

令和 4 年 6 月 13 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02560

研究課題名(和文) 分子コンテナ法を利用した巨大ナノグラフェンの高機能化集積構造の構築と精密制御

研究課題名(英文) Construction and Precise Control of the Highly Functionalized Assembly for Giant Nanographenes using "Molecular Container" Method

研究代表者

吉本 惣一郎 (Yoshimoto, Soichiro)

熊本大学・産業ナノマテリアル研究所・准教授

研究者番号：30323067

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：水に不溶なナノグラフェン類を水溶性のミセル型カプセルに内包し、内包されたナノグラフェン類を金やグラファイト表面へ輸送する方法論を確立した。具体的には、トライアングル状のC96H30、三ツ葉状のC150H42をはじめ、ヘキサゴンのC222H42の分子像の解像、さらにオバレン単分子膜の電気化学界面での構造変化とその空隙へのチオール分子の一分子孤立化について、ナノスケール可視化に成功した。疎水性分子の吸着と組織化に関する成果に加え金属錯体分子にも展開し、特に鉄フタロシアニン内包カプセル分子が酸素還元反応を促進する「ナノリアクター」としての機能が発現することを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで機能性を有するパイ電子化合物(特に疎水性が高い多環系化合物)の多くは水溶液中はおろか有機溶媒への極めて低い溶解性から溶液中における分子自体の電気化学特性はじめ種々の基礎物性についてはほぼ未解明であったが、本研究で確立した手法によって未解明な化合物の物性を理解できるようになった点は大変意義深く、また水溶化できたことで自然環境に必ずしも良い影響を及ぼさない有機溶媒の使用を削減するとともに、実験者の健康上の安全性(負荷低減)にも繋がった。

研究成果の概要(英文)：We have established a methodology for encapsulating water-insoluble nanographenes in water-soluble micellar capsules and transporting the nanographenes to the surface of gold and/or graphite. Particularly, we succeeded to obtain the molecular resolution scanning tunneling microscopy (STM) images of the triangle-shaped C96H30 and the three-leafed C150H42, and hexagonal C222H42. We also succeeded to find the structural changes of the ovalene adlayer on Au (111) at the electrochemical interface and one of the thiolate molecules into the gap site, by the so-called "molecular planting". In addition to the results related to the adsorption and organization of hydrophobic molecules, we also focused on metal complex molecules such as iron phthalocyanine (FePc). The FePcs-encapsulating capsules exhibit the function as a "nanoreactor" that promotes the oxygen reduction reaction (ORR).

研究分野：表面科学・電気化学

キーワード：ナノグラフェン ミセル型カプセル 電極界面 金属フタロシアニン 走査型トンネル顕微鏡 原子間力顕微鏡

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 1. 研究開始当初の背景

多環系芳香族炭化水素は構造が規定されたナノグラフェンであり、そのパイ電子の持つ分子間相互作用やドナー性から、これらをナノパーツとして組織化や配置できれば空孔を有するグラフェンナノリボンや2次元グラフェンシートをデザインできる。しかし、一方でその溶解性が問題であり、水溶液はおろか有機溶媒ですらその溶解性は極めて低い。2013年に分担者の吉沢教授から発表された水溶性のアントラセンパネルの自己集合体ミセル型カプセル<sup>1)</sup>はゲスト分子の特性に応じて集合状態を適応させるフレキシビリティを有しており、これを機に疎水性分子の水溶化という観点から界面組織化への展開を模索し始めた。有機溶媒にも溶解困難で取扱に難儀していたジコロニレンや高次フラレンがミセル型カプセル中に複数の分子を内包することが確認され、これまでとは異なる挙動を示すことを明らかになった。この初報<sup>2)</sup>は限界に直面していた多環系芳香族炭化水素の組織化の限界を乗り越え、新たな展開を可能とする扉を開いた。均一な分子膜作製にとって、「分子コンテナ」手法の開拓は重要な役割を果たすことが期待された。

