

氏名(本籍)	たか はし ひろ かず 高橋宏和(静岡県)		
学位の種類	博士(理学)		
学位記番号	博甲第4575号		
学位授与年月日	平成20年3月25日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
審査研究科	数理物質科学研究科		
学位論文題目	Preparation and Unique Optical Properties of Porphyrin Derivatives-Protected Gold Nanoparticles (ポルフィリン誘導体保護金ナノ粒子の合成と特異光学特性)		
主査	筑波大学教授	博士(工学)	寺西利治
副査	筑波大学教授	理学博士	新井達郎
副査	筑波大学教授	工学博士	鍋島達弥
副査	筑波大学教授	理学博士	齋藤一弥

### 論文の内容の要旨

本論文は、単電子トンネル素子の構成単位として重要な低トンネル抵抗を有する平面多座配位型ポルフィリン誘導体保護 Au ナノ粒子合成法の確立と特異光学特性、および、フラーレンラメラ構造をテンプレートとした金ナノ粒子一次元配列形成に関する成果をまとめたものである。Au ナノ粒子を単電子トンネル素子の電子量子化輸送物質に用いる場合、100k $\Omega$  程度へのトンネル抵抗の劇的な低減が望まれていた。本論文では、大環状 $\pi$ 共役系を有するポルフィリン誘導体の Au ナノ粒子への平面配位に成功し、ポルフィリン $\pi$ 軌道-Au 軌道間の電子的相互作用に起因する特異光学特性の発現をはじめて実証した。また、フラーレン誘導体からなる分子レベルの直線性を持ったラメラ構造体をテンプレートとして用いた、Au ナノ粒子の一次元配列形成を実証した。

本論文ではまず、ポルフィリン環を Au ナノ粒子表面に対して平行に配位させるため、ポルフィリンの *meso* 位にチオフェン誘導体を導入した2種類のポルフィリン誘導体を設計・合成した。これらポルフィリン誘導体で保護した Au ナノ粒子の調製時、塩化金(III)酸を導入後赤色から青色への色の変化が現れ、再び赤色を呈することが確認された。最初の赤色はポルフィリン特有の色であり、塩化金(III)酸を加えた際の青色への変化はチオフェン部位から  $[\text{AuCl}_4]^-$  への電荷移動が生じたこと示し、結果として生じた Au ナノ粒子の表面プラズモンにより再び赤色を呈したと考えられる。Au ナノ粒子はいずれも溶媒中で不安定であり、ポルフィリン誘導体分子の固-液界面吸着能が低い(チオフェンの硫黄原子の配位能が低い)ことが示唆された。いずれの TEM 像にも粒子の凝集がみられ、粒径も多分散であった。チオフェン部位から  $[\text{AuCl}_4]^-$  への電荷移動で生じたチオフェンカチオンラジカルが他のポルフィリンのチオフェン部位とカップリングすることによりポリマー化したことが、粒子の低い溶解性および凝集の原因だと考えられる。

そこで、Au ナノ粒子表面で強固な Au-S 結合を形成するアセチルチオ基をポルフィリンに導入し、溶媒に安定に独立分散するポルフィリン保護 Au ナノ粒子の調製を検討した。ポルフィリンの置換位置は、ポルフィリンの4つの *meso* 位を2-アセチルチオフェニル基で置換した *meso*-tetrakis(2-acetylthiophenyl)porphyrin

