

氏 名	灰野岳晴
所属機関	広島大学大学院理学研究科
研究題目	ナノ空間における炭素クラスターの分子配列制御と革新的機能

1. 研究の目的

有機分子を基盤とした光電変換素子などのエネルギー変換を目的とした素子の開発には、分子間あるいは分子のバルク接合面や分子と電極との有機-無機界面の自己組織化構造を分子レベルで制御する必要がある。しかし、様々な界面における分子配向制御は試行錯誤的であり、界面構造を自在に制御することは難しい。近年では、超分子化学による自己組織化が界面の分子構造制御の新たな手法として注目されており、盛んに研究されている。本研究では、光電子材料への応用を目的に、その基礎となる光機能性分子の開発とナノレベルで高度に配列制御された光機能性分子の自己組織化ナノ構造の構築法を確立することを目的とする。本技術の確立により、現在発展途上にある有機および無機材料をベースとした機能性光電子材料のナノレベルでの高度集積化を達成することができ、この分野の発展の基盤となる技術革新をもたらすことが期待される。

2. 研究の内容(手法、経過、評価など)

“超分子”とは、複数の分子が分子間相互作用（水素結合や π - π 相互作用、疎水性相互作用、ファンデアワールス相互作用など）を介してお互いを認識し、会合することで形成される秩序のある分子集合体である。超分子化学を基盤としてナノ空間における分子配列制御法を確立しようと考えた。

1. 超分子フラーレンナノ配列構造の合成

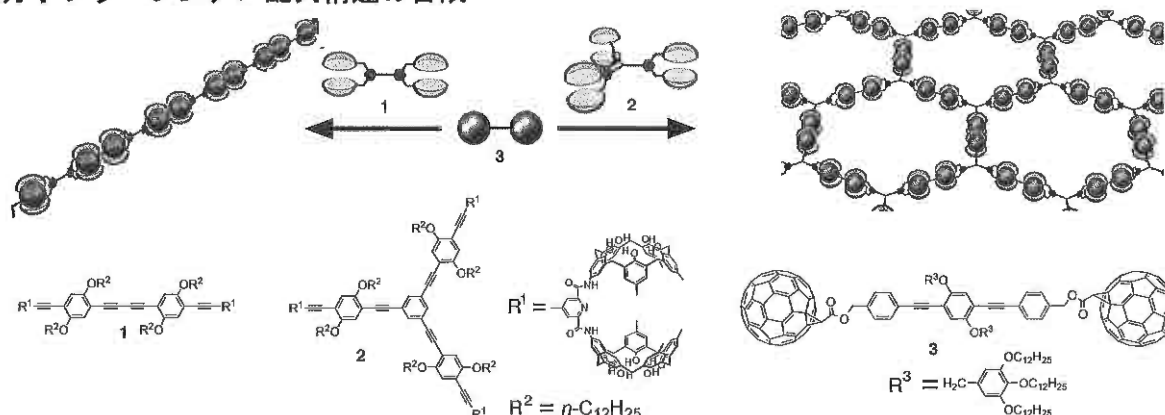


Figure 1. Schematic representation of supramolecular polymers and networks formed via calix[5]arene-C₆₀ complexation, and molecular structures of hosts 1 and 2, and dumbbell-fullerene 3.

フラーレンの直接重合により得られるポリマーはフラーレンを連続的に配列制御した炭素材料として注目され、1990年代に合成が試みられた。しかし、フラーレンは対称性が高いため重合反応の選択性を制御することが難しく、配列制御されたフラーレンポリマーの合成は極めて困難であった。

一方、我々は、五つのフェノール性水酸基の環状水素結合により大きな円錐形の空孔をもつカリックス[5]アレーンが人工ホスト分子として機能し、ファンデアワールス相互作用などを利用することで光機能分子であるフラーレン類を包接することを見いだしている。そこで、カリックス[5]アレーンと

2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です)

フラーレンの分子認識を用いることで、構造制御されたフラーレンの配列構造が制御できると考えた(図1)。そこで、ホスト分子1と2を設計した。フラーレン包接部位を二つ有するホスト分子1とダンベルフラーレン3は、連続的なホスト-ゲスト相互作用により重合し、主鎖にフラーレンが規則的に配置された超分子ポリマー構造を与えると考えた。また、フラーレンを三分子包接することのできる2と3の会合は、フラーレンが二次元に配列されたネットワーク構造を形成すると期待される。

