

# 研 究 報 告 書

## 「次元規制型フラーレン超分子を素材とする新規材料創製」

研究期間：平成19年10月～平成23年3月

研究者：中西 尚志

### 1. 研究のねらい

フラーレン(C<sub>60</sub>)に長鎖アルキル基を導入したC<sub>60</sub>誘導体を分子設計し、有機溶媒中にて両親媒性分子として振る舞わせる(新概念:疎水的両親媒性)ことで、次元・サイズ規制された様々なモルフォロジーを示す超分子集合体を構築し、その特異構造またはC<sub>60</sub>電子特性由来の機能材料の創製を目的とした。

### 2. 研究成果

分子自己組織化の概念に基づく機能性分子の構造制御に関して、本研究では、「機能性有機構造材料の創製が現実的どこまで達成可能か?、自己組織化構造体を如何に有益な創発構造材料として活用できるか?」といった点に着眼した。本アプローチは、次世代有機材料としてのボトムアップ型有機ナノマテリアルの実質的な活躍の場の探索を意味する。ここでは、分子レベルでの分子間相互作用の十分な理解の下、ナノメートルサイズからの階層的自己組織化とそのミリ・センチメートルサイズまでの適切なファブリケーション技術を融合させ、“次元規制型自己組織化構造材料の創製”に取り組んだ<sup>[1]</sup>。

具体的には、幾何学的に特異な三次元π共役系分子であるフラーレンC<sub>60</sub>に、van der Waals相互作用を誘起するアルキル長鎖を導入し、その自己組織化を巧みに制御する。溶媒、温度、分子/基板間相互作用<sup>[2]</sup>等の条件を適切に選択することで、ナノ～バルクサイズまでを網羅でき、様々なモルフォロジー、光電子物性、超撥水性などを兼ね備えた“フラーレン素材の自己組織化創発材料”の開発(図1)<sup>[1]</sup>とその研究概念の提案を目指した。

#### 次元・形態制御された自己組織化創発材料

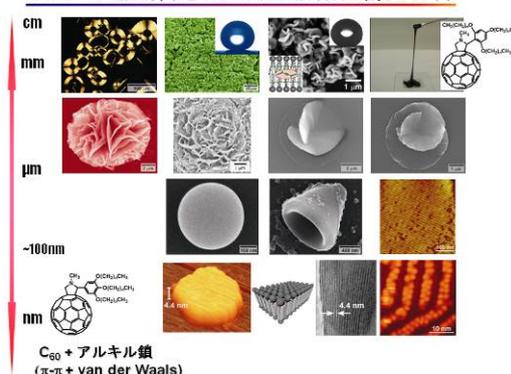


図1 フラーレンとアルキル鎖のシンプルな分子設計から創製される、次元、サイズ、および形態制御された自己組織化創発材料。

#### 2-1. 複雑系組織構造の形成メカニズムの解明

長鎖アルキル基導入のC<sub>60</sub>誘導体を溶解させる溶媒、温度を適宜選択することにより、様々な形状(球、ファイバー、ディスク、コーン状)の自己組織化構造を形成できる<sup>[3]</sup>。中でも複雑な三次元フラワー状の組織体に関しては、形成メカニズムに興味を持たれ、実際に成長過程で得られる組織中間体を電子顕微鏡解析することでメカニズム解明が可能となった<sup>[3b]</sup>。組織化初期段階では、二分子膜をユニット構造とするディスク状組織体が形成され、更なる成長と共に四方向から巻き込みが始まる。これは物質の表面張力を最小にする働きから生じている。複数方向からの巻き込みの結果、角が生じ、その部分に過剰なストレスがかかり、折れ曲がり、亀裂が生じるなど複雑な形態変化を伴い最終的にフラワー状組織構造まで成長している(図2)。



