

高配向性グラファイト基板上のフタロシアニン dendrimer の自己集合化能

日大生産工（院） ○海老原 保興
日大生産工 平松 秀夫

1. 緒言

ナノテクノロジーにはパターン転写やエッチング微細加工などに用いられてきたトップダウン型のものと、原子、分子、ナノ材料の配列組み立てを基本とするボトムアップ型のものがある。後者は（1）原子・分子をピンセットによる操作，（2）自由エネルギー極小化による自発的秩序形成可能な自己集合化（self-assembly），（3）非平衡条件の散逸構造形成における自己組織化（self-organization）に分類されている。特に，（2）に取り上げた自己集合化は DNA に見られる予めプログラムされた複数の要素が対象となるものと，平衡系熱力学にともなう秩序化によるものがある。代表的なものとして Langmuir-Blodgett (LB) 膜，self-assembly 膜 (SAM)，ミセル形成，コロイド粒子などソフト材料がそれに相当する。

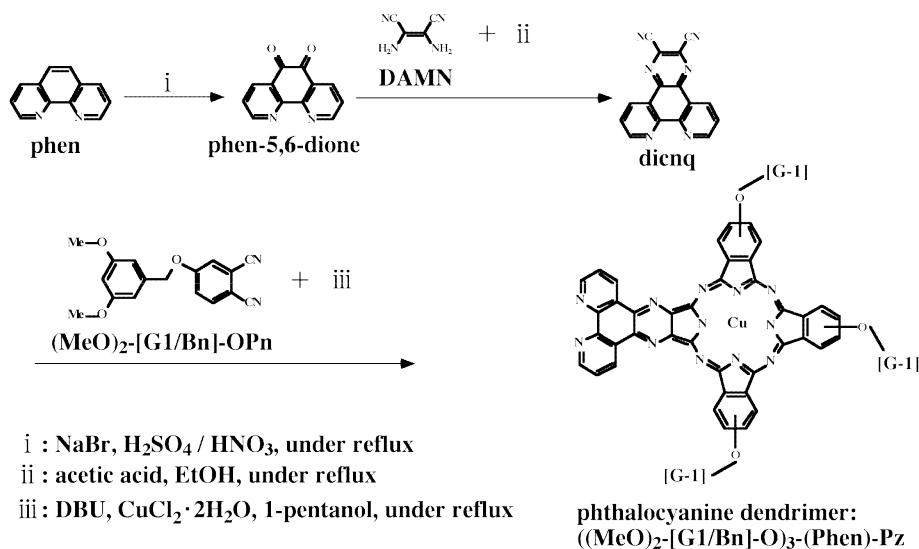
しかし，ボトムアップ技術では微細加工の限界に挑戦できるものの意図する構造パター

ン形成や加工速度に問題があると言われている。その解決策として多様な自発的集積による構造パターンを創成することが必要である。

一方，本報告で取り上げたフタロシアニン骨格は rigid な平面 4 座配位子を有し，色素増感型太陽電池などに期待されている光電子変換デバイスとしての機能を持つ分子である。しかし，フタロシアニン自体では膜形成や単量体での機能発現に問題点も多い。また，光電子デバイスとしての機能を有効に利用するには，可溶化，積層化，高分子化，集合化，相分離など分子設計された合成を行う必要がある。

例えば，アルキル基や dendrimer 分子で修飾したフタロシアニンは有機溶媒に可溶となり，膜形成が可能となる。自己集合化，交互積層法や包摂錯体による孤立化などは光電子デバイスとしての可能性，高分子化によるセンシングの安定性，メソ・メゾホール構造

Scheme 1 Synthetic flow of phthalocyanine dendrimer



Self-Assembly of Phthalocyanine Dendrimer on Highly Oriented Pyrolytic Graphite Substrate

Yasunori EBIHARA and Hideo HIRAMATSU

形成による機能化などがある。

本研究では可溶化，錯形成および自己集合化可能な官能基を導入させるために，デンドリマーおよびフェナントロリンを含むフタロシアニン分子を分子設計した。

本報告では，フタロシアニンデンドリマーの合成とその分子集合体構築のために，高配向性グラファイト（HOPG）上に自己集合化させた薄膜を作製し配向性について検討する。

2. 実験

フタロシアニンデンドリマーの合成経路を Scheme 1 に示す。各段階の生成物は $^1\text{H-NMR}$ ，FT-IR および UV-Vis により合成の確認を行った。