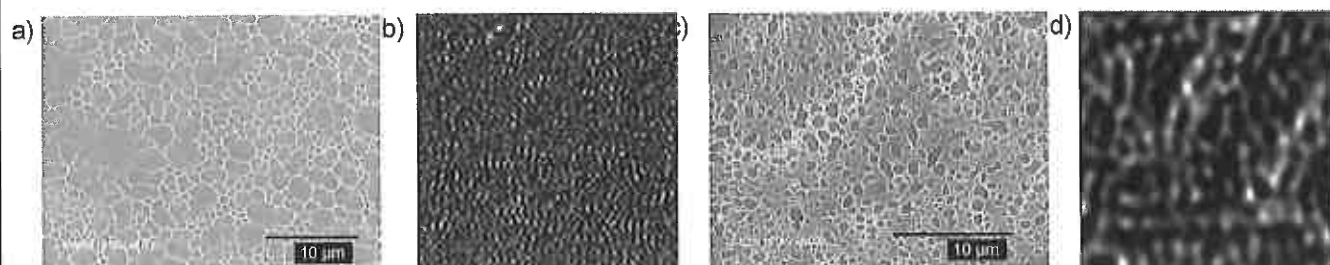
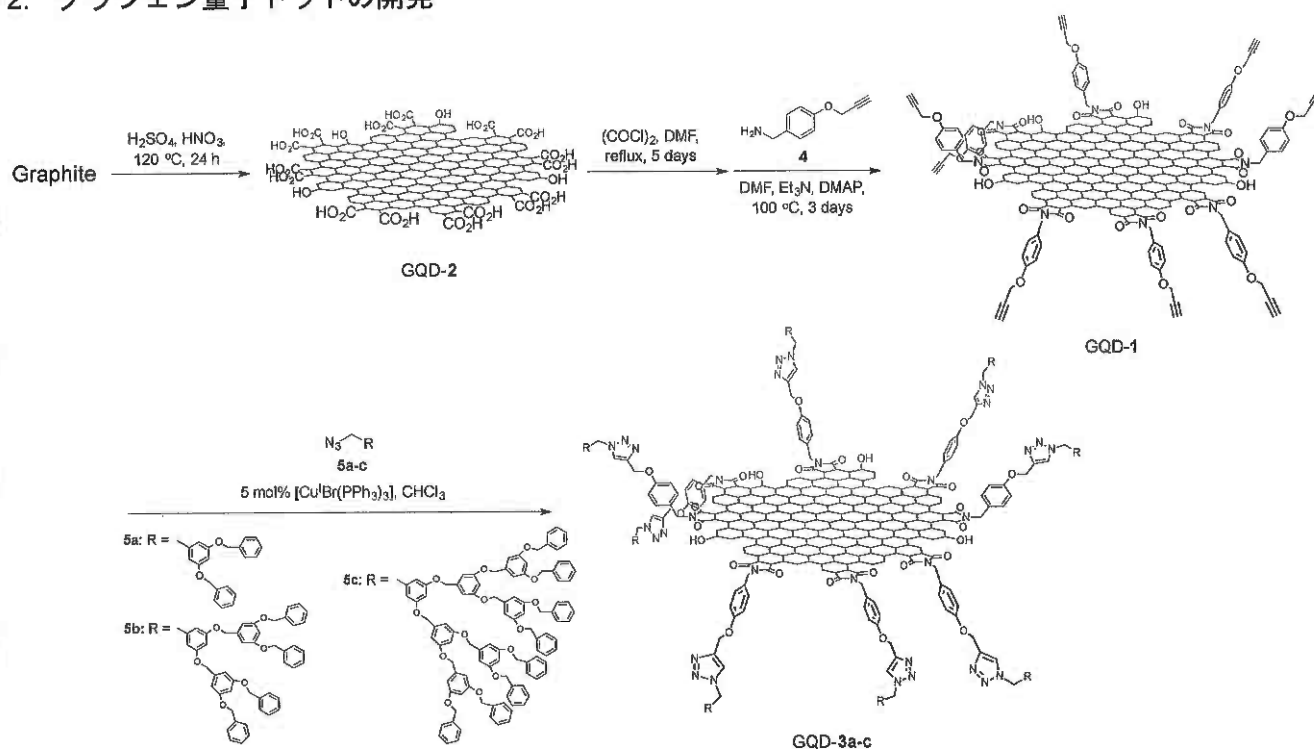


Figure 2. SEM images of cast films of (a) a 1:1 mixture of 1 and 3, (c) a 2:3 mixture of 2 and 3. AFM images of cast films of (b) a 1:1 mixture of 1 and 3 ($0.22 \times 0.22 \mu\text{m}$), and (d) a 2:3 mixture of 2 and 3 ($0.18 \times 0.18 \mu\text{m}$).