## 2. 研究の目的

疎水性の化合物を水溶化できる分子カプセル形成による集積化(超分子化学)と電気化学的な手法と分子レベルの可視化(電極表面科学)との融合により、カプセル内に集積化された一連のナノグラフェンの可溶化による電極基板上への組織化と集積化(結晶成長)、そのナノグラフェンに新たな機能性分子を結合させ、新奇な物性を発現するナノ構造体の構築を目指した。pHや電位によるミセル型カプセルの平衡を制御して巨大ナノグラフェンを電極表面に付与する(吸着させる)分子コンテナ(分子デリバリーシステム)としての新たな機能を開拓することに主軸を置いた。水中から穏和な条件における疎水性の高い構造的にも規定された巨大なナノグラフェンの結晶成長の制御は、従来の分子エピタキシー成長など気相中から作製する概念を覆す新手法になり得る。さらに、レドックス特性やそれに基づく電極触媒(酸素還元や水素発生)など新奇な物性や機能発現に繋げることを目的とした。

## 3. 研究の方法

(1) 種々のナノグラフェン合成に関しては、分担者(深港)とともに実施した。 $C_{96}H_{30}$ 、 $C_{150}H_{42}$ 、 $C_{222}H_{42}$ を合成し、さらに途中ではあるが、ケクレン誘導体の合成もおこなった。核磁気共鳴(NMR)やマススペクトルの測定、元素分析の測定を行い、合成物を同定した。また、もう1名の分担者(吉沢)は、カプセル構成分子である両親媒性V字型アントラセン分子の合成、ナノグラフェン類のカプセル内包体の光動的散乱(DLS)やラマン分光測定、内包体のモデル化などのキャラクタリゼーションを行った。

(2) 得られたナノグラフェン内包カプセルの電気化学挙動、および走査型トンネル顕微鏡(STM)や原子間力顕微鏡(AFM)を用いたその薄膜や単分子膜表面のナノスケール観察は、代表者(吉本)がおこなった。

## 4. 研究成果

### (1) 巨大ナノグラフェンの合成と電気化学界面における集積化

カプセルを形成する両親媒性アントラセン分子に $C_{96}H_{30}$ 、 $C_{150}H_{42}$ 、 $C_{222}H_{42}$ を内包し、酸性溶液中、電気化学界面からそれぞれのナノグラフェン単分子膜および薄膜化をおこなった。金多結晶電極上では、それぞれの化学構造を反映した分子像が得られ、合成がうまくできたこと、また「分子コンテナ」の概念がより大きなナノグラフェン分子群にも適用可能であることが明らかとなった。溶液中での原子間力顕微鏡(EC-AFM)の解像にも取り組み、特に $C_{96}H_{30}$ 内包カプセルのグラファイト基板上での組織化については薄膜化におけるエピタキシャルな結晶成長の様子が観察された。これらの成果の一部は、日本表面

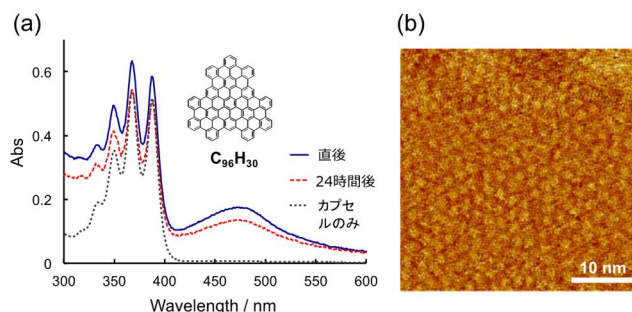


図1. (a)  $C_{96}$ を内包したカプセルの紫外可視吸収スペクトルと、(b) コンテナ輸送されて金の表面に吸着した $C_{96}$ のSTM像。

真空学会誌「表面と真空」7月号, *The Chemical Record* 誌(総説)に掲載され, *Chem. Rec.*の挿絵は cover feature に採用された。また, 上記3つのナノグラフェンの論文原稿も取りまとめ中であり, 2022年度内に投稿予定である。

