

# ソフト溶液プロセスによる芳香族超薄膜の化学液相成長

(熊本大学大学院自然科学研究科) 國武 雅司、樋口 倫太郎、田上 亮太

e-mail kunitake@kumamoto-u.ac.jp

電話 096-342-3674 FAX 096-342-3673

固液界面を利用した化学反応によって、均一相では合成できない化学構造、高次構造を持った高分子薄膜を合成することが可能である。共有結合性 2 次元ナノ超分子構造体の構築や  $\pi$  共役ポリマー薄膜のその場合成技術（化学液相成長法）について紹介する。

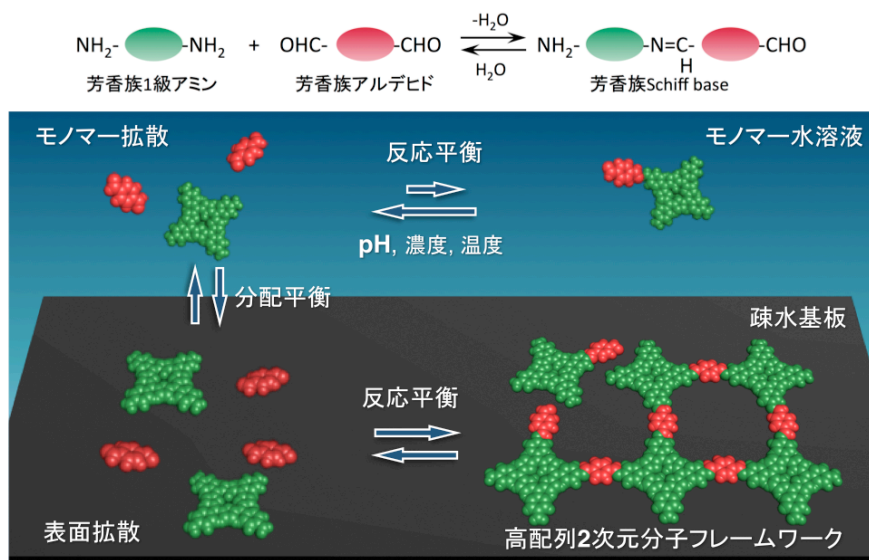


図1 界面選択的二次元分子カップリング反応

## 1. 電気化学 STM を用いた固液界面のその場観察

固体と液体の界面において物理吸着的な比較的弱い吸着系を設定すると、溶液相の分子の吸着を、溶液・基板条件によって熱力学的に制御することが可能となる。溶液相からの分配を制御することによって比較的容易に固液界面での二次元自己組織化を誘起することができる。こうした研究は、固液界面のその場観察が可能な電気化学トンネル顕微鏡 (STM) 観察と組み合わせられることで、目で見える自己組織化として発展してきた。分子の内部形状まで明らかな高解像度イメージングによって、分子の詳細な配列構造が観察出来るだけでなく、分子が界面で自己組織化していく動的過程のその場観察も可能である。固体表面上における 2 次元ナノ構造の自己組織的構築は、ボトムアップ手法による分子デバイス構築のプロトタイプとして注目を集めてきた。しかし分子配列構造の美

しさと裏腹に、超分子は van der Waals 力や水素結合といった比較的弱い分子間相互作用に基づく単なる集合構造では機能性・応用性に乏しく、材料分野につながる新たな切り口が求められていた。

