

平成21年5月15日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19510105
 研究課題名（和文） 光機能性デンドロンの自己組織化によるナノ構造の集積化と機能探索
 研究課題名（英文） Fabrication of Nanoarchitecture Using Self-Assembly of Dendritic Molecule Having Photofunctionality
 研究代表者
 高口 豊（TAKAGUCHI YUTAKA）
 岡山大学・大学院環境学研究科・准教授
 研究者番号：10293482

研究成果の概要：

ナノメートルスケールの構造をボトムアップアプローチで構築するための構成単位として、光機能性部位を持つデンドロンが有用であることを見出した。フラーレンをはじめとする光機能性部位をナノ構造材料中に規則正しく配置することで、光応答性をはじめとする様々な機能発現が見出された。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：超分子化学，光化学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ナノ構造科学

キーワード：デンドリマー，自己組織化，ゲル，光応答性，フラーレン，液晶，光触媒，蛍光プローブ

1. 研究開始当初の背景

樹木状多分岐高分子であるデンドロンは、ナノメートルサイズの均一な構造を有しており、ナノテクノロジーへのボトムアップアプローチにおいて重要な構成要素となる分子構造の一つである。デンドリマーの自己組織化を用いた階層構造の構築については、国内外で多くの研究が行われてきたが、デンドロンの焦

点部位に光機能性官能基を導入し、自己組織化による階層構造の構築に成功した例は、いまだ限られている。

2. 研究の目的

本研究者は、これまでに、光機能性官能基としてアントラセンやフラーレン(C₆₀)を焦点部位に導入したデンドロンの合成と自

己組織化について一貫した研究を行ってきた。そうした研究の中で、デンドロンの世代や末端官能基を変化させることで、自己組織化により得られる分子集合体のナノ構造の制御が可能であることをつきとめた。さらに、得られるナノ材料は、有機薄膜トランジスタ、太陽電池、光触媒などへの応用が可能な機能を持つことを明らかとしている。そこで、これまでの研究成果をさらに発展させ、デンドロンの緻密な分子デザインを利用した自己組織化の制御法(分子プログラミング)の確立、および、光機能性分子を焦点部位に持つデンドロンをナノ材料のビルディングブロックとして用いた、ナノ構造の集積化による、新たな材料設計指針の提案を目的とし、以下の研究目標を設定する。

- (1) デンドロンの分子構造と自己組織化により得られる階層構造・超構造の相関を明らかとするため、様々な構造を持つデンドロンの合成を行う。
- (2) 新規デンドロンを用い、自己組織化によるナノ構造の集積化、および、階層構造・超構造の形成による新規ナノ材料の作製について検討する。また、得られた材料のナノ構造の解析を行う。
- (3) 作製したナノ材料の機能を明らかとし、デンドロンの集積化による新規なナノ構造が材料の機能にどのように現れるかを検討するとともに、自己組織化により得られる特異な階層構造・超構造の機能発現における優位性を確かめる。

3. 研究方法と研究成果

(1) フラロデンドロンの自己組織化と機能探索

フラーレンを焦点部位に持つデンドロン(フラロデンドロン)のLB膜を用いた有機

薄膜トランジスタの作製に初めて成功した。デバイスは、n型トランジスタとしての性質を示した。興味深いことに、その電荷移動度を300Kにて比較したところ、スピンコート膜 ($1.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) に比べてLB膜 ($2.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)の方が2倍の値を有することが分かった。これは、LB膜にすることで、ナノ構造が制御され、導電パスが効率よく形成されたためと考えられる。

《*Applied Physics Letters*, **2007**, 91(24), 243515/1-243515/3》

(2) デンドリマー-ジスルフィドの光反応性探索

デンドリマー-ジスルフィドの光機能性を明らかとすることを目的に、デンドリマー-ジスルフィドの光照射下における反応性を種々検討する中で、アリルアルコールの酸化反応を新たに見出した。これは、光照射によって発生したSラジカルが、アルコールのアルファ位の水素引き抜くことにより開始する反応と考えられる。こうした反応が、デンドリマー型置換基を持つ場合に観察されることは、デンドリマー型置換基による活性部位の孤立化効果が大きく関わっていると言いうことができ、デンドリマーの機能探索の面から非常に興味深い知見といえる。《*Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **2008**, 81(3), 361-368》