#### (2) ナノグラフェン単分子膜を利用した白金ナノクラスター形成

ナノグラフェンのひとつであるサーコビフェニル単分子膜を利用して, 直径が2 nm程度の白金ナノクラスターを形成できることを示した。作製条件にもよるが, 白金ナノクラスターは二量化したような構造を形成し, 下地として用いたサーコビフェニルがその鋳型として役立つことを見出した。この成果は, 2019年に *ACS Appl. Mater. Interfaces* 誌に掲載された。

#### (3) オバレン単分子膜の構造変化を利用したチオール分子の一分子孤立化

EC-STMにより電気化学界面を利用した Au(111)表面上でのオバレン単分子膜の構造変化とその空隙へのチオール分子孤立化について, ナノスケール可視化に成功した。チオール分子が吸着できる金の「空隙」を電気化学的な相転移により創り出し, そこに「分子を植え込む」(molecular planting)概念を提唱した(図2)。この成果は *Chemical Science* 誌に掲載され, 2022年4月21日付で熊本大学よりプレスリリースを行った。

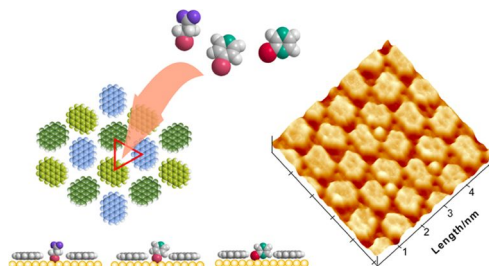


図2. 3つのオバレン分子で囲まれたナノスケール空隙にチオール分子一分子が孤立して吸着する

#### (4) 金属フタロシアニン内包カプセルのナノリアクターとしての機能発現

両親媒性分子によるミセル型分子カプセルを用いて金属フタロシアニンの水溶液中への可溶化に取り組み, その電気化学挙動および分子コンテナの機能探索をおこなった。特に鉄フタロシアニン(FePc)内包ミセルカプセル溶液の電気化学的挙動を調査したところ, アルカリ溶液中で酸素還元反応がカプセル内で促進され(図3), 還元に伴う過電圧も吸着膜よりも小さくなることが明らかとなった。さらに電位保持の経時変化に伴う水素発生過電圧のポジティブシフトが確認され, 電極表面上に活性種が存在することが示唆された。FePc 薄膜電極の電位保持結果と相違ないことから, 電極表面上への金属フタロシアニンを輸送するミセルカプセルの分子コンテナ機能に加えて酸素還元などの「ナノリアクター」反応場としての機能も実証した。水溶性ミセル型カプセルへの内包による疎水性機能分子の可溶化は, 他の疎水性機能分子へ応用できる事を示している。さらに巨大な疎水性化合物の物性の理解につながるため, 新たな電極触媒に対する機能付与や機能性薄膜の作製への応用が期待される。この成果は 2022年2月発行の *Electrochemistry Communications* 誌に掲載された。

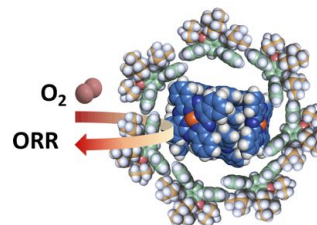


図3. FePcはカプセル内部で疎水場を形成し, カプセルを通過したO<sub>2</sub>と反応する。

#### (5) その他

本研究とは直接的には関係しないが, 相補的, 付加的な成果として

大環状金属錯体の組織化とナノスケール可視化

金電極上に吸着したハロゲン化物イオン特異吸着による金エッチング

に関する論文報告もおこなった。特に の成果は, 日本化学会誌 *Bulletin of The Chemical Society of Japan* の Selected paper に選出され, その挿絵は 2021年1月号のインサイドカバーを飾った。

に関しては, イオン液体電気化学界面の観点から *Electrochim. Acta*, *J. Electroanal. Chem.*, *Data in Brief*, *Chem. Lett.*の各誌に掲載された。