図2 フラワー状組織体形成メカニズム。

## 2-2. 超撥水性材料の構築

構造制御された三次元組織化構造の有用な機能応用として、蓮の葉表面の自己洗浄機能の由来となる超撥水性に着眼した。蓮の葉表面はナノ・マイクロサイズの微細な凹凸構造を持つ。その模倣構造・超撥水性表面の創製が、長鎖アルキル基導入C<sub>60</sub>誘導体で達成できる<sup>[4a,b]</sup>。特に、アルキル鎖内に重合性官能基であるジアセチレン部位を導入することで、三次元自己組織化→UV光重合を経て、超撥水性で且つ機械的強度(約30倍:重合前比)、優れた溶媒耐性(有機溶媒、酸、アルカリ)、耐熱性(250℃)を兼ね備えた自己組織化構造材料として創製できる(図3)<sup>[4c]</sup>。

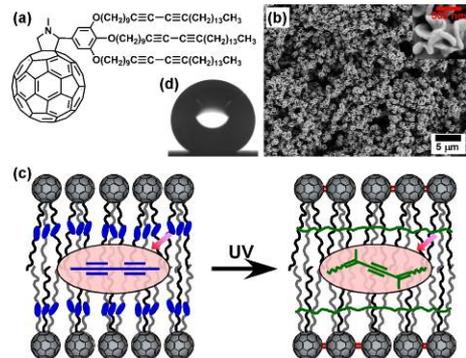


図3 (a)ジアセチレン含有アルキル鎖導入フラーレン誘導体, (b)溶媒中から自己組織化したフレーク状マイクロ微粒子のSEM像, (c)UV光重合スキーム, (d)重合膜上の水の接触角写真(〜150°)。

## 2-3. 構造転写による金属化: 超分子モーディング

超分子組織化の造形能力をボトムアップナノテクノロジー技術として発展させるために、「超分子モーディング法」を開発した<sup>[5]</sup>。アルキル基導入C<sub>60</sub>誘導体のマイクロ微粒子組織体は、超撥水性である<sup>[4a]</sup>が故に、気/水界面において水面展開膜を形成できる。この微粒子組織膜を基板への移し取り→金属スパッタ蒸着→分子良溶媒による鑄型除去を経て、C<sub>60</sub>集合体の表面モルフォロジーが構造転写された金属ナノフレーク構造が創製できる(図4)。ナノ金属表面を有意義に活用することで、種々アルカンチオール膜被覆による超親水～超撥水制御、および10<sup>5</sup>程度の表面増強ラマン散乱(SERS)効果を見出すことができる<sup>[5]</sup>。本手法は原料分子の回収・再利用が可能であるため、自己組織化を基本技法とする持続性社会へ向けた手法と位置づけることもできる。

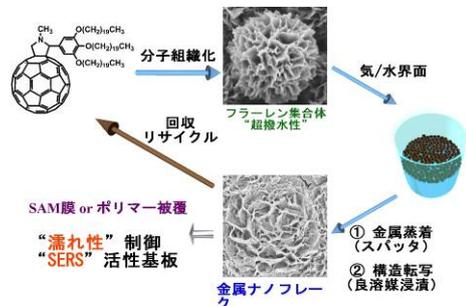


図4 超分子モーディング技術のスキーム。

## 2-4. CNTレーザー局所加熱温度計への応用

カーボンナノチューブ(CNT)を5%存在下、上述同様に長鎖アルキル基導入C<sub>60</sub>誘導体の自己組織化構造体(フレーク状マイクロ微粒子)を創製した。CNTは近赤外(NIR)波長領域に強い吸収を持ち、NIRレーザーの光エネルギーを吸収、分子振動モードへ変換、熱エネルギーとして放出する。本機能が