(MeO) $_2$ -[G1/Bn]-OPn の合成

Methyl-3,5-dihydroxy benzoate, MeI, K_2CO_3 を脱水 acetone 中で攪拌還流させ，(MeO) $_2$ -[G1/Bn]-COOMe を得た。次いで，(MeO) $_2$ -[G1/Bn]-COOMe, LiCl, KBH_4 を脱水 THF 中で攪拌還流させ，(MeO) $_2$ -[G1/Bn]-OH を得た。さらに，(MeO) $_2$ -[G1/Bn]-OH, 4-nitrophthalonitrile, K_2CO_3 を脱水 DMSO 中で攪拌させ，再結晶により目的生成物を得た¹⁾。

6,7-Dicyanodipyridoquinoline(dicnq)の合成

1,10-Phenanthroline monohydrate, NaBr を conc. H_2SO_4 / conc. HNO_3 中で攪拌還流させ，再結晶により 1,10-phenanthroline-5,6-dione (phen-5,6-dione)を得た²⁾。次いで，phen-5,6-dione, diaminomaleonitrile(DAMN)を EtOH 中で攪拌還流させ，目的生成物を得た³⁾。

Phthalocyanine dendrimer の合成⁴⁾

(MeO) $_2$ -[G1/Bn]-OPn, dicnq, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, DBU を 1-pentanol 中で攪拌還流させ，シリカゲルカラムクロマトグラフィーによりデンドリマーおよびフェナントロリンを含む 4 つのフラクション（F1～F4）を得た。さらに再沈澱により精製した。

3. 結果および考察

得られたフタロシアニンデンドリマーは CH_2Cl_2 溶液中で F1 が青色，F2～F4 が緑色を呈していた。それらの TLC($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}=19/1$) から F1 は単一成分であるのに対し，F2～F4

は原料と副生成物の混合物であると考えられる。その中でも F4 は F2,F3 と異なる成分が確認された。

F1 および F4 の UV-Vis 吸収スペクトルを Fig. 1 に，その結果を Table 1 にまとめた。

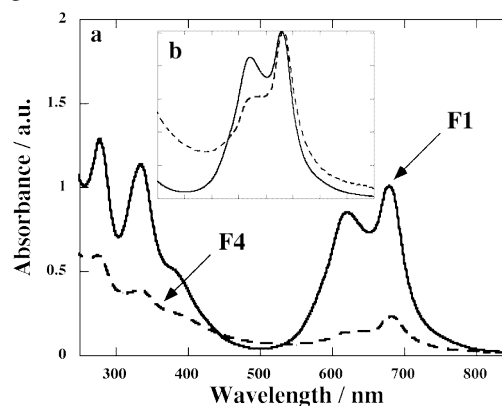


Fig. 1 (a) Absorbance spectra of F1 and F4 in CH_2Cl_2 at 30 mg/dm^3 (b) Absorbance spectra normalized at Q-band (679.5 nm)

Table 1 UV-Vis spectra of Phthalocyanine dendrimer

Fraction	λ_{max} / nm		Absorbance / a.u.			
	Dendron	soret-band	Q-band	Dendron	soret-band	Q-band
F1	278.0	334.5	679.5 620.5	1.289	1.134	1.005 0.850
F4	275.0	336.5	683.0	0.592	0.388	0.229

600-700nm 付近および 340nm 付近にフタロシアニンの Q-band および soret-band と帰属できる吸収が 280nm 付近にデンドロン部のベンゼン環の吸収が確認された (Fig. 1a)。このことからフタロシアニンデンドリマーの合成を確認した。F1 と F4 では Q-band の吸収に対する Dendron の吸収の比が異なり，F1 は 620.5nm に極大吸収があるが，F4 はショルダーになっている (Fig. 1b)。このことから F4 は原料と F1 以外のフタロシアニン異性体の混合物であると考えられる。

現在，単一成分として得られた F1 についてさらに詳しい検討および HOPG 基板上に集合化させた膜の配向状態を赤外反射吸収法より検討中である。

4. 参考文献

- 1) M. Brewis, *et al.*, *Tetrahedron*, **59** 3863 (2003)
- 2) J. Dyer, *et al.*, *Chem. Commun.*, **8** 872 (2002)
- 3) A. G. Montalban, *et al.*, *Inorg. Chim. Acta*, **317** 143 (2001)
- 4) M. Brewis, *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **6** 4630 (2000)