

## 超分子ナノシートの精密合成 Precision synthesis of supramolecular nanosheets

佐々木紀彦<sup>1</sup>, 竹内正之<sup>1</sup>, 杉安和憲<sup>1,\*</sup>,  
<sup>1</sup>物質・材料研究機構 分子機能化学グループ  
〒305-0047 つくば市千現 1-2-1

Norihiko SASAKI<sup>1</sup>, Masayuki TAKEUCHI<sup>1,\*</sup>, Kazunori SUGIYASU<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> National Institute for Materials Science,  
Molecular Design & Function Group,  
1-2-1 Sengen, Tsukuba 305-0047, Japan

### 1 はじめに

分子が自発的に集積し高次構造を形成するプロセス（自己集合）は、ナノスケールの有機材料をボトムアップ的に創製するアプローチとして注目を集めている。しかしながら、分子の自己集合のプロセスは、熱力学的な安定性のみを反映して自発的に進行するため、思いのままに制御することが非常に困難である。例えば、得られる分子集合体のサイズ（長さや面積）をそろえることはきわめて難しい。

われわれのグループでは、熱力学的に準安定な分子集合体に関する研究を進めてきた。ポルフィリン分子 **1C** (図1) は、準安定状態を経由して自己集合することによって、熱力学的には得ることができなかった分子集合体を合成できることが明らかになりつつある。<sup>[1]</sup>さらに、このポルフィリン分子の構造を改変し(図1 **6C**)、その自己集合挙動について評価したところ、ひとつの初期状態から全く異なるふたつの終状態が得られることを発見した。<sup>[2]</sup>多角的な実験から、この『分化』のような現象が、複数の自己集合プロセスが複雑に影響を及ぼし合うことで発現されていることを明らかにした。さらに、このメカニズムの理解を推し進めることによって、成長の「タネ」として添加する分子集合体の種類と量を変えることで、1分子幅のナノファイバーの長さや、1分子厚のナノシートの面積を制御することに成功した。<sup>[2],[4]</sup>

本研究では、超分子ナノシートの精密合成を目的として、新たにポルフィリン分子 **6N** を合成した。**6N** は **6C** と同様に側鎖を有するが、わずかな構造の違いを反映して、**6C** とは異なるナノシートを形成すると期待した。

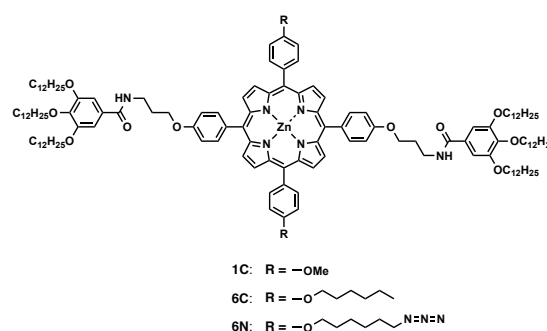


図1：ポルフィリン分子 **1C**、**6C**、**6N** の構造

### 2 実験

ポルフィリン分子 **6N** をメチルシクロヘキサンに加熱溶解し、その後放冷することによって **6N** のナノシートを得た。得られたナノシートを超音波照射することで比較的大きさの揃ったタネを調整した。このタネを開始剤として **6N** の溶液に添加し、超音波照射を10分行った。この溶液をスピコートにより HOPG 基盤上に塗布した。<sup>[2]</sup>原子間力顕微鏡 (AFM) による観察の結果、厚みが 4.3 nm の単分子厚み、大きさが制御されたナノシートが確認された (図2)。

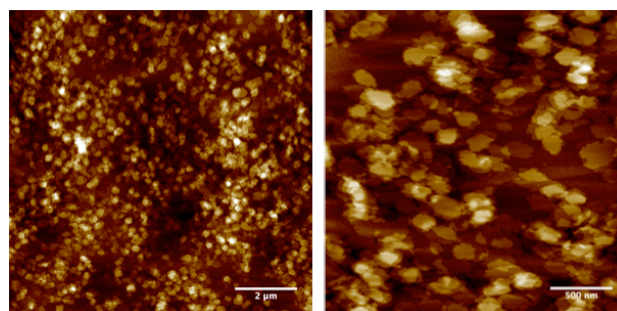


図2：**6N** が形成した超分子ナノシートの原子間力顕微鏡像 (HOPG 基盤)

同様の操作で得られた溶液をセルに移し、小角 X 線散乱測定を行なった。測定条件は以下の通りである。

濃度：[6N] = 100  $\mu$  M

温度：25  $^{\circ}$ C

カメラ長：1 m

他の条件：BL-6A にて測定を行った。

### 3 結果および考察

図 3 に示す通り、 $q = 1.05 \text{ nm}^{-1}$  にピークが確認された。AFM 観察の結果と合わせるとナノシートが積み重なって形成される会合体の周期構造に対応すると考えられる。この周期 (6.0 nm) は、AFM 観察から求めた膜厚 (4.3 nm) よりも大きかった。このことから、AFM で観察された膜厚は、溶液中におけるナノシートの膜厚を反映していないことがわかった。

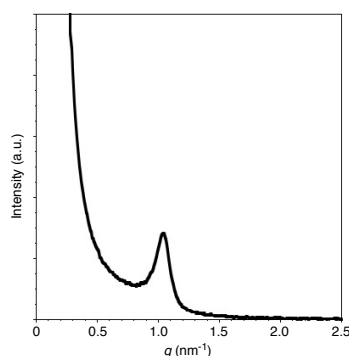


図 3 : 6N ナノシートの小角 X 線散乱プロファイル

### 4 まとめ

本研究では、超分子ナノシートの溶液中における構造解析を目的として、小角 X 線散乱測定を行なった。溶液中における膜厚は、AFM で観察された膜厚よりも大きいことが示唆された。AFM 測定は、基盤上で乾燥した状態で行われるため、溶液中における分子集積形態が維持されていない可能性がある。溶液中で得られた今回の結果を元に分子集積形態を決定し、これを分子設計指針へとフィードバックすることが重要である。

### 謝辞

本研究は、科学研究費補助金 (26102009) の支援のもとに行われました。また、共同研究者の高木秀彰 特別助教、春木理恵 研究員、清水伸隆 准教授、足立伸一 教授に深く感謝いたします。

### 参考文献

[1] S. Ogi, K. Sugiyasu, S. Manna, S. Samitsu, M. Takeuchi, *Nature Chem.* **6**, 188 (2014).

[2] T. Fukui, S. Kawai, S. Fujinuma, Y. Matsushita, T. Yasuda, T. Sakurai, S. Seki, M. Takeuchi, K. Sugiyasu, *Nature Chem.* **9**, 493 (2017).

[3] T. Fukui, M. Takeuchi, K. Sugiyasu, *Sci. Rep.* **7**, 2425 (2017).

[4] T. Fukui, M. Takeuchi, K. Sugiyasu, *Polymer* **128**, 311 (2011).

### 成果

1. Norihiko Sasaki, “Supramolecular Nanosheets Based on Archimedes’ Spiral Nanofiber and Concentric Nanoring”, Poster Award (*Nature Communications* Award), International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry (ISMSC2019), 2019 年 6 月 2 日–6 日 Lecce, Italy.

SUGIYASU.Kazunori@nims.go.jp