(3) CdS分子クラスター-デンドリマーの合成

これまでに報告例のない、Cd₁₀S₁₆分子クラスターをコアに持つデンドリマーの合成に成功した。得られた分子クラスター-デンドリマーは、有機溶媒に対する高い溶解性を有し、有機溶媒中で強い蛍光を発することから、新たな光機能性デンドリマーとして大変興

味が持たれる。そこで、この新規分子クラスター dendroimer について、一重項酸素光増感剤としての機能を確認したところ、光酸素付加反応が観測された。こうした、光誘起エネルギー移動を介した一重項酸素光増感作用は、従来の CdS クラスターでは実現されておらず、分子クラスターまでサイズを制御したナノサイズ効果と、 dendroimer 型置換基導入による安定化効果の2つの効果が、機能発現に有効であることが明らかとなった点は大変興味深い。《*Chemical Communications*, 2008, (1), 76-78》

(4) アントリル dendroion の自己組織化により形成される光応答性ヒドロゲル

末端に糖を導入したアントリル dendroion がヒドロゲルを形成することを見出した。これは、 dendroimer 骨格中に光機能性官能基を導入したヒドロゲルの初めての例となった。興味深いことに、得られたヒドロゲルに光照射を行うと、アントラセンの光二量化反応がゲル中で立体選択的に進行し、ゲルからゾルへの転移が起こることがわかり、光応答性ゲルとしての用途が見出された。

《*Organic and Biomolecular Chemistry*, 2008, 6, 3843-3847》

(5) シアノビフェニル基を末端に持つフラロ dendroion の合成と液晶性

末端にメソゲン基としてシアノビフェニル基を導入したフラロ dendroion のサーモトロピック液晶性について詳細に検討し、フラレン部位が2次元の高い結晶性を有するスメクチック B 相を形成することを見出した。これまで、フラレンに dendroimer 型置換基を導入した液晶性分子の報告例はあったものの、フラレン同士の距離のコントロールが難しく、有機半導体材料への応用は

困難であった。しかし、本研究において見出された液晶性フラレン誘導体はフラレンの2Dシート構造により、高い電荷移動度を持つことが期待される。

《*繊維学会誌*, 2008, 64(11), 324-328》

(6) dendroimer ジスルフィドを触媒的に用いたアリルアルコールの光異性化

dendroimer の特異な構造を利用することにより、アリルアルコールの光異性化に利用可能な触媒開発に成功した。

《*Heteroatom Chemistry*, 2009, 20, 1-11》

(7) 両親媒性 dendroion を利用した極性蛍光プローブの開発

溶媒の極性に応じた dendroimer の分子集合状態の変化に起因して、アントリル dendroion の蛍光強度が定量的に変化することを見出した。興味深いことに、水とアルコールの混合溶媒中で蛍光強度が直線的に変化し、アルコール中の水分の定量に利用できることを見出した。

《*Okayama Daigaku Kankyo Rikogakubu Kenkyu Hokoku*, 2008, 13(1), 121-124》

4. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計12件)

1. Tsuboi, Takaaki; Takaguchi, Yutaka; Tsuboi, Sadao, "Photoinduced isomerization of allyl alcohols to carbonyl compounds using dendrimer disulfide as catalyst", *Heteroatom Chemistry*, 2009, 20, 1-11.

2. Sako, Yuuki; Takaguchi, Yutaka, "A photo-responsive hydrogelator having gluconamides at peripheral branches", *Organic and Biomolecular Chemistry*, 2008, 6, 3843-3847.

