

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 30 日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550216

研究課題名(和文)フルオロアルキル鎖を特徴とするフラーレン Gemini による導電性薄膜の開発

研究課題名(英文)Development of Fullerene Monolayer Characterized by Fluoroalkyl and Gemini

研究代表者

川瀬 徳三 (KAWASE, TOKUZO)

京都工芸繊維大学・工学科学研究科・教授

研究者番号：60152956

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円、(間接経費) 1,290,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではC60分子の配列制御された単分子膜を主眼に、C60をアジリジノフラーレン型界面材料とし、2鎖多親水基構造、フルオロアルキル鎖の剛直性の活用という新たなコンセプト、およびフルオロアルキル基3鎖型界面材料をマトリクス分子とする新規な単分子膜形成法を検討した。

表面圧-面積測定から、ではC2v対称性の2鎖2親水型において、極限面積 $\sim 1.25\text{nm}^2$ の配列制御された膜が可能となった。のフルオロアルキル鎖の剛直性の活用もC60の配向・配列制御に非常に効果的であった。では、マトリクス分子の単分子膜上でC60の単分子膜形成が進行し、凝集が制御されたC60の膜が形成された。

研究成果の概要(英文)：In this study, with focusing on the alignment control of C60 monolayer, aziridinofullerene derivatives were synthesized to investigate the new concepts of (1) two-chain and multi-hydrophilic structure and (2) the rigid fluoroalkyl chain, and also (3) a novel film forming method of C60 over the monolayer of three-fluoroalkyl chain material as matrix molecules.

From surface pressure-area measurements, C2v symmetry aziridinofullerenes showed the limiting area of 1.25nm^2 . Also, the rigidity of fluoroalkyl chain was proved very effective in the alignment control of C60. In addition, C60 monolayer formation would proceed successfully over the monolayer of matrix molecules.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・有機工業材料

キーワード：フラーレン Aziridinofullerene 単分子膜 表面圧-面積測定 2鎖多親水基型 フルオロメチレン鎖
フルオロアルキル基3鎖型

1. 研究開始当初の背景

フラーレン C60 は、その特異な構造から発現する化学的および物理的性質により注目されてきた。特に、C60 はその電気的特性が注目を集め、太陽電池、バイオセンサーや静電容量方式のタッチパネルなどの導電性薄膜の材料として、電気的特性の優れたフラーレンは有望視される。

C60 の導電性薄膜への応用に関して、中西らは van der Waals 相互作用と C60 間の $\pi-\pi$ 相互作用を組み合わせにより巧妙に制御することで、組織構造の次元・モルフォロジー制御を検討し、このマイクロ微粒子を気/水界面に展開し組織膜として基板上へ写し取ることを提案している。

2. 研究の目的

C60 に限らず、基質表面に機能性分子の薄膜を形成する時、機能の発現が最も期待できるのは、機能性分子の配向・配列が制御された単分子膜および LB 膜による表面薄膜形成である。特に、フラーレン C60 の電気伝導特性を効率よく発揮させ応用展開するには、C60 分子の配列が制御され、均一かつ凹凸のない平面を形成した単分子膜を実現することが重要となる。

本研究では、①2 鎖多親水基構造、②フルオロアルキル鎖 (Rf 鎖) の剛直性などによる疎水鎖の配向・配列制御を活用したフラーレン誘導体を開発するとともに、界面科学の見地から $\pi-A$ 測定を中心にその単分子膜形成能について詳細に検討し、表面機能の物性測定・機能評価を行うことを目的とする。

3. 研究の方法

本研究の主眼である、C60 分子の凹凸のない配列制御された単分子膜形成を達成するために、以下の 2 つのアプローチ、A および B から研究を展開する。

A. 両親媒性 aziridinofullerene 誘導体

① 単分子膜形成を促進する分子デザインとして、head group に $-(CH_2CH_2O)_m-CH_3$ ($m=0, 1, 2, 3$) をエステル型で持ち、tail segment に各種メチレン鎖を導入した次の 4 種の両親媒性 aziridinofullerene 誘導体を合成する。

- (1) 1 鎖 1 親水基型 aziridinofullerene
- (2) 1 鎖 2 親水基型 aziridinofullerene
- (3) 2 鎖 2 親水基型 aziridinofullerene
- (4) $[-(CF_2)_n-]$ を導入した aziridinofullerene