#### 参考文献

- 1) K. Kondo, A. Suzuki, M. Akita, M. Yoshizawa, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 2308.
- 2) S. Origuchi, M. Kishimoto, M. Yoshizawa, S. Yoshimoto, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, 57, 15481.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 9件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Yoshimoto Soichiro, Ogata Hiroto	4. 巻 13
2. 論文標題 Molecular planting of a single organothiol into a "gap-site" of a 2D patterned adlayer in an electrochemical environment	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 4999 ~ 5005
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1SC07227G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Ueda Hiroyuki, Hisatomi Tomohiro, Yoshimoto Soichiro	4. 巻 51
2. 論文標題 Appearance of an Electrochemical Oxidative Peak of Gold/Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide-based Ionic Liquid Interfaces at Elevated Temperatures	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 461 ~ 464
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.220016	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yoshimoto Soichiro, Hashiguchi Shunta, Maruyama Yukina, Origuchi Sakura, Katagiri Yuri, Yoshizawa Michito	4. 巻 135
2. 論文標題 Nanoreactor functions of a water-soluble molecular capsule for electrochemical reactions of Fe-porphyrins and phthalocyanines	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Electrochemistry Communications	6. 最初と最後の頁 107218 ~ 107218
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.elecom.2022.107218	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Ueda Hiroyuki, Yoshimoto Soichiro	4. 巻 39
2. 論文標題 Dataset of the electrochemical potential windows for the Au(hkl) ionic liquid interfaces defined by the cut-off current densities	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Data in Brief	6. 最初と最後の頁 107585 ~ 107585
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.dib.2021.107585	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Ueda Hiroyuki, Yoshimoto Soichiro	4. 巻 900
2. 論文標題 Voltammetric investigation of anodic and cathodic processes at Au(hkl) ionic liquid interfaces	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Electroanalytical Chemistry	6. 最初と最後の頁 115691 ~ 115691
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jelechem.2021.115691	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ueda Hiroyuki, Yoshimoto Soichiro	4. 巻 21
2. 論文標題 Multi Redox Active Carbons and Hydrocarbons: Control of their Redox Properties and Potential Applications	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Chemical Record	6. 最初と最後の頁 2411 ~ 2429
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/tcr.202100088	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 ORIGUCHI Sakura, MURAOKA Tomoko, SASANO Senri, HASHIGUCHI Shunta, FUKAMINATO Tsuyoshi, YOSHIZAWA Michito, YOSHIMOTO Soichiro	4. 巻 64
2. 論文標題 Formation of Hydrophobic Nanographene Adlayers Using Water-soluble Micellar Capsules	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Vacuum and Surface Science	6. 最初と最後の頁 306 ~ 311
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1380/vss.64.306	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ueda Hiroyuki, Nishimori Koichi, Hisatomi Tomohiro, Shiraishi Yurika, Yoshimoto Soichiro	4. 巻 371
2. 論文標題 Iodine adlayer mediated gold electrooxidation in bis(trifluoromethylsulfonyl)amide-based ionic liquids	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Electrochimica Acta	6. 最初と最後の頁 137811 ~ 137811
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.electacta.2021.137811	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Bacilla Ana C. C., Okada Yusuke, Yoshimoto Soichiro, Islyaikin Mikhail K., Koifman Oskar I., Kobayashi Nagao	4. 巻 94
2. 論文標題 Triangular Expanded Hemiporphyrines: Electronic Structures and Nanoscale Characterization of Their Adlayers on Au(111)	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 34 ~ 43
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20200188	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Ogata Hiroto, Yoshimoto Soichiro	4. 巻 11
2. 論文標題 Tuning of 2D Nanographene Adlayers on Au(111) by Electrodeposition of Metal Halide Complexes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 46361 ~ 46367
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.9b15276	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 吉本惣一郎・緒方 裕斗
2. 発表標題 多環系芳香族炭化水素単分子膜を利用したチオール分子の孤立化
3. 学会等名 電気化学会第89回大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 吉本 惣一郎・橋口 春太・佐々野 仙梨・村岡 智子・織口 咲・深港 豪・吉沢 道人
2. 発表標題 分子コンテナ法を利用した多環系芳香族炭化水素薄膜の形成と構造評価
3. 学会等名 電気化学会第89回大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 喜多 勇気・吉本 惣一郎・西山勝彦
2. 発表標題 非貴金属錯体を用いた水素発生反応の電気化学的評価
3. 学会等名 第58回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 橋口 春太・両角 琢磨・吉本 惣一郎・竹内 正之
2. 発表標題 軸配位子の回転制御を目指した異種金属配位ポルフィリン5量体の新規合成
3. 学会等名 第58回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 五島 大河・吉本 惣一郎
2. 発表標題 Au(111)上におけるポルフィリン誘導体の化学構造制御と電気化学的評価
3. 学会等名 第58回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 加藤 仁之介・阪本 大貴・湊本 博紀・下元 直樹・阿部 正明・吉本 惣一郎
2. 発表標題 ルテニウム三核クラスター薄膜作製と架橋配位子が電気化学挙動に及ぼす影響
3. 学会等名 トークシャワー・イン・九州2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 加藤 仁之介・阪本 大貴・湊本 博紀・下元 直樹・阿部 正明・吉本 惣一郎
2. 発表標題 ルテニウム三核クラスターの薄膜形成と電気化学挙動に及ぼす架橋骨格の影響
3. 学会等名 2021年電気化学秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 丸山 雪菜, 織口 咲, 吉沢 道人, 吉本 惣一郎
2. 発表標題 疎水性金属ポルフィリン錯体を内包したミセル型カプセルの電気化学挙動
3. 学会等名 電気化学会第88回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Soichiro Yoshimoto, Sakura Origuchi, Senri Sasano, Shunta Hashiguchi, Tsuyoshi Fukaminato, Michito Yoshizawa
2. 発表標題 Highly ordered adlayer formation of water-insoluble nanographenes on gold using "molecular container"
3. 学会等名 PRiME2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 吉本 惣一郎, 村岡 智子, 橋口 春太, 深港 豪, 吉沢 道人
2. 発表標題 水溶性ミセル型カプセルを利用した疎水性ナノグラフェン分子膜形成
3. 学会等名 日本表面真空学会学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2020年