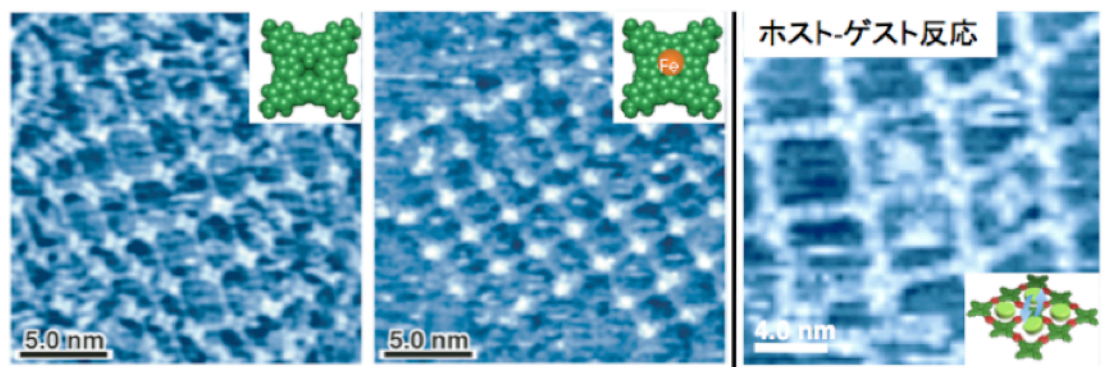


図2 共有結合性ポルフィリンメッシュの電気化学 STM 像

## 2. 共有結合性二次元超分子構造の構築とその場観察

近年、より強固な共有結合性・配位結合性超分子構造に注目が集まるようになってきた。熱力学的平衡系からの共有結合性超分子ナノ構造構築へ向けた新しいアプローチとして、Schiff base カップリング反応に着目した(図1)。この反応は、共有結合を形成するにもかかわらず、室温・水中で進行する平衡反応であり、水溶液の pH によって、反応をコントロールすることが可能である。固液界面における分子の分配平衡と、平衡的に進行する共有結合形成反応の2つの平衡を同時制御することによって、熱力学的平衡系に基づいた共有結合性ナノ構造を固液界面選択的に形成させることができることを見出した。例えば、多置換の芳香族アミンと芳香族アルデヒドの混合水溶液中において、強酸性条件ではほとんど反応は進行しないが、塩基性になると反応平衡は生成系に傾き、沈殿を生じる。この際、液相で反応が進行できないぎりぎりの臨界 pH に設定し、金単結晶やグラファイトなどの疎水性基板を浸漬すると、液相中のビルディングブロック分子が基板表面に吸着され、固液界面で局所的にモノマーの濃度が高くなる濃縮効果と固液界面が疎水的であることによる脱水反応の促進により、基板表面だけで重縮合反応(Schiff base カップリング)が進行することになる。

2官能性の芳香族アミンと、2官能性芳香族アルデヒドの組み合わせの溶液中に、適当な pH に制御して、ヨウ素修飾金(111)単結晶基板を浸すと、直線状に成長したポリマー鎖が、二次元に最密充填した結晶ドメインがパッチ状に入り組んだモザイク構造が観察できる。さらに、4官能性のテトラアミノポルフィリンと二官能性芳香族アルデヒド(TPA)を組み合わせることで、メッシュ状のフレームワーク構造を形成する