超分子ポリマーの形成は電子顕微鏡により確認できる。1と3から生じた超分子ポリマーは太さが250 nm程度の繊維状の組織を形成した(図2a)。また、原子間力顕微鏡像から、直径5 nmの超分子フラーレンポリマーそれぞれが高度に配列した組織が確認された(図2b)。2と3の混合物からはフィルム状の組織が形成した(図2c)。原子間力顕微鏡を用いた観察では、2と3が会合することでハニカムネットワーク構造を形成していることが明らかとなった(図2d)。以上のように、分子認識を駆動力とするフラーレンの自己組織化により、一次元に配列制御されたフラーレンの重合構造だけでなく、ハニカム状のフラーレンネットワークの形成にも成功した。

2. グラフェン量子ドットの開発



Scheme 1. Synthetic scheme of GQDs.

グラフェンの研究は、主として理論・物性の観点から研究が推進されているが、有機合成化学的な観点からグラフェンを扱う研究は殆どなされていない。グラフェンは広大な π 空間を有し、その周辺部位および π 平面上に有機置換基を直接導入することや有機化合物を物理吸着させることで、小型の π 電子系化合物とは異なる光物性の発現が期待される。本研究では、グラフェンの構造とその性質を明らかにすることを目的とする。

グラフェンの合成は、グラファイトを酸化分解することで合成した（スキーム1）。生じる GQD-2 は周囲をカルボン酸で修飾されていることが知られているので、このカルボキシル基を酸塩化物に変換し、ベンジルアミン 4 と反応させることで周囲を官能基化した GQD-1 を合成した。この GQD-1 の構造を詳細に検討したところ、周囲の構造は一般的に安定なアームチェア型でありジグザグ型の構造はほとんど存在しないことがわかった。また、GQD-1 は有機溶媒によく溶けたことから、一般の有機化学反応が利用できることがわかった。そこで、クリック反応を利用して周囲を嵩高い置換基で修飾することにした。クリック反応は収率良く進行し、GQD-3a-c を与えた。

