

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 9 月 16 日現在

機関番号：11501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24655202

研究課題名(和文)両親媒性ハイブリッドオリゴマーの合成と自己組織化による階層構造化

研究課題名(英文)Self-assembly materials based on hybrid amphiphiles

研究代表者

松井 淳(Matsui, Jun)

山形大学・理学部・准教授

研究者番号：50361184

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではシルセスキオキサンやゲルマニウムナノクラスターなどの無機クラスターへ有機部位を導入した有機-無機ハイブリッドナノ材料を合成し、階層構造の作製に取り組んだ。ゲルマニウムナノクラスターに関しては有機部位として芳香族を導入することで気液界面で厚さ3-4nmのナノ薄膜を構築することができた。このナノ薄膜は固体基板上に転写することが可能であり、ハイブリッドナノ材料を用いることでナノメートルスケールで厚さ制御可能な有機無機ハイブリッド薄膜の作製に成功した。またシルセスキオキサンにおいても気液界面を用いることで多様なサイズのナノ粒子を作製することに成功した。

研究成果の概要(英文)：In this project, hybrid nanomaterials composed of silsesquioxane and germanium cluster as a core and organic capping reagents as a corona were synthesized. The germanium cluster composed of a 3-D G-Ge network capped with organic reagents. Phenyl-GeCs, which contained a phenyl group capping reagent formed the most stable monolayer in the synthesized materials because of the pi-pi interaction between the phenyl groups. The monolayer can be transferred onto a solid substrate using the Langmuir-Schaeffer method, and atomic force microscopy (AFM) images revealed a uniform film (root mean square roughness of 0.6 nm) of 3-4 nm in thickness. Furthermore, a multilayer phenyl-GeC film was prepared by repeating the deposition process. An amphiphilic silsesquioxane (DDSQ-4DEG) was synthesized based on polyhedral silsesquioxane. DDSQ-4DEG formed a stable monolayer at the air-water interface. The monolayer property of DDSQ-4DEG can be tuned by introducing substrates onto water sub phase.

研究分野：ハイブリッド材料

キーワード：シルセスキオキサン ゲルマニウム クラスター 単分子膜

1. 研究開始当初の背景

有機と無機材料を混合した、ハイブリッド材料は、有機材料が持つ可撓性などと、無機材料が持つ高い機械的強度などを合わせ持つことが期待される材料である。その好例はエビの甲羅などであり、これら生体ハイブリッド材料は、人工的なハイブリッド材料と比較し、格段に優れた材料特性を示す。これは生体材料では、有機と無機材料が分子レベルで、シート状や螺旋状などの階層構造と持つて集積化しているためである。一方、我々は最近、Si-O 骨格からなる無機クラスター、「ダブルデッカー型シルセスキオキサン(DDSQ)」に、ジエチレングリコールを付与した有機-無機ハイブリッドオリゴマーが、両親媒性を示し、気液界面上で単分子膜を形成することを明らかにした (*J. Colloid Interface Sci.*, 355, 106-114 (2011))。この両親媒性オリゴマーは、コアが疎水性、コロナが親水性である、新規“コア-コロナ”型両親媒性ハイブリッドオリゴマーである。さらに、有機コロナに水素結合性部位を導入すると、自己組織的にナノファイバーを形成することを見いだした (*Langmuir*, 27, 6381-6388 (2011))。このように、有機-無機ハイブリッド材料においても、両親媒性を付与することで、多様な階層構造を取る能力があることを明確にしている。

2. 研究の目的

本研究ではシルセスキオキサンやゲルマニウムナノクラスターに有機部位を導入したハイブリッド両親媒性化合物を合成する。これら化合物の両親媒性に基づく自己組織化構造を構築することでハイブリッド両親媒性材料からなる階層構造を構築する。

3. 研究の方法

3.1 ゲルマニウムナノクラスター(GeNC)をコアとした有機無機ハイブリッドナノ材料の合成

有機 GeNC(OrGeNC)は GeCl<sub>4</sub> を出発物とした Grignard 反応を行い、有機基で保護することで合成した(図1)。有機基には、*n*-Hexyl 基、*n*-Octyl 基、*n*-Decyl 基、Phenyl 基、Benzyl 基、Phenylpropane 基、*t*-Butylphenyl 基を用いた。

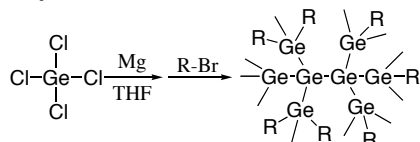


図1 有機 GeNC 合成法 (R:有機基)