3. 酒向祐輝, 高口 豊, "シアノビフェニル基末端に持つフラロ dendroion の合成と液晶性" *繊維学会誌*, 2008, 64(11), 324-328.

4. Mei, Zhen-Wu; Omote, Takumi; Mansour,

Mounir; Kawafuchi, Hiroyuki; Takaguchi, Yutaka; Jutand, Anny; Tsuboi, Sadao; Inokuchi, Tsutomu, "A high performance oxidation method for secondary alcohols by inductive activation of TEMPO in combination with pyridine-bromine complexes", *Tetrahedron*, 2008, 64, 10761-10766.

5. Kimura, Takeshi; Kanota, Nagisa; Matsui, Kenji; Tanaka, Ichiro; Tsuboi, Takaaki; Takaguchi, Yutaka; Yomogita, Akinori; Wakahara, Takatsugu; Kuwahara, Shunsuke; Nagatsugi, Fumi; Akasaka, Takeshi, "Preparation and electrochemical and optical properties of unsymmetrically substituted phthalocyanines with one or two trithiole rings and related symmetric derivatives", *Inorganic Chemistry*, 2008, 47(9), 3577-3583.

6. Takaguchi, Yutaka; Yasushi Yanagimoto, "Novel fluorescent probe based on anthryl dendron having oligo(ethyleneoxide) groups at the terminals", *Okayama Daigaku Kankyo Rikogakubu Kenkyu Hokoku*, 2008, 13(1), 121-124.

7. Tsuboi, Takaaki; Takaguchi, Yutaka; Tsuboi, Sadao, "Novel photoreaction using diphenyl disulfide derivatives: photoinduced oxidation of allyl Alcohol", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2008, 81(3), 361-368.

8. Tsuboi, Takaaki; Takaguchi, Yutaka; Tsuboi, Sadao, "Preparation and photosensitizing property of novel Cd₁₀S₁₆ molecular cluster dendrimer", *Chemical Communications*, 2008, (1), 76-78.

9. Kawasaki, Naoko; Nagano, Takayuki; Kubozono, Yoshihiro; Sako, Yuuki; Morimoto, Yu; Takaguchi, Yutaka; Fujiwara, Akihiko; Chu, Chih-Chien; Imae, Toyoko, "Transport properties of field-effect transistor with Langmuir-Blodgett films of C₆₀ dendrimer and estimation of impurity levels", *Applied Physics Letters*, 2007, 91(24), 243515/1-243515/3.

10. Yanagimoto, Yasushi; Takaguchi, Yutaka; Tsuboi, Sadao; Watanabe, Soichiro; Iwamura, Michiko, "Effect of the photolysis of dendritic caged compound within the vaterite crystal on the crystalline phase transformation", *ITE Letters on Batteries, New Technologies & Medicine*, 2007, 8(3), 277-282.

11. Komiyama, Takuzo; Takaguchi, Yutaka; Tsuboi, Sadao, "One-pot synthesis of 2-arylthio-2-cyclohexenone derivatives by the Diels-Alder reaction of

4-arylthio-3-hydroxy-2-pyrones", *Synthetic Communications*, 2007, 37(13), 2131-2136.

12. Komiyama, Takuzo; Takaguchi, Yutaka; Tsuboi, Sadao, "Synthesis of 4-arylthio-3-hydroxyphthalate by the Diels-Alder reaction of 4-arylthio-3-hydroxy-2-pyrone", *Synthetic Communications*, 2007, 37(4), 531-534.

[学会発表] (計 17 件)

1. Yasuhiko Fujita, Yutaka Takaguchi, "Water-Dispersible Fullerene Whisker", Abstract of the 36th Fullerene-Nanotube General Symposium, p.168 (2009).

2. Naoki Tsugawa, Nobuhiro Takahashi, Yutaka Takaguchi, "Enantiomeric Separation of Fullerodendron Formed by Diastereoselective Diels-Alder Reaction", Abstract of the 36th Fullerene-Nanotube General Symposium, p.119 (2009).