② 各種 aziridinofullerene 誘導体の水面上展開単分子膜の表面圧-面積 ($\pi-A$) 曲線測定、BAM 観察などから、C60 骨格のパッキングに及ぼす親水基の種類と数、スペーサー鎖長、1 鎖型と 2 鎖型構造の影響等を明らかにする。

③ 種々の基質表面 (ガラス・ポリマー・金属) への C60 薄膜作成を、LB 膜法およびスピノコート法やキャスト膜法により検討する。

B. フルオロアルキル基 3 鎖型 matrix 分子

① 低表面自由エネルギーを持ち、密にパッ

キングした平滑な固体膜を形成する Rf 基を 3 鎖型で導入した脂肪酸誘導体を matrix 分子とし、その matrix 分子の単分子膜上で C60 薄膜を形成する。

② $\pi-A$ 曲線測定、BAM 観察から、各種セミフルオロアルキル鎖長が matrix 分子単独の単分子膜形成に及ぼす影響を明らかにする。

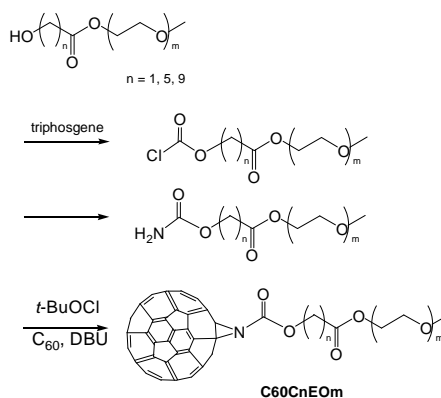
③ 基質表面へのフラーレン薄膜の作成を LS 法等により検討する。

4. 研究成果

4-1 1 鎖 1 親水基型

第 1 段階として、Strategy 1 に示す合成ルートにより、親水基に $-(CH_2CH_2O)_m-CH_3$ ($m=0, 1, 2, 3$) をエステル型で持つ各種メチレン鎖数 ($n=1, 5, 9$) の carbamate を用いて、1 鎖 1 親水基型 aziridinofullerene 誘導体 (C60C_nEO_m) を収率 60~90% (conversion~20%) で得た。

Strategy 1



C60 は分子の凝集力が大きく、単独では積層膜 (あるいは凝集体の膜) が形成され、Lift-off 面積は $\sim 0.5\text{nm}^2$ 、極限面積は 0.26nm^2 となる。これに対し、本研究の C60C_nEO_m では、aziridinofullerene 骨格と両親媒性により単分子膜形成の促進が期待された。合成したフラーレン誘導体分子の親水性や疎水基鎖長の違いが C60 のパッキングに及ぼす影響を、表面圧-面積 ($\pi-A$) 曲線から調べた。測定は Wilhelmy Plate 法、バリア移動速度を 6mm/min に固定し $5\sim 25^\circ\text{C}$ で行った。C60C₉EO_m の結果の一例を Fig. 1 に示す。

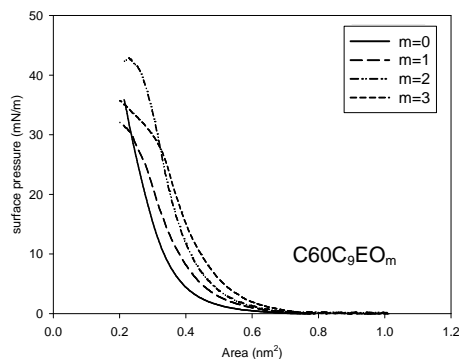


Fig. 1 $\pi-A$ curves for C60C₉EO_m at 25°C.