3.2 かが形シルセスキオキサン(DDSQ)をコアとする有機無機ハイブリッドナノ材料の合成

double-decker 型かが形シルセスキオキサン(DDSQ)にヒドロシル化反応を用いてジエチレングリコールを4本導入したハイブリッドナノ材料 DDSQ-4DEG を合成した(図2)。

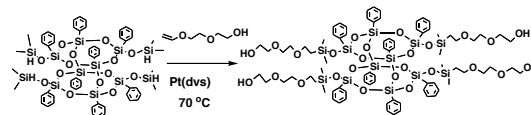


図2 DDSQ-4DEG の合成

合成したハイブリッドナノ材料を気液界面を用いた Langmuir-Blodgett 法を用い、階層構造化を行った。ハイブリッドナノ材料をを気液界面へ展開して表面積-面積 ( $\pi$ -A) 等温線を測定し、Brewster angle microscope (BAM) を用いて水面上における展開挙動を観察した。

4. 研究成果

4.1 GeNC の階層構造化

図3に合成した GeNC の UV-vis スペクトル結果を示す。図3より、右肩下がりなスペクトルであり、吸収端は 400 nm よりも長波長側であることが確認された。このピークは、Ge-Ge 結合の  $\sigma$  共役由来する吸収であり、合成によって Ge-Ge が伸長し、 $\sigma$  共役ネットワークが広がっていることが確認された。その中でも、OrGeNC-*t*-Butylphenyl は吸収端が 650 nm であり、他の OrGeNC よりも吸収端がかなり長波長シフトしていることがわかる。このことから、OrGeNC-*t*-Butylphenyl は他の OrGeNC よりも Ge-Ge 結合  $\sigma$  共役ネットワークが広がっていると考える。続いて GPC 測定より求めたポリスチレン換算の分子量から OrGeNC の慣性半径を求めたところ、*t*-butylphenyl が 1.6 nm, phenylpropane 基が 1.2 となり、その他は 1nm であった。この慣性半径と元素分析測定より、GeNC はゲルマニウム 14-44 原子からなるクラスターが有機鎖に保護されたハイブリッドナノ材料であることがわかった。

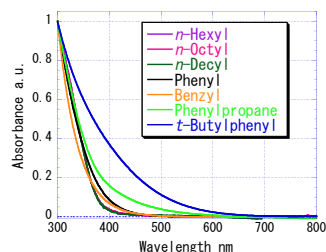


図3 OrGeNC の吸収スペクトル

4.2 直鎖アルキル基で保護した OrGeNC の  $\pi$ -A 等温線

図4に直鎖アルキル基で保護した OrGeNC の  $\pi$ -A 等温線を示す。図4より、直鎖アルキル基で保護された OrGeNC は、緩やかな表面積の立ち上がりを示すことがわかった。このことより、直鎖アルキル基で保護された OrGeNC は、気液界面で液体膨張膜を形成している。これは BAM 測定により確認された。

4.3 芳香環を有する有機基で保護した OrGeNC の  $\pi$ -A 等温線

次に図7に芳香環を有する有機基で保護した OrGeNC の  $\pi$ -A 等温線を示す。これより、

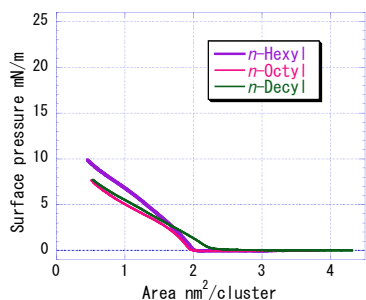


図 4 直鎖アルキル基保護の OrGeNC の

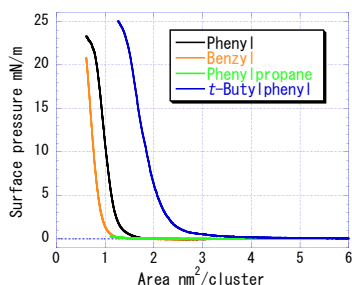


図 5 芳香環を有する有機基で保護した OrGeNC の  $\pi$ -A 等温線 (水温 15°C)