3. Akira Tsutsui, Yutaka Takaguchi, "Fabrication of CaCO₃/SWNT Nanocomposite Using Fullerodendron-Assisted Approach", Abstract of the 36th Fullerene-Nanotube General Symposium, p.101 (2009).

4. Ryouta Ikeuchi, Tetsuya Uchida, Tatsuo Fujii, Jun Takada, Yutaka Takaguchi, "Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Poly(amidoamine) Dendrimer Having Alkyl Chain at the Core", Abstract of the 36th Fullerene-Nanotube General Symposium, p.99 (2009).

5. 細川真希, 高口 豊「末端にジエチレンオキシド部位を持つ双性イオン型フラロドンドロンの生成」, 第 35 回有機典型元素化学討論会要旨集, p. 361-362 (2008).

6. 【招待講演】高口 豊「フラロドンドロンを用いた新規機能性材料の創製」第 17 回ポリマー材料フォーラム講演予稿集, p. 160 (2008).

7. 藤田 泰彦, 高口 豊「水分散性フラーレンウィスカー」第 17 回ポリマー材料フォーラム講演予稿集, p. 74 (2008).

8. 山路 大介, 高口 豊「ポリアミドアミン dendrimer を利用したフッ素イオンセンシング」第 17 回ポリマー材料フォーラム講演予稿集, p. 199 (2008).

9. 【招待講演】高口 豊「分子を並べて創る有機機能材料: ナノカーボンで挑むメソ構造と機能」近畿大学理工学部応用化学科「応用化学セミナー」(11/8/2008)

10. 細川真希, 高口 豊「末端にジエチレンオキシド部位を持つ双性イオン型フラロドンドロンの生成」第 23 回中国四国地区高分子若手研究会講演要旨集, PA01 (2008).

11. 徳光俊和, 酒向祐輝, 市原正寛, 太田和親, 高口 豊「末端にシアノビフェニル基を持つアントリルデンドロンの自己組織化と光反応性」第23回中国四国地区高分子若手研究会講演要旨集, PB01 (2008).
12. 筒井 徹, 高口 豊「フラロデンドロンを利用した炭酸カルシウム/単層カーボンナノチューブ複合体の作製」第23回中国四国地区高分子若手研究会講演要旨集, PA02 (2008).
13. 山川晃生, 高口 豊「2,9位にデンドロン型置換基を持つ6,13-ジヒドロペンタセン誘導体の合成と性質」第23回中国四国地区高分子若手研究会講演要旨集, PB02 (2008).
14. 池内亮太, 内田哲也, 藤井達生, 高田潤, 高口 豊「アルキル鎖をコアに持つポリアミドアミンデンドリマーを用いた単層カーボンナノチューブの可分散化」Polymer Preprints, Japan Vol. 57, No. 2 (2008).
15. 中野正浩, 市原正寛, 太田和親, 高口 豊「2,7位に置換基を持つアントラセン誘導体の自己組織化と光反応性」Polymer Preprints, Japan Vol. 57, No. 2 (2008).
16. 中野正浩, 市原正寛, 太田和親, 高口 豊「2,7位に置換基を持つアントラセン誘導体の分子集合状態と光反応性」2008 光化学討論会講演要旨集, p. 39 (2008).
17. 高口 豊, 塩本陽平, 坪井隆明「Cd10S16分子クラスターデンドリマーの合成と一重項酸素光増感作用」2008 光化学討論会講演要旨集, p. 326 (2008).

〔図書〕(計1件)

- ①高口 豊, “CNT/フラロデンドロン超分子複合体: CNTの外側にフラレンを付着させた新規複合材料”, ナノカーボンハンドブック(株式会社エヌ・ティー・エス), 161-167 (2007).