C60 単独では Lift-off 面積は $\sim 0.5\text{nm}^2$ 、極限面積は 0.26nm^2 となり、積層膜（あるいは凝集体の膜）が形成され、分子占有面積 $\sim 1\text{nm}^2$ の単分子膜は形成しない。これに対し、**C60C₁EO_m**（メチレン鎖長 $n=1$ ）では、EO 鎖数 m が大きくなると Lift-off 面積は 0.6nm^2 程度まで大きくなり、極限面積も $A=0.29\sim 0.47\text{nm}^2$ と大きくなった。**C60C₅EO_m** でも、 m とともに Lift-off 面積が明確に大きくなり、極限面積も $A=0.32\sim 0.5\text{nm}^2$ と大きくなった。**C60C₉EO_m** では、Lift-off 面積は EO 鎖数 m に関係なく 0.7nm^2 であったが、極限面積は m とともに大きくなった。いずれも $m=2$ 以上で極限面積はほぼ一定となり、EO 鎖による親水性は $m=2$ でほぼ一定となる。

C60-EO_m 間のメチレン鎖長 n の影響をみると、EO 鎖長 m が 2 以上であれば、Lift-off 面積、極限面積ともに n の影響はそれほど大きくないが、**C60C₁EO₁** は疎水鎖が短く親水性も低いいため、**Fig. 2(a)**のように水和が不十分で、一部の分子は水面よりも浮いて C60 部同士が重なり合い凝集したものと考えられる。一方、親水性が高まるか疎水鎖を長くすると、フラーレン間の凝集が抑制されると考えたが、最も疎水鎖が長く親水性の高い**C60C₉EO₃**でも、Lift-off 面積は $\sim 0.7\text{nm}^2$ 、極限面積は 0.5nm^2 であり、**Fig. 2(b)**の凸凹した C60 膜が形成されたものと考えられる。

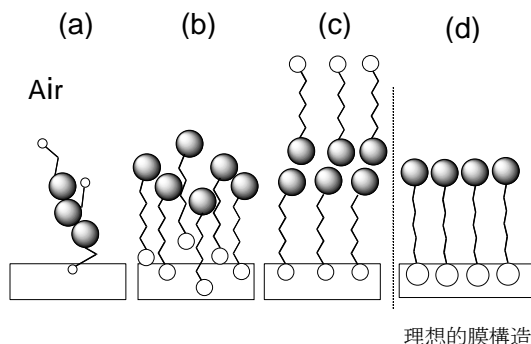


Fig. 2 Proposed film structure of 1+1 type amphiphilic aziridinofullerenes.

4-2 1鎖2親水基型

1鎖1親水基型では**Fig. 2(d)**の様な単分子膜の形成に至らなかった。そこで、**Fig. 3**に示す親水基を2つ導入し嵩高くした1鎖2親水基型の aziridinofullerene 誘導体 (**C60C₁₀M-X** と略す) を開発することで、C60 を平滑・均質に配列させることを考えた。

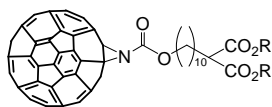


Fig. 3 C60C₁₀M-X (X=Me, Et, EO₂)

1鎖2親水基型**C60C₁₀M-X** (X=Me, Et, EO₂) は収率 $\sim 60\%$ (conversion $\sim 20\%$) で合成できた。温度 25°C 、バリア移動速度 $6\text{mm}/\text{min}$ で測定した π -A 曲線の結果を**Fig. 4**に示す。

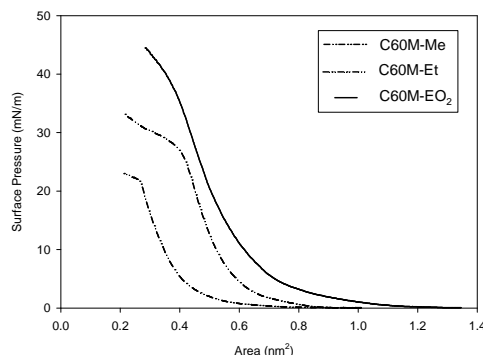


Fig. 4 π -A curves for C60C₁₀M types at 25°C .

C60C₁₀M-EO₂ は、高い親水性と嵩高さにより一番安定な膜形成挙動を示し、 $\sim 1.2\text{nm}^2$ で lift-up が始まり、極限面積は 0.65nm^2 にまで大きくなった。また、**C60C₉EO_m** にはなかった plateau 領域への変化が **C60C₁₀M-Me** と **C60C₁₀M-Et** ではみられた。なお、温度依存性を検討したところ、影響が僅かながら認められ、温度上昇につれ分子占有面積が小さくなる傾向を示した。

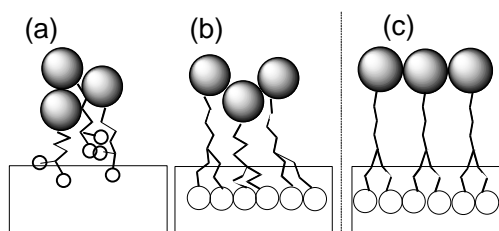


Fig. 5 Proposed film structure of 1+2 type aziridinofullerenes (**C60C₁₀M-X**).