(2-SC<sub>0</sub>P)を設計・合成した。更に、Au ナノ粒子表面-ポルフィリン環距離を調節するため、アセチルチオ基とフェニル基の間にメチレン基を導入した *meso*-tetrakis(2-acetylthiomethylphenyl)porphyrin (2-SC<sub>1</sub>P)、アセチルチオ基の置換部位を変えることで配位構造が変わると考えられる *meso*-tetrakis(4-acetylthiomethylphenyl)porphyrin (4-SC<sub>1</sub>P)の設計・合成もあわせて行った。ポルフィリン誘導体保護 Au (SC<sub>*n*</sub>P-Au) ナノ粒子は、クエン酸保護 Au ナノ粒子との配位子交換反応により調製した。Raman 測定より、いずれの SC<sub>*n*</sub>P-Au ナノ粒子にもポルフィリン環に特有の振動スペクトルが観察されたため、Au ナノ粒子表面上にポルフィリン誘導体が存在していることが確認された。熱重量分析 (TGA) の結果、単粒子当たり 2-SC<sub>0</sub>P-Au では 246 分子、2-SC<sub>1</sub>P-Au では 226 分子の 2-SC<sub>*n*</sub>P 分子が配位していることが明らかとなった。これは粒径 10.5nm の金ナノ粒子表面にテトラフェニルポルフィリンが最密充填パッキングした場合の配位量に近い値である。XPS 測定から、2-SC<sub>*n*</sub>P 配位子には、イミンとピロールに帰属される二つの非等価な N1s ピークが確認された。これに対し、2-SC<sub>*n*</sub>P-Au では単一の N1s ピークのみが観察された。これは、2-SC<sub>*n*</sub>P 中のピロール部位が脱プロトン化されて、Au ナノ粒子表面に配位していることを示唆しており、ポルフィリン環が Au ナノ粒子表面に対し平行に位置し Au (0) ポルフィリンが形成しているものと考えられる。2-SC<sub>*n*</sub>P および、2-SC<sub>*n*</sub>P-Au の UV-vis スペクトルでは、2-SC<sub>*n*</sub>P の Au ナノ粒子への配位により、2-SC<sub>*n*</sub>P のポルフィリン環帰属のソーレー帯吸収強度が非常に弱くなり (モル吸光係数がそれぞれ 1/16 ( $n = 0$ ), 1/5.6 ( $n = 1$ ) に減少)、レッドシフトしていることが分かった。さらに 2-SC<sub>0</sub>P-Au のソーレー帯吸収強度が、2-SC<sub>1</sub>P-Au ナノ粒子のそれよりも弱くなった。これらの結果は、ポルフィリン環  $\pi$  電子と Au ナノ粒子間に電子的相互作用があり、ポルフィリン環 - Au ナノ粒子表面間距離が、相互作用の程度に影響を及ぼしていると考えられる。この金属 -  $\pi$  電子間の相互作用としては、フラレン-ポルフィリン間で見られる部分電荷移動や、ポルフィリン  $\pi$  軌道と Au の電子軌道からの新たな軌道形成が考えられる。この特異な電子的相互作用の存在は、配位構造が異なると考えられる 4-SC<sub>1</sub>P および 4-SC<sub>1</sub>P 保護 Au (4-SC<sub>1</sub>P-Au) ナノ粒子から得られた結果からも支持される。4-SC<sub>1</sub>P-Au ナノ粒子では、1つもしくは2つのチオラートを介して Au ナノ粒子表面に対してポルフィリン環が垂直に配位していることが考えられる。また、UV-vis スペクトルからは、2-SC<sub>*n*</sub>P の場合と対照的に、4-SC<sub>1</sub>P は Au ナノ粒子表面で隣接した他の 4-SC<sub>1</sub>P と H 会合体状の構造を形成することが示唆される。また、一部の 4-SC<sub>1</sub>P は H 会合体構造をとることなく単独で Au ナノ粒子表面上に配位していることが考えられる。予備的実験から、2-SC<sub>0</sub>P のトンネル抵抗は量子抵抗よりも小さいようであり、アルキル基の導入によりトンネル抵抗値の調節が可能であると期待される。

Au ナノ粒子超格子をナノ電子デバイスへと応用する場合、ナノ粒子を空間規則配列したナノ粒子超格子の対称性は、電子のトンネル経路を決定するため、対称性制御は重要な課題である。保護配位子間の相互作用を利用する他に、ナノスケール次元テンプレートの利用は最も対称性の低い次元配列形成に非常に有効である。そこで、アルコキシ基の置換位置および置換数を替えた種々のフラレン誘導体から構築されるラメラ構造の創成、および、ラメラ構造体を一次元テンプレートとして用いた Au ナノ粒子一次元配列について検討した。これまでの研究ではラメラ構造が構築される駆動力は、アルキル鎖間の結晶化とアルキル鎖が HOPG に対して配列する分子間力であり、それをフラレン-HOPG 間の  $\pi$ - $\pi$  相互作用が補助していると結論付けている。フラレン誘導体として、最も大きなラメラ構造間の間隙を有し、基板との相互作用が強く、ラメラ構造体が機械的に強固な C<sub>60</sub>Ph<sub>3</sub>,4,5C<sub>20</sub> を用いたところ、7.2nm の周期構造を有するマイクロメートルスケールのラメラ構造体を得ることができた。このラメラ構造体にトリフェニルホスフィン保護 Au<sub>11</sub> ナノ粒子 (Au<sub>11</sub>: PPh<sub>3</sub>) エタノール溶液をスピコートすることによりラメラ構造間隙へのナノ粒子の閉じ込めを試みた。その結果、スピコート後はドメインの一部が無秩序化しているが、ラメラ構造に沿って配列したナノ粒子と考えられる輝点が確認できた。また、ラメラ構造間隙ではなく、ラメラ構造上に明点が確認できることから、Au<sub>11</sub> ナノ粒子上の PPh<sub>3</sub> とフラレン間の  $\pi$ - $\pi$  相互作用によりフラレン上に選

挾的に固定されたものと考えられる。条件を最適化する必要性はあるものの、自己組織化で得られるナノ構造体をテンプレートとして用いることにより、ナノ粒子一次元配列が可能であることが示唆された。

### 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文では、ポルフィリン環が Au ナノ粒子表面に平行に多座配位するポルフィリン誘導体の合成経路を確立し、Au ナノ粒子への多座配位に成功し、ポルフィリン  $\pi$  軌道 - 金軌道間相互作用に起因する特異光学特性を明らかにした。また、ナノスケール一次元テンプレートへの微細 Au ナノ粒子一次元配列構造の形成にも成功した。ポルフィリン誘導体の合成経路の確立、および、テンプレートをを用いた Au ナノ粒子一次元配列形成は、低トンネル抵抗 Au ナノ粒子を用いたナノエレクトロニクスへの展開を大きく前進させたと考えられる。これらの研究成果は大きな学術的貢献であり、物理化学分野の新しい可能性を切り開いた極めて価値の高い論文である。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。