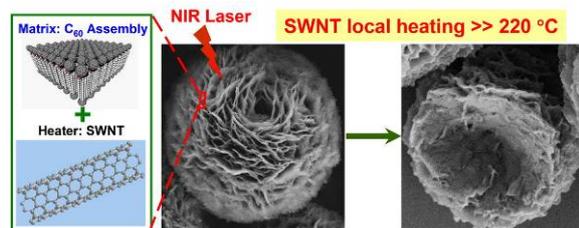


図5 CNTレーザー局所加熱温度計の実験例。

が生体内フォトセラピー応用技術として期待が高まる中、実際に高温側の発熱到達温度を評価した実験例はない。本実験系では、CNTを含むマイクロ微粒子のNIRレーザー照射による局所的な表面モルフォロジー変化(融点到達)を観察することにより、昇温温度に関する情報を読み取ることができる(図5)。予め微粒子の融点をXRDやDSCにて規定後、CNTのNIRレーザー発熱のインディケーターとした結果、NIRレーザー照射により220℃以上へ瞬時に到達していることを初めて実証した<sup>[6]</sup>。

## 2-5. 光導電性フラーレン組織化材料の創製

上述の構造が規定された分子組織化構造の他、流動性のあるフルイド系材料の開発も同分子設計コンセプトから可能である。例えば、光導電性のスメクチック液晶<sup>[7a,b]</sup>や図1右上に示す室温液状フラーレン<sup>[7c]</sup>の創製が達成された。いずれの場合も、C<sub>60</sub>固有の光導電性、酸化還元特性を保持し、C<sub>60</sub>濃度・密度が非常に高い(～50%)、無溶媒フラーレン流動性バルク材料としての新たな用途が期待できる。例えば、室温液状フラーレンは、ポリマーへの分散性が非常に高く、テニスラケットガットへの添加材として応用し、実際にテニスラケットを試作し性能評価を行った。また、C<sub>60</sub>密度が上述のアルキル鎖導入型C<sub>60</sub>誘導体に比べて30%ほど高く、結晶性の光導電性フラーレン組織体(フラワー状<sup>[8a]</sup>、ミリメートルサイズの二次元板状<sup>[8b]</sup>)の構築にも成功した。

## 参考文献

- [1] (a) *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 4021-4035 (Front Cover). (b) *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 9330-9338 (Concept). (c) *Chem. Commun.* **2010**, 46, 3425-3436 (Feature Article).
- [2] (a) *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 6328-6329. (b) *Colloids Surf. A* **2008**, 321, 99-105.
- [3] (a) *Chem. Commun.* **2005**, 5982-5984 (Hot Article). (b) *Small* **2007**, 3, 2019-2023 (Front Cover). (c) *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2009**, 9, 550-556.
- [4] (a) *Adv. Mater.* **2008**, 20, 443-446. (b) *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 1253-1260 (Emerging Investigators Issue, Back Cover). (c) *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 2166-2170.
- [5] (a) *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 2763-2767 (Front Cover). (b) *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 9822-9829.
- [6] *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 8566-8568.
- [7] (a) *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 9236-9237. (b) *Langmuir* **2010**, 26, 4339-4345. (c) *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 10384-10385.
- [8] (a) *Chem. Commun.* **2010**, 46, 8752-8754. (b) *Phys. Chem. Chem. Phys.* in revision.

## 3. 今後の展開

本研究で示したシンプルな分子設計(π系+アルキル鎖)に基づく分子を有機溶媒中にて両親媒性機能を発揮させることで、様々な自己組織化構造を構築する技術は、ここで扱ったC<sub>60</sub>に限らず、種々のπ共役系分子にも適応できる。しかしながら、多くのπ共役系分子は平面性のπ平面同士での相互作用を示すのに対し、C<sub>60</sub>は球面のπ表面を持っており、その相互作用は自由度を持って三次元的に隣接のC<sub>60</sub>間で相互作用できる。分子間の相互作用を巧みに制御するためにも、分子設計の簡易性は重要であり、且つ得られる自己組織化構造材料のモルフォロジーと分子物性機能を兼ね備えた材料創製が、今後より重要になってくる。

溶液中から自己組織化により形成される組織体は、次のステップとして、如何にして基板や意図する材料や場所に配置・ファブリーケーションできるかが課題となる。自己組織化プロセスに組織体がさらに自己集合・アレイ化できる要素を組み込むことで、ready to useな自己組織化構造材料として創製できると考えている。