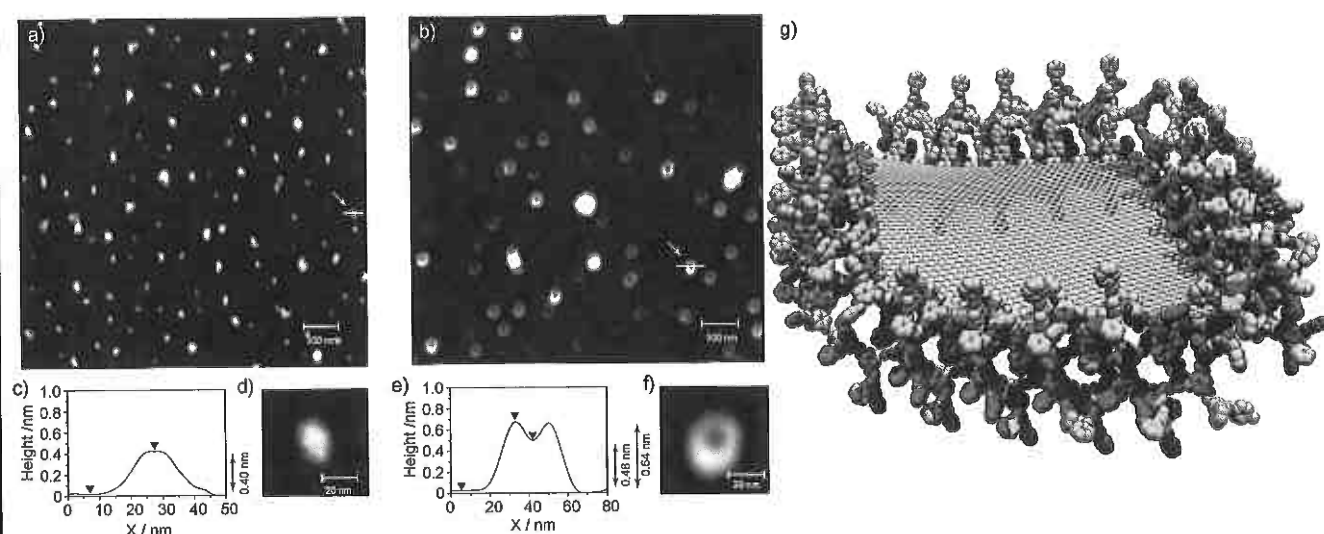


Figure 3. AFM images (topography) of (a) GQD-2 ($0.9 \mu\text{m} \times 0.9 \mu\text{m}$) and (b) GQD-3b ($0.9 \mu\text{m} \times 0.9 \mu\text{m}$) on mica disks. (c), (f) Height profiles of the cross sections of the white lines in (a) and (b), and magnified images of (d) GQD-2 and (f) GQD-3b. (g) Calculated structure of GQD-3c.

原子間力顕微鏡による観察から、得られたグラフェンは直径 20 nm 程度比較的均一な炭素材料であることがわかった（図 3a, c, d）。特に、グラフェンの周囲に大きな置換基を導入したグラフェン量子ドット GQD-3c の構造は、原子間力顕微鏡により直接観測することができた（図 3b, e, r）。ドーナツ状の形態が観測されたことから、図 3g に示すような嵩高い置換基が導入されたグラフェンの生成が確

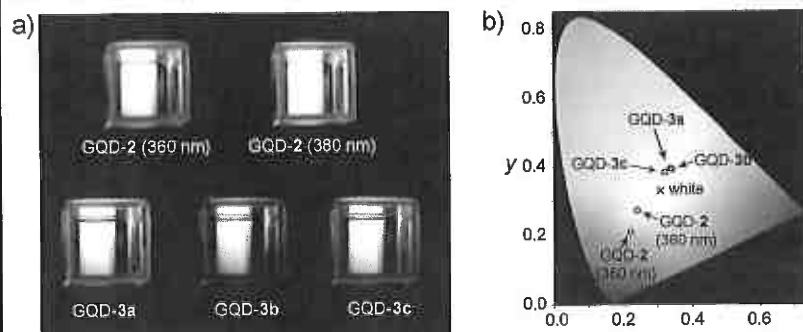


Figure 4. Optical images of GQD-2, GQD-3a, GQD-3b, and GQD-3c. (b) The CIE 1931 chromaticity diagram of GQD-2, GQD-3a, GQD-3b, and GQD-3c.

また、この炭素材料は非常に深い LUMO 準位（ -4eV ）を有しており、半導体材料としても有望であることが示唆された。

3. 研究の結論、今後の課題

研究結果と結論

先にも述べたが、球形のフラーレンを自在にナノ空間で配列を制御して並べることは極めて難しい。本研究において、フラーレンをナノ空間で一次元ポリマー構造及びハニカムネットワーク構造に配列制御する手法を開発した。フラーレンとカリックス〔5〕アレーンのホスト-ゲスト相互作用は極めて特異的であり、この包接錯体は他の分子間相互作用がかかわる場合でも選択的に形成される。超分子化学的手法を用いることで、共有結合だけでは難しいフラーレンのナノ配列構造制御が可能となることを示した。また、超分子結合により維持されているナノ構造は可逆的であるため、今回見出した超分子フラーレンポリマー構造やネットワーク構造は刺激応答性や自己修復能といった超分子集合体に特徴的な性質と、フラーレンに由来する優れた磁性、導電性、光物性、電気物性などを合わせもつことが予想される。フラーレンが形成する機能性表面の光電子機能の制御に大きく貢献できると期待できる。

我々は、光機能材料として注目されているグラフェン誘導体の研究に着手した。本研究では、水系における化学酸化より得られるグラフェンが化学修飾することで、有機溶媒に可溶になり、スペクトル的に構造を考察することができるようになった。その結果、グラフェン周囲の構造には、アームチェア型とジグザグ型の二種類の構造が指摘されていたが、我々の研究からグラフェン周囲の構造は一般的に安定なアームチェア型でありジグザグ型の構造はほとんど存在しないことがわかった。本グラフェン量子ドットは大きさ20nm程度の均一な構造であり、その表面はほとんど酸化されていないことがわかった。電子顕微鏡及び原子間力顕微鏡でその構造を直接観測することができ、周囲に導入された大きな置換基を観察することができた。今回合成したグラフェンの光機能は白色に光る新たな炭素材料として注目されている。

