

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月15日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21510103

研究課題名（和文） デンドロン型置換基を利用したナノ集積化による有機半導体材料のメゾ構造制御

研究課題名（英文） Control of the meso-architecture using self-assembly of the organic semiconductor having dendritic substituents

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（和文）：分子プログラミングを可能とするために、新規なデンドリマー型置換基の開発と、有機半導体材料への導入について検討を行い、ジフェニルジセレニドをコアに持つデンドリマー、糖を末端に持つフラロデンドリマー、DBN を焦点部位に持つデンドリマーおよびそのフラーレン付加体を合成することに成功した。また、界面を利用したデンドリマーの自己組織化により、単層カーボンナノチューブ/フラロデンドロン超分子複合体が形成することを明らかとするとともに、光誘起電子移動による電荷分離状態の生成を明らかとした。さらに、表面へとシリカ層を導入した単層カーボンナノチューブ/フラロデンドロン/SiO<sub>2</sub> ナノ同軸ケーブルを作製し、光触媒として用いた水の分解反応を行ったところ水素発生の量子収率が 31% に達することが分かった。

研究成果の概要（英文）：In order to control the meso-architecture of self-assembled semiconducting materials, several new dendrimers have been synthesized. For instance, a fullerodendron having sugar moieties at the terminals, DBN-focal dendrons and their fullerene adducts, and a dendrimer having diphenyl diselenide at the core. Interestingly, fullerodendrons are self-assembled on the surface of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) to form the SWCNT/fullerodendron supramolecular nanocomposite that have nicely ordered photofunctional interface generating charge separated state via photoinduced electron transfer process. Furthermore, the supramolecular nanocomposite was covered by SiO<sub>2</sub> to produce the SWCNT/fullerodendron/SiO<sub>2</sub> coaxial nanohybrid that can be used for the photocatalyst for water splitting. It is notable that the quantum yield of H<sub>2</sub> generation reaches to 31% upon visible light irradiation.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：新複合領域

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：ナノ構造化学、フラーレン、デンドリマー、自己組織化、有機半導体

## 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構築については国内外で多くの研究が行われてきたが、有機半導体分子にデンドロン型置換基を導入し、自己組織化によるナノ構造の集積化と階層化を巧みに利用してメゾ構造構築に成功した例は、いまだ限られている。本研究者は、これまでに、有機半導体として知られるアントラセンやフラレレン( $C_{60}$ )を焦点部位に持つ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。その中で、デンドロン型置換基に緻密な分子設計(分子プログラミング)を施すことで、自己組織化をコントロールし、得られる分子集合体の織り成すメゾ構造の制御が可能であることを見出した。さらに、得られるメゾ構造材料は、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。本研究の主たる目的はメゾ構造構築であるが、研究開始当初の背景について、狙いのメゾ構造ごとに以下に整理する。

### (1) 液晶・薄膜に関して

本研究者は、デンドロン型置換基を持つ種々のアントラセン誘導体を合成し、置換基の構造に応じて様々な液晶相を発現することを明らかとした。また、これまでに $C_{60}$ を焦点部位に持つデンドロン(フラロデンドロン)薄膜の構造解析、および有機薄膜トランジスタの作製に成功している。興味深いことにスピコート膜に比べ、より分子配列の制御されたLB膜を用いて作製したトランジスタの方が高い移動度を示すことが分かっており、

薄膜のメゾスコピックな構造が機能と密接に関係していることが明らかとなっている。

### (2) ゲル(繊維状会合体)に関して

末端に糖鎖を含むデンドロン型置換基を持つアントラセンが、繊維状の会合体を形成し、様々な溶媒をゲル化することを明らかとした。

### (3) カーボンナノチューブ超分子複合体に関して

アントラセンを焦点部位に持つデンドロンは、単層カーボンナノチューブと超分子複合体を形成し、可視光照射により電荷分離状態を生成することを明らかとした。さらに、フラロデンドロンを利用した同様な超分子複合体の作製と水への分散可溶化に成功した。

## 2. 研究の目的

これまでの研究成果をさらに発展させ、デンドロン型置換基を有する有機半導体分子を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メゾ構造材料の新たな材料設計指針の確立を目指し以下の研究目標を設定する。

(1) デンドロン型置換基への分子プログラミング手法を確立するため、有機半導体分子( $C_{60}$ 、 $C_{70}$ 、アントラセン、ペンタセンなど)へ様々なデンドロン型置換基の導入を検討する。

(2) 合成した新規誘導体を用い、自己組織化によるナノ構造の集積化、および、界面の利用や材料の複合化による階層化を利用したメゾ構造構築の検討および詳細なナノ・メゾ構造解析を行う。