## 4. 自己評価

本研究で目指した最終的な目的は、シンプルな分子設計の基に、分子間相互作用を精密に制御し、用いる機能性コンポーネントの機能を兼ね備えた自己組織化構造材料の創製を達成し、有機ソフト系自己組織化材料構築に向けた研究プロトコルを示すことにあった。「様々な形状の分子組織化構造体の構築」、「複雑な組織構造の形成メカニズムの理解」、「ナノフレーク表面形状を持つマイクロ微粒子の超撥水性材料への応用」、「表面増強ラマン散乱基板へ応用可能なナノフレーク金属への超分子構造の転写技術開発」、「組織構造体のCNTレーザー局所加熱温度計としての利用」、ならびに「光導電性の液晶や常温液体といったソフト材料の創製」といった様々な方向性の異なる研究展開に関して、フラーレン(C<sub>60</sub>)に長鎖アル

キル基を導入したC<sub>60</sub>誘導体の分子間相互作用を十分に理解し、分子自己組織化を巧みに制御することで達成することができた。残念ながらフラレンの電子機能を最大限に発揮し、既存の材料を超えるフラレン電子機能性材料として、例えば高性能の太陽電池材料などへの発展までは示すことはできなかった。しかしながら一方では、有機構造材料全般に課題とされる、環境耐性・機械的強度の低さを克服する材料創製の指針を示すことに成功した。形成される特異な構造をポリマー化、金属化することで、元来の構造材料機能に留まらない、付加的な様々な機能を材料へ付与することが達成された。本研究成果として最も主張できる点は、ナノサイズからセンチメートル(バルク)スケールまでの形状、モルフォロジーおよび多様な構造機能材料を、非常にシンプルな分子を素材として自己組織化のコンセプトのみで達成したことにある。これら研究によって、機能性分子を素材とする自己組織化構造材料の創製や発展応用の可能性に関して、フラレン化学のみならず多くの自己組織化をモチーフとする研究・材料化学へ、その研究指針を示せたと確信している。

## 5. 研究総括の見解

フラレン(C60)に長鎖アルキル基を導入した誘導体を分子設計し、有機溶媒中にて両親媒性分子として振る舞わせることで、次元・サイズ規制された様々なモルフォロジーを示す超分子集合体を構築出来ることを示し、その特異構造または C60 電子特性由来の機能が発現することを明らかにした。これらの成果は、自己組織化をモチーフとする材料化学への貴重な研究指針を提示するものであり、高く評価できる。

## 6. 主要な研究成果リスト

### (1)論文(原著論文)発表

1.	Y. Shen, A. G. Skirtach, T. Seki, S. Yagai, H. Li, H. Möhwald, <u>T. Nakanishi</u> ,* “Assembly of Fullerene-Carbon Nanotubes: Temperature Indicator for Photothermal Conversion” <i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>132</b> (25), 8566-8568 (2010).
2.	<u>T. Nakanishi</u> ,* Y. Shen, J. Wang, H. Li, P. Fernandes, K. Yoshida, S. Yagai, M. Takeuchi, K. Ariga, D. G. Kurth, H. Möhwald, “Superstructures and superhydrophobic property in hierarchical organized architectures of fullerenes bearing long alkyl tails” <i>J. Mater. Chem.</i> <b>20</b> (7), 1253-1260 (2010). ( <i>Back Cover Page, Emerging Investigators Issue</i> )
3.	J. Wang, Y. Shen, S. Kessel, P. Fernandes, K. Yoshida, S. Yagai, D. G. Kurth, H. Möhwald, <u>T. Nakanishi</u> ,* “Self-Assembly Made Durable: Water-Repellent Materials Formed by Cross-Linking Fullerene Derivatives” <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> <b>48</b> (12), 2166-2170 (2009).
4.	<u>T. Nakanishi</u> ,* Y. Shen, J. Wang, S. Yagai, M. Funahashi, T. Kato, P. Fernandes, H. Möhwald, D. G. Kurth, “Electron Transport and Electrochemistry of Mesomorphic Fullerenes with Long-Range Ordered Lamellae” <i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>130</b> (29), 9236-9237 (2008).
5.	<u>T. Nakanishi</u> ,* T. Michinobu, K. Yoshida, N. Shirahata, K. Ariga, H. Möhwald, D. G. Kurth, “Nano-Carbon Superhydrophobic Surfaces Created from Fullerene Based Hierarchical Supramolecular Assemblies” <i>Adv. Mater.</i> <b>20</b> (3), 443-446 (2008).