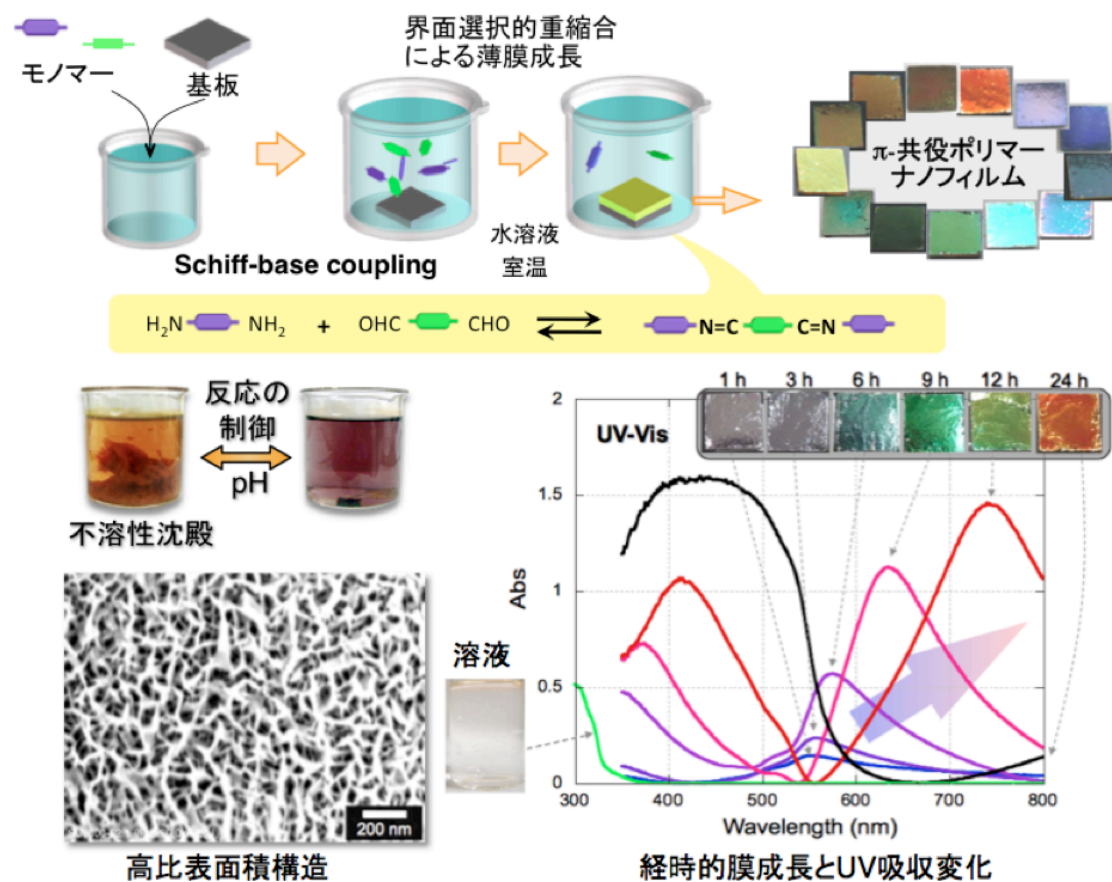


図3 化学液相成長法で作成したポリアゾメチン薄膜

ことにも成功している（図2）。溶液中でのその場 STM 観察により、このフレームワーク構造では、部分的な結合と開裂を繰り返しており、可逆的な反応平衡の上に成り立っていることも視覚的に証明された。

### 3. 化学液相成長法による水溶液からのπ共役高分子ナノ薄膜の自発成長

界面 Schiff base カップリング反応において、反応平衡を生成系の方向へ少し動かす、すなわち pH を塩基性にシフトさせる、あるいは、モノマー濃度を高めることによって、芳香族ポリアゾメチン型ポリマー生成を連続的に行わせπ共役高分子ナノ薄膜として成長させることができる。これをソフト溶液プロセスによる新たな化学液相成長法として位置づけて検討している（図3）。様々なビルディングブロックの組み合わせから、薄膜を自己組織的に形成できることから、この化学液相成長法が普遍的な方法論であることが明らかになっている。単純な芳香族分子の組み合わせから、膜厚、反応条件を変えることで、赤から青まで多様な色を示す薄膜を生成した。分光エリプソメトリーによ

る検討によって、構造色ではなく、実際に可視光吸収による発色であることが確認された。可視光吸収は、ポリマー重合度の増大だけではなく、生じた芳香族ポリマー間の $\pi$ スタックによる $\pi$ 共役系の発達に起因するものであると考えられる。さらに化学液相成長により作製される $\pi$ 共役高分子ナノ薄膜は、バンドル構造（図3）やスタンディングナノウォール構造（図4）など、高比表面積を有する多様な高次構造を容易に発現することも発見された。溶液反応である化学液相成長では、ブラウン運動に基づく拡散によって分子が固液界面の反応点に供給される。基板近傍のナノ膜内部より、ナノ膜表面の突起した部分で優先的に供給された分子が消費されるために、気相成長ではほとんど見られない高次構造が発現する。これらの結果は、液相からの沈殿堆積ではなく、基板表面で選択的に重合が進行していることと、嵩高い置換基を持たない剥き身のポリアゾメチンが生成し、 $\pi$ スタッキングにより共役系が拡張されていることを示唆している。

Schiff baseカップリングにより形成されるのは共役系のC=N結合であり、単に共有結合でビルディングブロックをつないでいるのではなく、 $\pi$ 共役系の拡張連結であると言える。言うまでもなく、 $\pi$ 共役ポリマーはその半導体特性により、有機エレクトロニクスの基幹材料として注目されている。現在用いられている $\pi$ 共役ポリマーのほとんどは、可溶性の置換基を導入することで、その後の薄膜形成を可能としている。化学液相成長では、高分子化と薄膜化を同時に行うため、嵩高い置換基やイオン性を導入する必要がなく、強い分子間スタックを持つ結晶性薄膜を構築できる。

#### 4. 展望

ここで紹介した界面選択重縮合に基づく化学液相成長は、大掛かりな装置もエネルギーも必要としないソフト溶液プロセス技術である。精密な条件設定が必要である一方、ビルディングブロックの組み合わせや反応条件によって、膜の電子状態から、膜厚や表