C60C₁₀M-Me や **-Et** では、**Fig. 5(a)**のように親水基の嵩高さにより1鎖1親水基型の**C60C₉EO₀**よりは膜形成を制御できたが、2つの親水基の親水性が不十分のためC60の凝集力がまだ強く作用し、C60が集まるような配列をしていると考えられる。**C60C₁₀M-EO₂**では、2親水基とも水面に浸かって水面での水和が強固となり、かつ親水基の嵩高さも有効に働き、**Fig. 5(b)**のようなある程度揃った分子配列を達成できた。

4-3 2鎖2親水基型および2鎖4親水基型

C60C₁₀M-EO₂でも、凸凹のない理想的な配向をした単分子膜**Fig. 5(c)**には至らない。この原因の1つに、疎水鎖の flexibility の制御が完全ではないことが挙げられる。そこで、**Fig. 6**に示すC_{2v}対称の炭素をもつタイプの2鎖2親水基型構造**C60-C_{2v}-R**、スペーサーで連結した2鎖4親水基型構造 (Gemini) タイプの**C60-GS-R**を開発し、疎水性相互作用を利用して疎水鎖を固定化制御することで、均質な膜形成を目指した。なお、**C60-GS-R**のスペーサーは、ジアルキル型 Gemini の極限面積ならびにモデル計算から $-(\text{CH}_2)_4-$ とした。

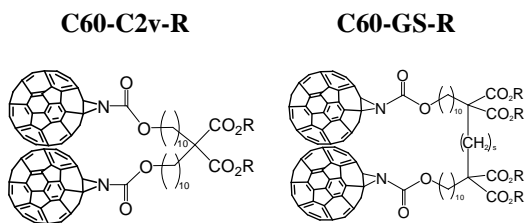


Fig. 6 2+2- and 2+4-type amphiphilic aziridinofullerenes.

温度 25°C、バリア移動速度 6mm/min で C60-C2v-Me の π -A 曲線を測定した結果を Fig. 7 に示す。なお、2つの C60 を導入した C60-C2v-Me は、C60M-Me の約 2 倍の分子占有面積を持つと想定して、トラフへの総展開量を $\sim 1/2$ として π -A 測定を行った。

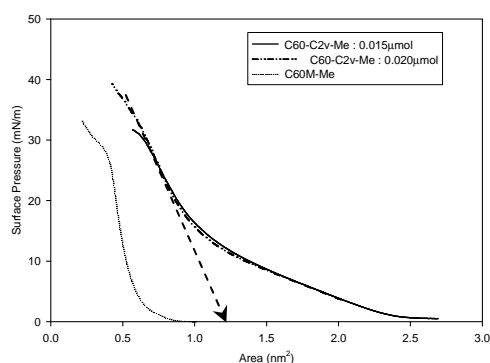


Fig. 7 π -A curves of C60-C2v-Me and C60C₁₀M-Me at 25°C.

まず、C60-C2v-Me の展開量を 0.015 μmol で検討したところ、曲線の lift-up は $\sim 2.5\text{nm}^2$ より始まり、液体膨張膜 \rightarrow 液体凝縮膜 (あるいは固体膜) の相変化が見られた。さらに、膜の安定性 (膜の崩壊) について検討するために、展開量を 0.020 μmol として測定を行った結果、0.015 μmol の結果と曲線が重なり合い 0.015 μmol の延長線に相当する。従って、C60-C2v-Me の最終表面圧は 40 mN/m 以上の膜になると示された。この領域を 0 mN/m に外挿して極限面積を算出すると、C60M-Me の分子占有面積 $\sim 0.6\text{nm}^2$ のほぼ 2 倍に相当する $\sim 1.2\text{nm}^2$ であった。期待通り C60-C2v-Me では C60 は制御されて配列している。しかし、メトキシ基では親水性が弱いことから、EO 鎖を導入した構造についても、膜形成挙動を検討する必要がある。