### (2)特許出願

研究期間累積件数: 4件

1.	発 明 者: 中西尚志 発明の名称: フラレン誘導体組成物とこれを用いた電界効果トランジスタ素子 出 願 人: 物質・材料研究機構／科学技術振興機構 出 願 日: 2009年6月8日(特願 2009-137663, 特開 2010-030988)
----	--

2.	発明者:中西尚志 発明の名称:撥水性超分子組織体およびその製造方法 出願人:物質・材料研究機構／科学技術振興機構 出願日:2009年3月30日(特願2009-81977, 特開2010-235651)
3.	発明者:中西尚志 発明の名称:機能性金属複合基板およびその製造方法 出願人:物質・材料研究機構／科学技術振興機構 出願日:2008年10月27日(特願2008-276146, 特開2010-99817)
4.	発明者:中西尚志、有賀克彦 発明の名称:ナノフレーク状金属複合材料、その製造方法および表面増強ラマン散乱活性基板 出願人:物質・材料研究機構 出願日:2008年8月1日(特願2008-199217, 特開2009-061580)

### (3)受賞

1.	2010年 第59回日本化学会進歩賞
2.	2010年 第5回物質・材料研究機構 理事長賞研究奨励賞
3.	2008年 Award for Encouragement of Research in Materials Science, IUMRS International Conference in Asia 2008 (The Materials Research Society of Japan)
4.	2008年 平成19年度高分子研究奨励賞
5.	2008年 平成20年度日本化学会コロイドおよび界面化学部会研究奨励賞

### (4)総説

#### 【英文】

1.	S. S. Babu, H. Möhwald, <u>T. Nakanishi</u> ,* “Recent progresses in morphology control of supramolecular fullerene assemblies and its applications” <i>Chem. Soc. Rev.</i> <b>39</b> (11), 4021-4035 (2010). ( <i>Cover Page</i> )
2.	<u>T. Nakanishi</u> ,* “Supramolecular soft and hard materials based on self-assembly algorithms of alkyl-conjugated fullerenes” <i>Chem. Commun.</i> <b>46</b> (20), 3425-3436 (2010). ( <i>Feature Article</i> )
3.	H. Asanuma, H. Li, <u>T. Nakanishi</u> ,* H. Möhwald, “Fullerene Derivatives That Bear Aliphatic Chains as Unusual Surfactants: Hierarchical Self-Organization, Diverse Morphologies, and Functions” <i>Chem. Eur. J.</i> <b>16</b> (31), 9330-9338 (2010). ( <i>Concept, Frontispiece Image</i> )
4.	<u>T. Nakanishi</u> ,* “Hierarchically Organized Soft-Materials Based on Fullerenes” <i>J. Phys. Conf. Ser.</i> <b>159</b> , 012005 (2009).

#### 【和文】

1.	<u>中西尚志</u> ,* “多形超分子材料の開発 —ソフトおよびハードマテリアル—” <i>オレオサイエンス</i> , <b>10</b> (2), 63-71 (2010).
2.	<u>中西尚志</u> ,* “次元規制フラーレン超分子組織構造の材料化” <i>触媒</i> , <b>52</b> (3), 184-189 (2010).
3.	<u>中西尚志</u> ,* “フラーレンC <sub>60</sub> 集合体” <i>工業材料</i> , <b>56</b> (1), 4-5 (2008).
4.	<u>中西尚志</u> ,* “分子間相互作用の精密制御による超分子マテリアル創製” <i>表面</i> , <b>46</b> (3), 105-115 (2008).
5.	<u>中西尚志</u> ,* “世界初！フラーレンからできた超撥水膜 —ソフトマテリアル創製への足がかり—” <i>化学</i> , 化学同人, <b>63</b> (9), 50-55 (2008).