〔産業財産権〕

- 出願状況(計2件)

- ①産業財産権の名称: 溶解性の高いペンタセン化合物およびそれを用いた有機半導体素子
 発明者: 高口 豊, 金子 聖, 堀田清行, 小松利喜
 権利者: 岡山大学, チッソ石油化学株式会社, チッソ株式会社
 産業財産権の種類, 番号: 特願2007-238078
 出願年月日: 2008年9月13日

国内

- ②産業財産権の名称: 新規デンドリマーおよびその用途

発明者: 高口 豊, 池内亮太

権利者: 岡山大学

産業財産権の種類, 番号: 特願2009-35490

出願年月日: 2009年2月18日

国内

〔その他〕

- (1)報道関連情報

- ①日経産業新聞(2008年12月11日11面)に水分散性フラレンウィスカーに関する以下の記事が掲載された。

岡山大学、ナノ材料技術

フラレン 水溶性5倍

岡山大学の高口豊・准教授の研究グループは、サッカーボール型の「フラーレン」材料として知られる「C60」分子を従来のよりも倍々多くに溶かす技術を開発した。フラーレンには電導性が半導体のタイプもあり、基板上に塗れば、既存の半導体回路技術よりも微細化が容易で安価になるといえる。また、水溶性によってフラーレンの安全性評価を正確にできることになる。




炭素原子でできた五角形と六角形の微小構造が交互に並んだフラーレンは、もともと水に溶けにくい。水溶性できれば用途が広がるため、ここ数年、水溶性フラーレンの研究が国内でも盛んだ。開発した技術はフラーレンの針状の結晶に光を当てて水に溶けやすくする。○・四角(約は百万分の一)の針状フラーレン結晶を有機溶媒のトルエンに溶かす。その後、シリコパノールと呼ばれる有機溶媒を加えて十分固まらせた。直径0・二ミクロン(約は百万分の一)の針状フラーレン結晶が形成される。ナノ材料の実用化が進むにつれて、健康への影響を懸念する見方もできる。この結晶に紫外線の光を二十時間当て続ける。すると結晶の表面に負の電荷が生じて水に溶けやすくなる。通常のフラーレンをそのまま水に入れると、水面に浮いて溶けることはない。光当てたフラーレンは水に一樣に溶けた。粉砕した微細な粉末を溶かす従来の方法よりも五倍以上溶けることを確認した。フラーレンは化粧品や潤滑油などで実用化が始まっている。薬や電子デバイスへの応用に向けて研究も進む。今回、結晶を水に溶かすことができたため、シリコン基板上に回路パターンを塗って作るなどの利用が可能になるといえる。

- ②セラミックス(2009年3月号44ページ)に水分散性フラレンウィスカーに関する以下の記事が掲載された。

研究者番号：10293482

(2) 連携研究者

研究分担者および連携研究者は特にありません。

数分布や表面ステップの導電率への影響等の、電子材料を開発する上で有用な情報が得られる。

なお、本研究の一部は、科研費(19310065)の助成を受けて行われた。
(日本電信電話(株)NTT 物性科学基礎研究所 主任研究員 永瀬進夫 連絡先:〒243-0198 厚木市森の里若宮3-1
URL: <http://www.bril.nitl.co.jp/people/magase/index-j.html>
[2009年1月27日原稿受付])

フラーレン水溶性5倍回路微細化に道

「サッカーボール型分子として知られるC₆₀に代表されるフラーレン類やカーボンナノチューブなどのナノカーボン材料は、次世代半導体材料として期待されている。現在、環境適応型のナノカーボンデバイス作製の観点から、ナノカーボンの水中への分散技術の開発が重要な課題となっている。シリコン半導体の限界を超える回路の微細化が期待されるカーボンナノチューブは、そのままの状態では水にまったく分散しないため、表面の化学修飾や分散剤を用いた分散溶液の調製手法が開発されているが、カーボンナノチューブ本来の性能を低下させてしまうといった問題点が指摘されている。一方、フラーレンナノ粒子は、カーボンナノチューブとは異なり化学修飾や分散剤を用いることなく水中に分散可能であるが、粒子の形状をコントロールすることは難しく、デバイス作製へと応用するには不向きであった。