次に、Gemini タイプの C60-GS-EO₂ の π -A 曲線を測定した結果を Fig. 8 に示す。同様に、0.015 μmol を展開したところ、これまでの結果とは異なり、表面圧は展開時点で ~ 20 mN/m の表面圧を示した。展開量を 0.010 μmol に減少させたが、展開時で 14 mN/m の表面圧を与え、両者の π -A 曲線もほぼ連続していた。

C60-G4-EO₂ の溶液内での会合抑制のため溶液を 100 倍に希釈し、0.001 μmol と 0.002 μmol を展開した結果、ほぼ連続した曲線とみ

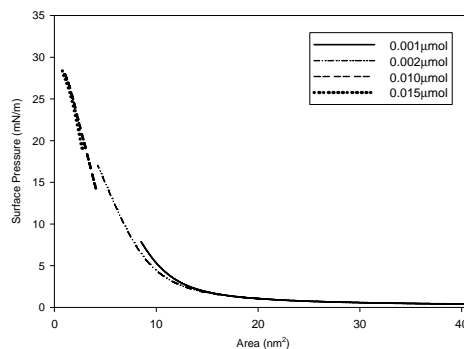


Fig. 8 π -A curves of C60-G4-EO₂ at 25°C.

なせる結果が得られた。この結果を基に極限面積を見積もると、 $\sim 5\text{nm}^2$ となった。この値は予想以上に大きいことから、アジリジン化に用いた 2 鎖 4 親水基型カーバメート分子が 1 つの C60 に複数結合したオリゴマーが含まれている可能性が示唆される。TOF Mass 等の測定により確認する必要がある。

4-3-2 2 鎖 4 親水基型の新規合成ルート開発

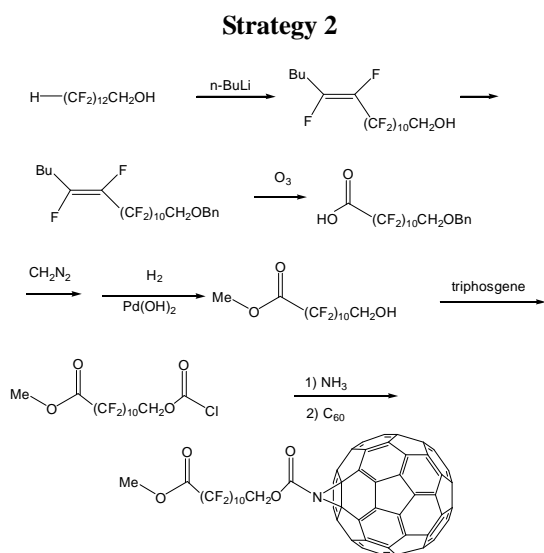
上述の C60-G4-EO₂ 合成では、Gemini 骨格の末端 OH \rightarrow chloroformate \rightarrow carbamate 基と変換し、N-Cl 化後 C60 との反応を行っている。最後の反応率が低く、二つある反応点に対して C60 が 1:1 で反応した化合物のみではない可能性もある。そこで合成戦略として、母体の aziridinofullerene を bis-chloroformate と反応させるルートを検討した。

期待通り反応率は改善されたが、C60 の導入数が 1 と 2 の混合物となり、導入数 1 では複雑な分解物に変化することもあり C60-G4-EO₂ の単離が困難であった。無置換 aziridinofullerene を過剰に使うことで解決を図ったが、無置換体は安定ではなく aziridine 環が開裂した誘導体も混ざるため、分離・単離が問題である。更なる反応条件および分離手法の検討が必要である。

このルートでは pyrrolidinofullerene の導入も期待できることから、実際に検討したところ、C60 の導入数が 1 と 2 の混合物となるものの予想通り 2 鎖 4 親水基型の C60 誘導体が得られた。今回の報告書には間に合わなかったが、単離次第、 π -A 測定を行う計画である。

4-4 パーフルオロメチレン鎖 $[-(\text{CF}_2)_n-]$ をスペーサーとする aziridinofullerene

メチレン鎖が flexible 構造であるのに対し、パーフルメチレン鎖 $(\text{CF}_2)_n$ は剛直な棒状である。従って、C60 と親水部との $(\text{CH}_2)_n$ を $(\text{CF}_2)_n$ で置き換えることで、 $(\text{CH}_2)_n$ 鎖の flexibility を制御し、C60 膜の凸凹の抑制が期待できる。そこで、1H,1H,13H-perfluorotridecanol を用い、Strategy 2 のルートで COOMe を親水基とする aziridinofullerene C60F₁₀-Me を合成した。最終段階の C60 の aziridino 化の反応率が低い (conversion: 5%, yield: 12%) ことから、今後、carbamate 経由ではなく、bis-chloroformate からの合成ルートを検討する。