(3) 作製したメゾ構造材料の機能を明らかとし、有機半導体分子のナノ集積化による新たなメゾ構造と機能との相関を明らかにすることで、本研究におけるメゾ構造構築の優位性を確かめる。

## 4. 研究成果

### (1) デンドリマー型置換基導入法の開発

分子プログラミングを可能とするために、新規なデンドリマー型置換基の開発と、有機半導体材料への導入について検討を行い、以下の成果を得た。

①これまでに例の無い、ジフェニルジセレニドをコアに持つデンドリマーの合成に成功した。従来知られているジベンジルジセレニドよりも安定性が高く、様々な応用が期待される。

②デンドリマー末端官能基としてグルコナミドを導入した、新規フラロデンドロンの合成に成功した。さらに、光学活性体の分離に成功し、エナンチオメリックなフラロデンドロンの単離に初めて成功した。光学活性体は自己組織化能が高く、今後の展開に興味を持たれる。

③二環性アミジン(DBN)をコアに持つデンドリマー合成に初めて成功し、C<sub>60</sub>およびC<sub>70</sub>との反応による新規フラロデンドロンの合成に成功した。興味深いことに、酸素との反応により速やかに色が変わるなど、センシング材料への応用が期待される化合物であることが分かった。

### (2) 自己組織化を利用したメゾ構造制御

デンドリマーの自己組織化能を利用した有機半導体材料の集合状態制御は重要な研究課題である。特に、他材料との界面におけるデンドリマー型置換基の配列効果は高く、本研究でのみ達成可能なメゾ構造が得られる可能性が高い。本研究において、以下の成果が得られた。

①ハイドロタルサイト層間にアントリルデンドロンが配列することを見出した。

②カーボンナノチューブとフラロデンドロンとを混合するだけで、カーボンナノチューブ/フラロデンドロン超分子複合体が得られることが明らかとなった。得られる複合体は非常に

安定で、遠心分離と透析により精製可能であった。

③超分子複合体表面でsol-gel重合反応によりSiO<sub>2</sub>を導入したところ、これまで報告されていないような直径数十nmの太さの同軸ケーブル構造が得られることが分かった。

### (3) メゾ構造の特異な機能

①ナノ同軸ケーブルについて、レーザー分光を行ったところ、光誘起電子移動による電荷分離状態の生成が観測され、高い光機能を示すことが確認された。

②ナノ同軸ケーブルを光触媒として用い、可視光(450 nm)照射下での光水素発生実験を行ったところ、水素発生の量子収率31%に達することが明らかとなった。これは、ナノカーボン材料ではこれまで報告されている中で最高の値であり、メゾ構造制御の有用性が明確になった。

### 5. 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 Takeshi Kimura, Nobuhiro Takahashi, Tomoyuki Tajima, Yutaka Takaguchi, “Preparation and Optical and Electrochemical Properties of Unsymmetrical Phthalocyanines with One or Two TTF Units”, *Heterocycles*, **84**, 333-337 (2012). 《査読有》

② Tomoyuki Tajima, Wakako Sakata, Takaaki Wada, Akira Tsutsui, Shunsuke Nishimoto, Michihiro Miyake, Yutaka Takaguchi, “Photosensitized Hydrogen Evolution from Water Using a Single-Walled Carbon Nanotube/Fullerodendron/SiO<sub>2</sub> Coaxial Nanohybrid”, *Adv. Mater.*, **23**, 5750-5754 (2011). 《査読有》

③ Takeshi Kimura, Toshiharu Namao, Kaori Amano, Nobuhiro Takahashi, Yutaka Takaguchi,

Tomonori Hoshi, Nagao Kobayashi, "Preparation and Electrochemical and Optical Properties of  $\alpha$ -Octaalkylphthalocyanines with Four Fused TTF Units", *J. Porphyrins and Phthalocyanines*, **15**, 547-554 (2011). 《査読有》

④ 高口 豊, "デンドリマーで切り拓くナノハイブリッド材料化学", *化学と教育*, **59**, 412-413 (2011). 《査読有》

⑤ 高口 豊, 田嶋智之, "デンドリマー型置換基を持つ光反応性分子の合成と性質", *有機合成化学協会誌*, **69**, 705-714 (2011). (招待論文) 《査読有》

⑥ Tomoyuki Tajima, Yukie Yamaguchi, Yo-hei Shiimoto, Yutaka Takaguchi, "Synthesis of Poly(amidoamine) Dendrimer with a Diphenyl Diselenide Core", *Phosphorus Sulfur* **186**, 2-11 (2011). 《査読有》

⑦ Atura S. D. Sandanayaka, Yutaka Takaguchi, Osamu Ito, "Photoinduced Electron Transfer of Single Walled Carbon Nanotubes Surrounded by Fullerodendrimers in Aqueous Media", *Adv. Sci. Lett.* **3**, 353-357 (2010). 《査読有》