OrGeNC-Phenyl、OrGeNC-Benzyl、OrGeNC-*t*-Butylphenyl は鋭い表面圧の立ち上がりで 20 mN/m を超える崩壊圧を示すことがわかった。このことより、OrGeNC-Phenyl、OrGeNC-Benzyl、OrGeNC-*t*-Butylphenyl は気液界面で固体膜を形成すると考える。また、OrGeNC-Phenylpropane は表面圧が立ち上がらないことから、気液界面では広がらずに凝集していると考えられる。BAM 測定においてもこれらが固体膜を形成することが確認された。これらの中で phenyl-GeNC は最も均一な BAM 像を示した。そこで Langmuir-Blodgett 法を用い phenyl-GeNC の固体基板上への転写を試みた。石英基板上に phenyl-GeNC の水面上薄膜を転写し UV-vis 吸収スペクトルを測定したところ、積層回数と共に吸収が増加した。とくに 6 層までは吸収が直線的に増加したことから均一な積層が出来ていると考えられる。そこで phenyl-GeNC 1 層を Si 基板に転写しその表面を AFM により観測した。AFM 像

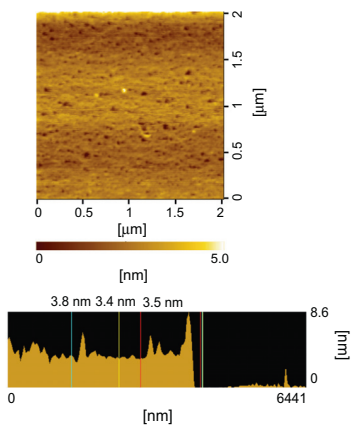


図 6 phenyl-GeNC ナノ薄膜の AFM 画像

は比較的均一な表面を示し、その断面から phenyl-GeNC が 3-4nm 厚さの薄膜を形成していることがわかった (図 6)。この厚さは phenyl-GeNC 2 層分に相当する。この結果は  $\pi$ -A 等温線から求まる極限占有面積と一致した。これよりゲルマニウムナノクラスターからなるハイブリッドナノ材料を用いることでナノメートルスケールで厚さ制御可能な有機無機ハイブリッド薄膜の作製に成功した。この薄膜は 2 次元ゲルマニウムナノシートを形成させる前駆体として有用であると考えられる。

#### 4.3 DDSQ-4DEG の階層構造化

NMR、FT-IR、MALDI-TOFMS より DDSQ-4DEG の合成が確認された。4DEG は 4 つのジエチレングリコール基を有するため、OH 基を利用した水素結合、エーテル基を利用した配位結合などを利用することで構造化が可能と考えられる。そこで、下部水層に phosphoric acid, 1,3-bis(hydroxymethyl)urea (水素結合)、もしくは potassium chloride (配位結合) を加え、DDSQ-4DEG への水面上単分子膜挙動について検討した。DDSQ-4DEG の  $\pi$ -A 等温線は、水素結合性分子が下部水層に存在する場合には、より広い分子面積で表面圧の立ち上がり観測された (図 7)。これは OH 基と phosphoric acid, 1,3-bis(hydroxymethyl)urea が水素結合することで DDSQ-4DEG を “架橋” したためと考えられる。一方で KCl を加えた場合には  $\pi$ -A 等温線に大きな変化は見られなかった。イオン伝導度測定よりジエチレングリコールと  $K^+$  イオンが配位することは確認されている。そのため、これは  $K^+$  がジエチレングリコールと配位結合を行っても、単分子膜構造に大きな変化がないためである。これらの下部水相を用いて作製した単分子膜を基板に転写したところ、どの基板においてもナノ粒子の形成が確認された。一方でその粒子のサイズや密度は下部水層により異なった。これは、より相互作用が強い方が、小さな粒子が形成され、さらに密度が大きくなったためと考えられる。これより、同一分子でも下部水相を変えることで形状を制御できることを示している。

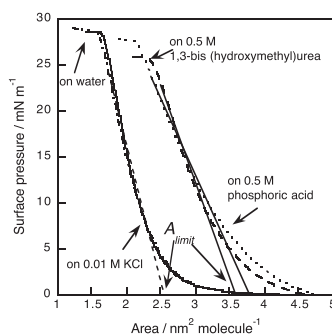


図 7 種々の下部水相における DDSQ-4DEG の  $\pi$ -A 等温線

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

1. T. Ogawa, J. Matsui, R. Fujii, A. Watanabe and T. Miyashita, *J. Colloid Interface Sci.*, 2013, **391**, 1-7.
2. Y. Maeda, J. Higo, Y. Amagai, J. Matsui, K. Ohkubo, Y. Yoshigoe, M. Hashimoto, K. Eguchi, M. Yamada, T. Hasegawa, Y. Sato, J. Zhou, J. Lu, T. Miyashita, S. Fukuzumi, T. Murakami, K. Tohji, S. Nagase and T. Akasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 6356-6362.
3. A. C. Kucuk, J. Matsui and T. Miyashita, *Thin Solid Films*, 2013, **534**, 577-583.
4. S. Kaida, J. Matsui, T. Sagae, Y. Hoshikawa, T. Kyotani and T. Miyashita, *Carbon*, 2013, **59**, 503-511.
5. J. Matsui, A. C. Kucuk and T. Miyashita *Chem. Lett.*, 2012 **41**, 1204-1206