C60F₁₀-Me の π -A 測定結果を Fig. 9 に示す。なお、**C60C₉EO₀** および **C60C₁₀M-Me** の結果を併せて示す。

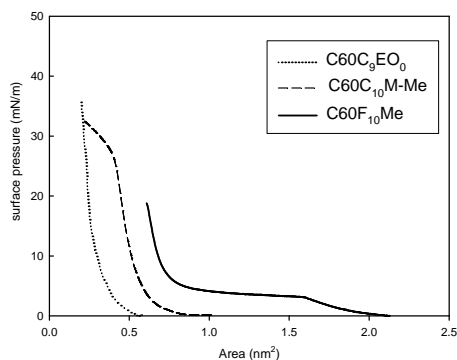


Fig. 9 π -A curves of **C60C₉EO₀**, **C60C₁₀M-Me** and **C60F₁₀-Me** at 25 °C.

C60F₁₀-Me は、 $\sim 2.1\text{nm}^2$ で lift-up が始まり、圧縮過程において $1.7\text{nm}^2 \sim 0.9\text{nm}^2$ の非常に広い plateau 領域を経て、液体膨張膜 \rightarrow 液体凝縮膜(固体膜)の相変化が見られた。この plateau 領域では、COOMe は水面より上にあり aziridinofullerene 分子は (CF₂)₁₀ の剛直性のため伸びきって水面上に水平に浮かんでいると思われる。圧縮が進むと、分子は立ち上がり COOMe を水面に突き刺す形で配列し始め、最終的に液体凝縮膜 \sim 固体膜の形成をしたと説明される。この最終領域における π -A 曲線を表面圧 0mN/m に外挿して極限面積を算出すると $\sim 0.73\text{nm}^2$ となり、期待通り(CF₂)_n の導入は配列に有効に働くことが示された。現在、収率は低いもののさらに親水性を高めた **C60F₁₀-EO₂** の開発にも成功しており、精製の完了次第、 π -A 測定を行う。

4-5 Rf 基 3 鎖型 matrix 分子の利用

本研究者は、Fig. 10 に示す Rf 基 3 鎖型脂肪酸は、Rf 基が緊密に並んだ平滑かつ極めて低い表面自由エネルギーを持つ単分子膜(極限面積: 1.1nm^2) を形成することを明らかにしている。この Rf 基 3 鎖型脂肪酸 (Rf3A)

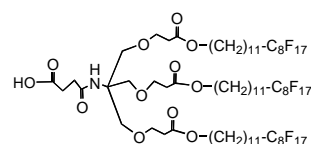


Fig. 10 Tris(semifluoroalkylated) acid.

を matrix 分子として利用した新規 C60 単分子膜形成を検討した。C₆₀ と Rf3A の 1:1 混合溶液(共に濃度が $2.0 \times 10^{-5}\text{M}$ 、CS₂-CH₂Cl₂ (1:9)) を超純水上に展開し、 π -A 測定した。測定結果を Fig. 11 に示す。また、同時に行った BAM 観察の結果を測定点 (Fig. 11 における (a)~(f)) ごとに Fig. 12 に示した。

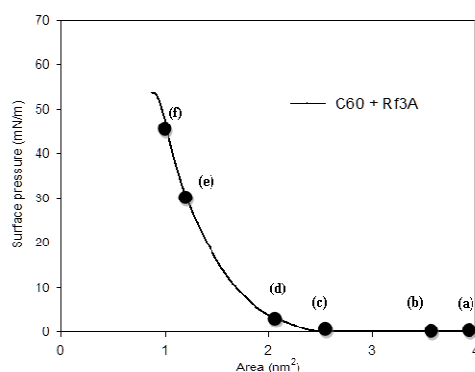


Fig. 11 π -A curves of a mixture of C60 and Rf3A (1:1) at 25 °C.