⑧ Nobuhiro Takahashi, Tomoyuki Tajima, Naoki Tsugawa, Yutaka Takaguchi, "Optically pure fullerodendron formed by diastereoselective Diels-Alder reaction", *Tetrahedron* **66**, 7787-7793 (2010). 《査読有》

⑨ Yutaka Takaguchi, Maki Hosokawa, Masatoshi Mayahara, Tomoyuki Tajima, Takahiro Sasamori, Norihiro Tokitoh, "Formation of zwitterionic fullerodendron using a new DBN-focal dendron", *Sensors* **10**, 613-624 (2010). 《査読有》

⑩ Toshiyuki Tanaka, Shyunsuke Nishimoto, Yoshikazu Kameshima, Yutaka Takaguchi, Michihiro Miyake, "A novel nanocomposite material prepared by intercalating photoresponsive dendrimers into a layered double

hydroxide", *J. Solid State Chem.* **183**, 479-484 (2010). 《査読有》

⑪ Takeshi Kimura, Yutaka Takaguchi, "Photolytic preparation of tetrabromothianthrene and its transformation to dinuclear phthalocyanines", *Heterocycles* **80**, 183-186 (2010). 《査読有》

⑫ Daisuke Yamaji, Yutaka Takaguchi, "A Novel Fluorescent Fluoride Chemosensor Based on Unmodified Poly(amidoamine) Dendrimer", *Polym. J.* **41**, 293-296 (2009). 《査読有》

⑬ Takeshi Kimura, Yutaka Takaguchi, "Preparation and Electrochemical Properties of Tetrakis(dithiaselenolo)phthalocyanine", *Heterocycles* **79**, 1081-1086 (2009). 《査読有》

⑭ Takaaki Tsuboi, Y. Takaguchi, Sadao Tsuboi, "Photoinduced isomerization of allyl alcohols to carbonyl compounds using dendrimer disulfide as catalyst", *Heteroatom Chem.* **20**, 1-11 (2009). 《査読有》

[学会発表] (計3件)

○招待講演

1. Yutaka Takaguchi, "Synthesis and Photoproperties of Nanohybrids Based on Nanocarbon Materials", JSPS-UDS Joint Seminar, Strasbourg, France, March 20, 2012.

○口頭発表

2. Yutaka Takaguchi, Nobuhiro Takahashi, Naoki Tsugawa, Tomoyuki Tajima, "Optically Pure Fullerodendron Formed by Diastereoselective Diels-Alder Reaction", 219th ECS Meeting, Montreal, Canada, May 3, 2011.

○ポスター発表

3. \*Yutaka Takaguchi, Wakako Sakata, Takaaki Wada, Tomoyuki Tajima, "Photosensitized Hydrogen Evolution from Water

Using Single-Walled Carbon  
Nanotube/Fullerodendron/SiO<sub>2</sub> Coaxial  
Nanohybrid”, 1st International Fusion Materials  
Symposium, Toba, Japan, November 17, 2011.

〔図書〕（計1件）

①高口 豊, 他, シーエムシー出版、ナノハイブリッド材料の開発と応用、  
2011、94

〔産業財産権〕

○出願状況（計3件）

名称：新規 dendrimer 及びその用途

発明者：高口 豊, 池内亮太

権利者：岡山大学

種類：特許

番号：特願 2009-35490

出願年月日：

国内外の別：国内

名称：ヘキサチアペンタセン化合物及びその

製造方法、並びにそれからなる光触媒

発明者：高口 豊, 山川 晃, 田嶋智之

権利者：岡山大学

種類：特許

番号：特願 2010-136445

出願年月日：

国内外の別：国内

名称：グラフェンナノリボン及びグラフェン  
ナノリボンの化学修飾法

発明者：高口 豊, 田嶋智之, 福間智彦

権利者：岡山大学

種類：特許

番号：特願 2012-012684

出願年月日：

国内外の別：国内

〔その他〕

○受賞

高口 豊, 平成 23 年度岡山工学振興会科学  
技術賞, “有機太陽電池材料を指向したフ  
ラーレン誘導体の合成”, 岡山工学振興会,  
2011 年 7 月 12 日.

○新聞報道（1件）

高口 豊, “炭素使い新光触媒（可視光で水  
素発生効率 31%）”, 山陽新聞, 2011 年 11  
月 18 日.

○ホームページ等

<http://www.yuki.ecm.okayama-u.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高口 豊 (TAKAGUCHI YUTAKA)

岡山大学・大学院環境生命科学研究科・准教  
授

研究者番号：10293482

(2) 連携研究者

田嶋智之 (TAJIMA TOMOYUKI)

岡山大学・大学院環境生命科学研究科・講師  
研究者番号：90467275