	(5) 著書
	1. T. Nakanishi,* Y. Shen, J. Wang, “Supramolecular Assemblies of Fullerenes” <i>Handbook of Nanophysics: Clusters and Fullerenes</i> K. Sattler (Ed), Taylor&Francis, Boca Raton, Part V, p.38-1/p.38-13 (2011).
	2. 中西尚志,* “液晶性フラーレンの合成と機能化” <i>液晶 -構造制御と機能化の最前線-</i> シーエムシー出版, 第2編, 第8章, p. 193-202 (2010).
	3. T. Nakanishi,* K. Ariga, “Supramolecular Chemistry of Fullerenes: Regulation of Properties and Self-Organized Structures of Fullerenes” <i>BOTTOM-UP NANOFABRICATION: Supramolecules, Self-Assemblies, and Organized Films</i> K. Ariga and H. S. Nalwa (Eds), American Scientific Publishers, Los Angeles, Vol. 1, Chapter 7, p. 203-223 (2009).
	4. 中西尚志,* “フラーレンを材料とするフラクタル構造超撥水薄膜の作製” <i>トポロジーデザインング, エヌ・ティー・エス, 5編3章2節, p. 403-411 (2009).</i>
	5. 中西尚志,* “自己組織化による凹凸制御” <i>撥水・撥油の技術と材料, 辻井薫 監修, シーエムシー, 第11章, p. 114-124 (2008).</i>
	(6) 招待講演
	【国際】
	1. T. Nakanishi, “Unique Morphological Functions Developed From Hierarchical Self-organization of C <sub>60</sub> -Based Hydrophobic Amphiphiles”, EuChemS Satellite Conference in Atzelsberg, Erlangen, Germany, August 2010.
	2. T. Nakanishi, “Soft-Materialization of Fullerene Assemblies and Beyond”, Carbon Day, Institut de Physique and Chimie des Materiaux de Strasbourg, Strasbourg, France, October 2009.
	3. T. Nakanishi, “Supramolecular Soft-Materialization of Fullerene and Beyond”, 3rd German-Japanese Young Researchers Workshop, Forschungszentrum Karlsruhe, Institute of Nanotechnology, Karlsruhe, Germany, July 2009.
	4. T. Nakanishi, “Fullerene Assemblies towards Supramolecular Materialization”, 215th ECS Meeting, San Francisco, USA, May 2009.
	5. T. Nakanishi, “Fullerene fluids: Liquids and liquid crystals”, ACS 237th National Meeting, Salt Lake City, USA, March 2009.
	【国内】
	1. 中西尚志, “超モルフォロジー材料の創製 -アルキル鎖導入C <sub>60</sub> の自己組織化によるソフト・ハード多形超分子構造体-”, 第39回「ナノテク部会」研究会, 東京理科大, 東京, 2010年11月.
	2. 中西尚志, “次世代型界面活性超分子 -アルキル基導入C <sub>60</sub> による超モルフォロジー材料の創製-”, 第57回界面科学部会秋季セミナー, 箱根, 神奈川, 2010年11月.
	3. 中西尚志, “アルキルC <sub>60</sub> 誘導体の精密自己組織化による超モルフォロジー創発材料の開発”, 京都大学グローバルCOEプログラム, グローバルCOE有機若手ワークショップ, 京都大学, 京都, 2010年9月.
	4. 中西尚志, “フラーレンへのアルキル基導入による超分子スフとマテリアルの創出”, 日本化学会第90春季年会, 進歩賞受賞講演, 大阪, 2010年3月.
	5. 中西尚志, “フラーレン自己組織化材料: ナノ・マイクロ・バルクスケール”, 第56回応用物理学関連講演会, つくば, 2009年3月