1. 発表者名 吉本 惣一郎, 原口 龍星, 大川原 徹, 久枝 良雄, 阿部 正明
2. 発表標題 ルテニウムポルフィセン単分子膜作製と電気化学挙動に及ぼす軸配位子の影響
3. 学会等名 電気化学会第87回大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 村岡智子 , 織口 咲 , 吉沢道人 , 吉本惣一郎
2. 発表標題 酸性溶液中におけるマイカ基板上に吸着したミセル型カプセルの構造変化
3. 学会等名 第56回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 村岡智子 , 織口 咲 , 吉沢道人 , 吉本惣一郎
2. 発表標題 PQ 内包ミセル型カプセルの酸性溶液中における構造変化
3. 学会等名 トークシャワー・イン・九州2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 村岡智子 , 竹田梨乃, 織口 咲 , 吉沢道人 , 吉本惣一郎
2. 発表標題 レドックス活性分子内包ミセル型カプセルの水溶液中における電気化学挙動と安定性の評価
3. 学会等名 2019年電気化学秋季大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 吉本 惣一郎・吉沢 道人	4. 発行年 2020年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 7
3. 書名 月刊 ファインソケミカル	

1. 著者名 吉本惣一郎	4. 発行年 2020年
2. 出版社 エヌ・ティー・エス	5. 総ページ数 10
3. 書名 2020版薄膜作製応用ハンドブック 権田俊一監修	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	吉沢 道人  (Yoshizawa Michito)  (70372399)	東京工業大学・科学技術創成研究院・教授   (12608)	
研究分担者	深港 豪  (Fukaminato Tsuyoshi)  (80380583)	熊本大学・大学院先端科学研究部(工)・准教授   (17401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------