最近、岡山大学の高口 豊 准教授らの研究グループは、フラーレンの繊維状結晶として知られるフラーレンナノワイヤの水分散溶液の調製に初めて成功した。フラーレンナノワイヤはフラーレンの結晶形態の一種で、ナノメートルオーダーの太さとマイクロオーダーの長さを持つ繊維状の形態を持ち、高いヤング率とともにその形状を利用したトランジスタデバイスの作製が報告されている材料である。これまで、このフラーレンナノワイヤを高濃度で水に分散させる方法に

ついての報告例はまったくなかった。今回、高口らは、フラーレンナノワイヤを機片しながら家庭用の蛍光灯を用いた光照射を行うといった簡単な手法で水分散性フラーレンナノワイヤが得られることを見いだした。ゼータ電位測定において、光照射により、ワイヤ表面に負電荷が蓄積されることが明らかとなり、これが水分散性の原因となっている。一方で、ワイヤを構成するフラーレン分子や結晶形には全く変化が見られず、ワイヤの物性を保ったまま、分散剤や化学修飾を一切用いずに水分散が達成されていることが明らかとなった。分散溶液の濃度は従来知られている不定形のフラーレンナノ粒子の分散手法に比べ5倍以上に達している。

以上の結果は、繊維状のフラーレンナノワイヤを利用した半導体デバイス構築を溶液プロセスで行うことを容易にすることから、フラーレン固体を利用した半導体デバイスの微細化とプロセスビリティ向上を同時に達成しており興味深い。

(岡山大学大学院環境学研究所 高口 豊 連絡先: 〒700-8530 岡山県岡山市津島中3-1-1
E-mail: yutaka@cc.okayama-u.ac.jp
URL: <http://www.eem.okayama-u.ac.jp/yuki/>
[2009年1月29日原稿受付])

光蓄電池：太陽電池と蓄電池の機能を1つの電極で

鹿児島大学工学部の堀江・野見山グループ(堀江準二准教授、野見山輝明助教)では、光で充電できる蓄電池(光蓄電池)を開発している。

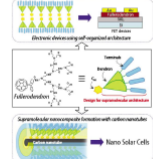
光で充電する機能は、太陽電池と蓄電池の2セルの組み合わせで可能である。これに対し、本研究の光蓄電池は、発電と蓄電を同時に行う光蓄電極と対極からなる1セルで構成される。光蓄電極は半導体と蓄電材の複合電極であり、光照射下で半導体中に生じた光励起キャリアによって蓄電材と電解質中の活イオンとが反応して蓄電される。

③高分子(2009年4月号174ページ)にフラロデンドロンの自己組織化による機能性材料構築に関する以下の記事が掲載された。

Fullerene Meets Dendron: Advanced Materials Containing Fullerodendron
Yutaka TAKAGUCHI
yutaka@cc.okayama-u.ac.jp
Graduate School of Environmental Science, Okayama University

Fullerodendrons, fullerene derivatives having a dendron unit, have attracted considerable attention in the material science because of many potential applications. Introducing dendritic wedge into fullerene is very interesting because self-organized nano-architecture consisting of fullerodendrons can be controlled by the structure, i.e., generation and terminal groups, of the dendron unit. For example, we obtained LB films and liquid crystalline materials having desired molecular arrangement, that could be applied to electronic devices such as field effect transistor (FET). Furthermore, we have found that the formation of supramolecular nanocomposite between fullerodendrons and single-walled carbon nanotubes (SWNTs) using simple sonication method. Interestingly, the fullerodendron/SWNTs supramolecular nanocomposite was expected to act as the nano solar cell, since we could show the evidence of photoinduced electron transfer between SWNT and fullerene within the composite.

PMF Preprints, Japan 2008, 17, 160.



(2) ホームページ関連情報

研究成果は以下のホームページ上で常に最新のもの公開している。

URL <http://150.46.228.3/yuki/index.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高口 豊 (TAKAGUCHI YUTAKA)

岡山大学・大学院環境学研究所・准教授