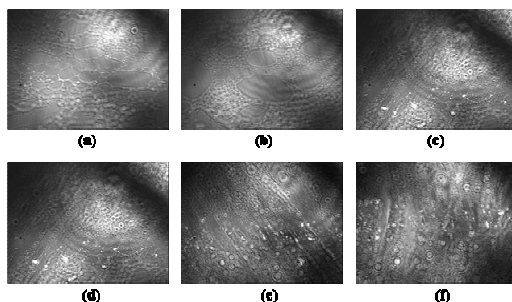


Fig. 12 BAM images of a mixture of C60 and Rf3A (1:1) on water surface at 25 °C.

Fig. 11 より、 2.5nm^2 付近で lift-off し、その後、液体膨張膜 \rightarrow 液体凝縮膜 \rightarrow 固体膜の相転移、崩壊時面積は $\sim 1\text{nm}^2$ という期待した結果が得られた。観測点(e)付近での膜の Gibbs 弾性率 E_G は $\sim 200\text{mN/m}$ であり、ほぼ固体膜が形成されている。BAM 観察の結果、これまでに報告されている C60 単分子膜の BAM 像と酷似しており、全体に不均一な大小の泡が敷き詰められた模様をなしている。

溶液中で Rf3A が C60 分子間に入り込み、C60 は分子分散し、Fig. 13 に示すように、Rf 基の撥油性の効果で展開時も matrix 分子として C60 の凝集力を緩和し、表面全体に散らばった状態が構成される。圧縮していくと、lift-off 点(c)ではほぼ均一なサイズの円盤状ドメインで表面が覆われており、ここで Rf3A 分子の撥水・撥油性の効果によって

C60はRf3A単分子膜上に押し出されると考えられる (Fig. 13(b))。泡状構造の合一などが進行するものの、クラスターの様な会合体は形成されず、擬似的 C60 単分子膜が形成される。Rf3A 単分子膜が崩壊する直前 (占有面積 1.1nm^2) の(e)では、円盤状ドメインのストライプ構造が出来ていることが明らかに見て取れる。

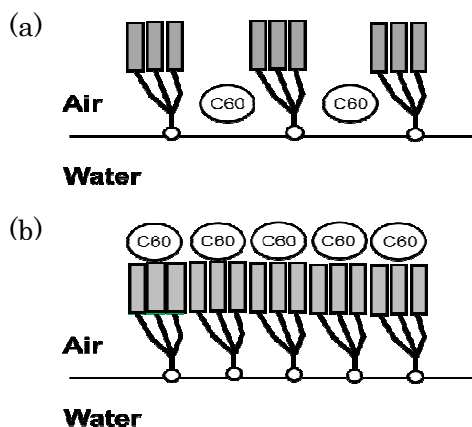


Fig. 13 Proposed film structure of a mixture of C60 and Rf3A (1:1) on water surface.

以上より、Rf3A を matrix 分子とした C60 の単分子膜形成の可能性を見出した。

4-6 今後の課題

本研究では、フラーレン分子の凹凸のない配列制御された単分子膜形成について2つのアプローチから研究を展開し、いずれのアプローチにおいてもC60の凝集性のある程度制御できる一応の成果を得た。しかし、両親媒性 aziridinofullerene 開発では完全な制御には至っておらず、 $[-(\text{CF}_2)_n-]$ を導入部スペーサーとする2鎖4親水基型 aziridinofullerene の開発が待たれる。さらに、Rf3 鎖型分子を matrix 分子とする C60 との混合単分子膜について、LS 膜を中心に基質表面に写すことを検討する。これらを基に導電膜への展開や物性評価の今後の課題とする。

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 1 件)

- ① 川瀬徳三・石田夕香・今津亜理沙・老田達生・南方聖司・窪岡亮治、両親媒性アジリジノフラーレン誘導体の合成とその膜形成挙動、材料技術、査読有、Vol. 31、No. 1、1-11 (2013).

[学会発表] (計 件)

[図書] (計 件)

[産業財産権]
○出願状況 (計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]

雑誌論文①により、平成 25 年度材料技術研究協会論文賞を受賞した。

(総説)

川瀬徳三、フラーレン単分子膜、表面、Vol. 49、No. 6、185-211 (2011).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川瀬 徳三 (KAWASE TOKUZO)
京都工芸繊維大学・工学科学研究科・教授
研究者番号：60152956

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：