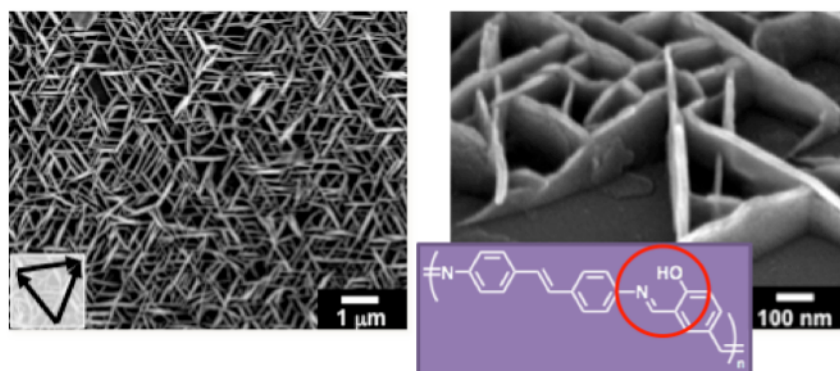


図4 化学液相成長でグラフェイと表面に構築されたスタンディングナノウォール構造を有するポリアゾメチン薄膜

面形態などの構造まで、設計性・制御性において高い柔軟性と可能性を秘めている。また途中から溶液を交換することで、シームレスにヘテロ膜を積層することも可能となる。こうした“その場”合成技術は、可溶性を考慮することなく、電子特性、光学特性など、機能性のみを追求できる面白みを持っている。洗練された真空系の技術と無機材料によって、窮め尽くされた感のあるシリコン系半導体から、有機エレクトロニクスへの新たな革新的展開が期待される今、こうしたソフト溶液プロセス技術が重要な役割を果たすことを期待したい。

#### 参考文献

- 1) “反応・吸着の同時平衡制御を利用した二次元規則性高分子ナノ構造の自己組織的構築”，田上 亮太，國武 雅司，*Colloid & Interface Commun.*, **36**, 24-26 (2011).
- 2) “液液・固液界面での化学反応を利用した高分子ナノ材料の創成”，樋口倫太郎，甲斐嵩平，坂口和樹，上村忍，國武雅司，*ネットワークポリマー*, **33(2)**, 146-153 (2012).
- 3) “界面で作る規則構造性高分子 超分子からナノデバイスを目指して”，國武雅司，*高分子*，*高分子の新展開*，**62(9)**, 519-523 (2013).
- 4) “Molecular Dynamics in Two-Dimensional Supramolecular Systems Visualized by STM”，S. Uemura, R. Tanoue, N. Yilmaz, A. Ohira and M. Kunitake, *Materials* **3**, 4252 (2010).
- 5) “Thermodynamic Control of 2D Bicomponent Porous Networks of Melamine and Melem: Diverse Hydrogen-Bonded Networks”，S. Uemura, M. Aono, K. Sakata, T. Komatsu and M. Kunitake, *The Journal of Physical Chemistry*, **117(47)**, 24815–24821(2013).
- 6) “Thermodynamically Controlled Self-assembly of Covalent Nanoarchitectures in Aqueous Solution”，R. Tanoue, R. Higuchi, N. Enoki, Y. Miyasato, S. Uemura, N. Kimizuka, A. Z. Stieg, J. K. Gimzewski, and M. Kunitake, *ACS Nano*, **5(5)**, 3923 (2011).
- 7) “In situ STM Investigation of Aromatic Poly(azomethine) Arrays Constructed by “On-site” Equilibrium Polymerization”，R. Tanoue, R. Higuchi, K. Ikebe, S. Uemura, N. Kimizuka, A. Z. Stieg, J. K. Gimzewski and M. Kunitake, *Langmuir* **28(39)**, 13844-51 (2012).
- 8) “Positional Selectivity of Reversible Azomethine Condensation Reactions at Solid/Liquid Interfaces Leading to Supramolecular Formation”  
R. Tanoue, R. Higuchi, K. Ikebe, S. Uemura, N. Kimizuka, A. Z. Stieg, J. K. Gimzewski and M. Kunitake, *J. Electroanal. Chem. Special Issue "In Honor of Kingo Itaya on His 65th Birthday"* in press.
- 9) “Chemical Liquid Deposition of  $\pi$ -Conjugated Polymers onto Graphite by Spontaneous

On-Site Polycondensation in Aqueous Solution”, R. Higuchi, R. Tanoue, N. Enoki, Y. Miyasato, K. Sakaguchi, S. Uemura, N. Kimizuka and M. Kunitake, *Chem. Commun.*, **48(25)**, 3103 (2012).

- 10) “Vertically standing nanowalls of pristine poly(azomethine) on a graphite by chemical liquid deposition”, R. Higuchi, R. Tanoue, K. Sakaguchi, K. Yanai, S. Uemura and M. Kunitake, *Polymers*, **54(14)**, 3452–3457 (2013).