dihydrothieno[3,4-*b*]-1,4-dioxine-5,7-dicarboxylate” *Acta Crystallogr.* **2008**, *E64*, o468. 査読有
- ⑨ M. Tomura, H. Yamaguchi, K. Ono, and K. Saito, “6,11-Dihydroxynaphthaacene-5,12-dione” *Acta Crystallogr.* **2008**, *E64*, o172–o173. 査読有
- ⑩ K. Ono, H. Totani, T. Hiei, A. Yoshino, K. Saito, K. Eguchi, M. Tomura, J. Nishida, and Y. Yamashita, “Synthesis, Properties, and Photoreaction of Pentacene Derivatives Substituted by Aromatic Groups” *Tetrahedron* **2007**, *63*, 9699–9704. 査読有
- ⑪ K. Ono, K. Yoshikawa, Y. Tsuji, H. Yamaguchi, R. Uozumi, M. Tomura, K. Taga, and K. Saito, “Synthesis and Photoluminescence Properties of BF<sub>2</sub> Complexes with 1,3-Diketone Ligands” *Tetrahedron* **2007**, *63*, 9354–9358. 査読有
- ⑫ K. Ono, M. Tomura, and K. Saito, “9,9-Bis(4-methoxyphenyl)-9*H*-cyclopenta-[2,1-*b*:3,4-*b'*]dipyridine” *Acta Crystallogr.* **2007**, *E63*, o4612. 査読有
- ⑬ M. Tomura, K. Ono, M. Kaiden, K. Tsukamoto, and K. Saito, “2*H*,10*H*-1,4-Dioxepino[5',6':4,5]thieno[3,2-*e*][1,4]dioxepine-5,7(3*H*,9*H*)-dione” *Acta Crystallogr.* **2007**, *E63*, o4568–o4569. 査読有

[学会発表] (計15件)

- ① 塚本健一「マクロサイクルの自己組織化による超分子ナノチューブの合成と光学的特性」日本化学会第 89 春季年会、2009 年 3 月 29 日、千葉.
- ② 田近光紘「ジピリン配位子を有するイリジウム錯体の合成と光学特性」日本化学会第 89 春季年会、2009 年 3 月 29 日、千葉.
- ③ 山口裕之「BF<sub>2</sub> でキレートしたパーフルオロナフタセン誘導体の合成と性質」日本化学会第 89 春季年会、2009 年 3 月 27 日、千葉.
- ④ 山口知也「*tert*-ブチル基を導入した *N*-アリアル系増感色素の合成と物性」日本化学会第 89 春季年会、2009 年 3 月 29 日、千葉.
- ⑤ 中島章裕「1,3-ジケトンホウ素錯体を電子アクセプタユニットに用いたオリゴマーの合成と性質」日本化学会第 89 春季年会、2009 年 3 月 29 日、千葉.
- ⑥ 塚本健一「マクロサイクルの自己組織化による超分子ナノチューブの作製」第 19 回基礎有機化学討論会、2008 年 10 月 3 日、大阪.
- ⑦ 田近光紘「フッ素基導入によるキノリン

イリジウム錯体の発光特性調査」第 19 回基礎有機化学討論会、2008 年 10 月 3 日、大阪.

- ⑧ 山口裕之「BF<sub>2</sub> でキレートしたパーフルオロテトラセン誘導体の合成と性質」第 19 回基礎有機化学討論会、2008 年 10 月 3 日、大阪.
- ⑨ 佐藤侑巳「電子供与基を置換した 1,3-ジケトンホウ素錯体の合成と性質」第 19 回基礎有機化学討論会、2008 年 10 月 5 日、大阪.
- ⑩ 中川剛基「1,4-ビス[(ジメトキシフェニル)エチニル]ベンゼンの結晶構造」第 19 回基礎有機化学討論会、2008 年 10 月 5 日、大阪.
- ⑪ 山口知也「4,5-ジアザフルオレンを配位子に有する赤色ルテニウム色素の合成と性質」第 19 回基礎有機化学討論会、2008 年 10 月 5 日、大阪.
- ⑫ 伊藤博規「分子間相互作用ユニットにベンゾイミダゾール環を有する 1,3,4-オキサジアゾール誘導体の合成研究」日本化学会第 88 春季年会、2009 年 3 月 27 日、東京.
- ⑬ 辻雄次郎「1,3-ジケトンホウ素錯体のダイマー合成と物性調査」日本化学会第 88 春季年会、2009 年 3 月 27 日、東京.
- ⑭ 田近光紘「フッ素基導入による Ir 錯体の発光特性の調査」日本化学会第 88 春季年会、2009 年 3 月 27 日、東京.
- ⑮ 山口裕之「BF<sub>2</sub> でキレートしたペリレン誘導体の合成と性質」日本化学会第 88 春季年会、2009 年 3 月 27 日、東京.

[図書] (計1件)

- ① 小野克彦 他、株式会社情報機構、「有機エレクトロニクス of 展開 ~最新開発状況と実用化への課題~」“高性能有機 EL 素子を目指した新物質開発 (分担執筆)”. (2007) pp.12-23.

[産業財産権]

- 出願状況 (計0件)  
○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ

<http://www.ach.nitech.ac.jp/~physchem/ono/index.htm>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小野 克彦 (ONO KATSUHIKO)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：20335079

### (2) 研究分担者

斉藤 勝裕 (SAITO KATSUHIRO)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：00089096