[学会発表] (計 19 件)

1. 藪浩、下村政嗣、松井淳 “ポリマー粒子を用いたカーボンナノチューブリングの作製” 第 62 回高分子学会年次大会
2. 長尾祐樹、松井淳、平松弘嗣、宮下徳治 “ポリアスパラギン酸の 2 次構造を利用したプロトン輸送” 第 6 2 回高分子年次大会
3. 武田美沙希、松井淳、三ツ石方也 “かご形シルセスキオキサンを用いたプロトン伝導膜の作製” 第 13 回多元物質科学研究所研究発表会
4. Jun Matsui, Asuman C. Kucuk, Tokuji Miyashita, “Hybrid amphiphilic molecules based on double-decker shape polyhedral silsesquioxanes” IACIS 2012
5. Rie Kikuchi, Tomoka Shimada, Jun Matsui, Tokuji Miyashita, “Multicolor Electrochromism in Hybrid Hetero-Deposited Assembly Composed of Redox Polymer Nanosheet and Prussian Blue Nanoparticles” IACIS 2012
6. **松井淳**, **宮下徳治** “高分子ナノシート集積体による光機能材料創製” 日本膜学会第 34 回年会
7. Ali Demirci, Jun Matsui, Masaya Mitsuishi, Akira Watanabe, Tokuji Miyashita “Hybrid Cyclosiloxane Based Polymers for Films Formation”

第 61 回高分子学会年次大会

8. Jun Matsui, Asuman Celik Kucuk, Tokuji Miyashita Proton Conductive Film of Double-decker-shaped Polyhedral Silsesquioxane Containing Phosphonic Acid Groups 第 61 回高分子学会年次大会
9. 早坂裕太, 松井淳, 宮下徳治 “イオン伝導性高分子ナノシートの作製とその異方伝導特性の検討” 第 61 回高分子学会年次大会
10. 菊地里枝, 島田友華, 松井淳, 宮下徳治 “ルテニウム錯体高分子ナノシートとプルシアンブルーナノ粒子からなるハイブリッドヘテロ集積体の多色エレクトロクロミズム” 第 61 回高分子学会年次大会
11. Jun Matsui, Shigeru Kaida, Tokuji Miyashita “Ultrathin Aligned CNTs Film by Combining AC Electric Field with Liquid Flow” 第 43 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
12. 松川拓, 伊藤晋平, 松井淳, 宮下下治, 増原陽人 “有機薄膜太陽電池への展開を目指した C60 ナノ結晶の単粒子薄膜に関する研究” 平成 24 年度テニユアトラックシンポジウム
13. 増原陽人, 松川拓, 佐藤駿実, 宮下徳治, 松井淳 “逆型有機太陽電池への展開を目指した C60 ナノ結晶の単粒子薄膜化” 電子情報学会 ソサイエティ大会
14. 松井淳, 改田茂, 宮下徳治 “交流電場を用いた大面積カーボンナノチューブ一軸配向膜の作製と液晶配向基板への展開” 2012 年秋季第 73 回応用物理学学会学術講演会
15. 早坂裕太, 松井淳, 宮下徳治 “イオン伝導性高分子ナノシートの作製とその異方伝導特性の検討” 第 61 回高分子討論会
16. 菊地里枝, 松井淳, 宮下徳治 “生体膜における階層構造を模倣した多色エレクトロクロミズム材料の作製” 第 61 回高分子討論会
17. 鶴谷聡紀, 園部和輝, 松井淳, 三ツ石方也, 宮下徳治 “POSS 含有コポリマーを用いた光界面改質” 第 12 回東北大学多元物質科学研究所研究発表会
18. 松川拓, 増原陽人, 宮下徳治, 松井淳 “有機半導体ナノ結晶と液-液界面集積法による有機太陽電池の作製と評価” 第 12 回東北大学多元物質科学研究所研究発表会
19. 早坂裕太, 松井淳, 宮下徳治 “イオン伝導性高分子ナノシートの構築とその伝導特性” 2012PHYM 若手フォーラム

[その他]

ホームページ等

[http://www-kschem0.kj.yamagata-u.ac.jp/  
~jmatsui/saito/homu.html](http://www-kschem0.kj.yamagata-u.ac.jp/~jmatsui/saito/homu.html)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松井 淳 (MATSUI, Jun)

山形大学・理学部・准教授

研究者番号：50361184