今後の課題

近年、ナノ構造と光電子化学的性質の詳細な研究が成されており、光電子機能発現にナノ構造が深くかかわっていることが述べられている。今回、新たな光電子材料としてグラフェン量子ドットを開発した。このグラフェン材料はこれまで報告されているものと異なり有機溶媒に可溶なグラフェン材料であり、その高い均一性から新規炭素材料として注目されている。フラーレンやグラフェンを用いた機能性炭素材料は現在盛んに研究されており、材料科学の中心となる炭素材料である。今後は、超分子科学との融合による高度に組織化されたフラーレンやグラフェンを含む超分子炭素材料がナノエレクトロニクスやエネルギー分野において新規炭素材料として活躍する日も近いと考える。我々の専門とする、超分子科学とこれらの炭素材料及びその構造制御と材料科学を有効に融合させることが今後の大きな課題である。

4. 成果の価値(とくに判りやすく書いて下さい)

4. 1. 社会的価値

先にも述べたが、フラーレンやグラフェンなどの新規炭素材料は有機材料を基盤とした光電子材料を開発するための基盤分子として大きく期待されている。これらはコストの問題や軽量化など既存の光電子材料と比較すると非常に有利である。したがって、既存の金属複合材料を基盤とした光電子材料をこれらの炭素材料に置き換えることができれば、ディスプレイや半導体素子の軽量化とコストの問題を一挙に解決できる。特に、我々のグラフェンは白色発光炭素材料であり、色の三原色を全て含んでいる。今後はこの白色発光を EL などに応用することで炭素を基盤とした新規表示素子を開発することも夢では無い。

4. 2. 学術的価値

ナノ空間における分子構造制御は分子間相互作用の制御そのものである。超分子化学は分子間相互作用の選択性を制御する手法を提供する。今回の研究では、球形のフラーレン分子を直線やハニカム構造に自在に配列制御することに成功した。光電子機能に特徴のある分子の自己組織化は、これまで試行錯誤により行われてきた。超分子化学がこれらの機能性分子の自己組織化に有効であることを示したことで、新たなナノ空間の機能制御に道を開くことができた。

グラフェンは混合物であることから、構造と機能を詳細に議論した論文はまだ無い。しかし、今回合成したグラフェンは比較的均一な構造であり、そこから白色発光が観測されたことは注目に値する。今回の研究で、グラフェンの真の構造と機能に迫れる可能性を示すことができた。

4. 3. 成果論文(本研究で得られた論文等を年代順に書いて下さい。未発表のものは公表予定を書いて下さい)

1. Sekiya, R.; Uemura, Y.; Naito, H.; Naka, K.; Haino, T., Chemical Functionalization and Photoluminescence of Graphene Quantum Dots, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22 (24), 8198–8206.
2. Shimoyama, D.; Yamada, H.; Ikeda, T.; Sekiya, R.; Haino, T., Allostery in Guest Binding of Rim-to-Rim Connected Homoditopic Biscavitands, *European Journal of Organic Chemistry* **2016**, 2016 (20), 3300–3303.
3. Imamura, T.; Maehara, T.; Sekiya, R.; Haino, T., Frozen Dissymmetric Cavities in Resorcinarene-Based Coordination Capsules, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22 (10), 3250–3254.
4. Kinjo, K.; Hirao, T.; Kihara, S.; Katsumoto, Y.; Haino, T., Supramolecular Porphyrin Copolymer Assembled via Host-Guest Interactions and Metal-Ligand Coordination, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54 (49), 14830–14834.
5. Ikeda, T.; Takayama, M.; Kumar, J.; Kawai, T.; Haino, T., Novel Helical Assembly of a Pt(II) Phenylbipyridine Complex Directed by Metal–Metal Interaction and Aggregation-Induced Circularly Polarized Emission, *Dalton Trans.* **2015**, 44 (29), 13156 – 13162.
6. Sekiya, R.; Uemura, Y.; Murakami, H.; Haino, T., White-Light-Emitting Edge-Functionalized Graphene Quantum Dots, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53 (22), 5619–5623.
7. Hirao, T.; Tosaka, M.; Yamago, S.; Haino, T., Supramolecular Fullerene Polymers and Networks Directed by Molecular Recognition between Calix[5]arene and C₆₀, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20 (49), 16138–16146.
8. Tsunoda, Y.; Fukuta, K.; Imamura, T.; Sekiya, R.; Furuyama, T.; Kobayashi, N.; Haino, T., High Diastereoselection of a Dissymmetric Capsule by Chiral Guest Complexation, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53 (28), 7243–7247.